

H₂回流对促进CO₂减排及甲烷化作用的影响

杜济良, 白 龙, 孙 详, 赵炳镐, 杜 颖, 田 沈

(首都师范大学生命科学学院, 北京 100048)

摘 要: 研究两相厌氧消化系统处理乙醇发酵残留物的过程中, 酸化相产生的氢气回流到甲烷相中是否促进CO₂减排及甲烷化过程, 提高清洁能源产量以及实现节能减排的目标。实验过程中回收酸化相产生的H₂共10 L, 将其回流到甲烷相后, CH₄含量提高9.7%, 同时CO₂含量降低7.1%, H₂利用率为94%, 整个回流H₂过程并未对反应系统稳定性造成影响, 一方面说明通过H₂回流可将酸化相产生的难以分离利用的中间产物转变为底物加以利用, 使其转变为CH₄气体, 提高清洁能源的产量, 另一方面可有效减少厌氧消化过程中CO₂的排放, 实现清洁能源生产过程中节能减排的目标。

关键词: 发酵残留物; 厌氧消化; 氢气回流; 甲烷化; CO₂减排

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

木质纤维素生产乙醇是解决能源匮乏的重要途径^[1], 但其残渣中含有未酶解的纤维素、半纤维素、额外添加的酶等物质^[2]。纤维乙醇生产过程中产生的发酵残渣通常被直接燃烧, 经济效益低且污染环境^[3]。近年来, 厌氧消化处理乙醇发酵残留物制取清洁能源由于经济效益高, 可获得清洁燃料CH₄, 并且能有效进行废物回收再利用而广泛应用于生产实践^[4]。

厌氧消化获得的沼气是一种清洁可再生能源, 其中CH₄含量为50%~70%, CO₂含量为30%~40%^[5]。与天然气相比CH₄含量较低而CO₂含量较高, 难以直接利用, 因此研究者在厌氧发酵过程中利用原位加氢技术有效提高沼气中CH₄含量, 降低CO₂排放^[6,7]。

两相厌氧消化中, 酸化相产生的气体主要为CO₂和H₂, 对酸化相产生气体进行利用鲜有报道, 因此本文创新性地将酸化相产生的难以分离利用的氢气, 运用疏水性聚砜中空纤维膜通入甲烷相中让其与CO₂反应, 产生清洁能源CH₄。

本研究以乙醇发酵残留物为底物进行两相厌

氧消化的同时, 收集酸化相产生的气体, 将该部分H₂通过曝气装置回流到甲烷相中, 让嗜氢产甲烷菌在产生CO₂的同时利用H₂将其转化为CH₄, 有效提高沼气中CH₄气体含量, 减少CO₂排放, 达到提高清洁能源产量, 节能减排, 有效保护环境的目的。

1 材料与方法

1.1 杂交狼尾草乙醇发酵残留物

进行厌氧消化前, 通过批式补料发酵策略进行高底物同步糖化乙醇发酵, 原料为汽爆杂交狼尾草, 底物浓度为35%。随后将发酵液经蒸馏后获得发酵残留物, 取10 mL发酵残留物, 采用烘干法测其总固体(TS)以及挥发性固体(VS)含量, 并取发酵残留物固体测定残余纤维素及半纤维素, 取上层清液测可溶性COD(SCOD)、总挥发酸(TVFA)以及pH值等参数。本研究所用乙醇发酵残留物成分分析实验结果如表1所示。

1.2 两相厌氧消化厌氧污泥

本研究所用的厌氧消化菌群来自于北京大红门污水处理厂厌氧消化污泥, 对其进行驯化培养, 提高其活性, 最后获取污泥, 对其成分进行测定, 结

收稿日期: 2017-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(31570790)

通信作者: 田 沈(1972—), 女, 博士、教授, 主要从事微生物酶和发酵工程方面的研究。cnu_tianshen@sina.com

果如表 1 所示。

表1 发酵全残留物及厌氧污泥成分(%,干物质)
Table 1 Composition and characteristics of whole stillage and anaerobic sludge(%,DM)

参数	乙醇发酵残留物	甲烷相污泥
pH 值	5.3	7.2
TS/g·kg ⁻¹	203	48
VS/g·kg ⁻¹	176	35
TS/VS(%)	86	73
SCOD/mg·L ⁻¹	170000	7500
甲酸/mg·L ⁻¹	2563	0
乙酸/mg·L ⁻¹	2094	0
丙酸/mg·L ⁻¹	523	553
丁酸/mg·L ⁻¹	0	3
TVFA/mg·L ⁻¹	5180	556
纤维素/%	13	0
半纤维素/%	7	0

1.3 氢气回流实验装置及方法

1.3.1 曝气装置

曝气装置采用疏水性聚砜中空纤维膜,滤膜技术参数:1)微孔平均孔径 0.01 μm; 2)纵向抗拉强度 > 120 MPa; 3)使用温度 4~45 ℃。

1.3.2 实验过程

实验前,先将疏水性聚砜中空纤维膜沿甲烷相反应器排布至底部,在反应器底部事先放置一个 100 目的隔板,随后将纤维膜以束状均匀的分布在板孔中。用集气袋收集酸化相的气体并储存,实验进行时,酸化相产生的气体先通过 NaOH 溶液,排除 CO₂,随后将气体通过曝气组件缓慢通入甲烷相中,并且通气过后封闭反应体系,继续内循环一段时间,气体经过多次循环通入并收集,随后进行检测。

1.4 检测方法

挥发酸含量的测定:高效液相色谱仪(安捷伦 1260)。色谱柱为 Hi-Plex H(300 mm×7.7 mm),柱温 60 ℃,安捷伦示差检测器,检测器温度 40 ℃,流动相为稀硫酸(0.005 mol/L),流速 0.6 mL/min,进样量 5 μL。

H₂ 及 CH₄ 气体含量的测定:气相色谱仪(安捷伦 7890A GC)。色谱柱为 HP-PLOT/Q (30 m×

0.53 mm×40 μm),柱温 60 ℃,检测器温度 200 ℃,N₂ 为载气,流速 4 mL/min。

碱度测定:取 20 mL 待测样品于 250 mL 三角瓶内,用 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 进行滴定,直至 pH 值为 5.0,读取硫酸的消耗量,计算碱度。总产气量采用湿式气体流量计进行测定。TS、VS、SCOD、纤维素及半纤维素测定采用标准方法 APHA 检测。
H₂ 转化率=(加入 H₂ 量-剩余 H₂ 量)/加入 H₂ 量×100%

1.5 实验装置及原理图

实验装置及原理图如图 1 所示。

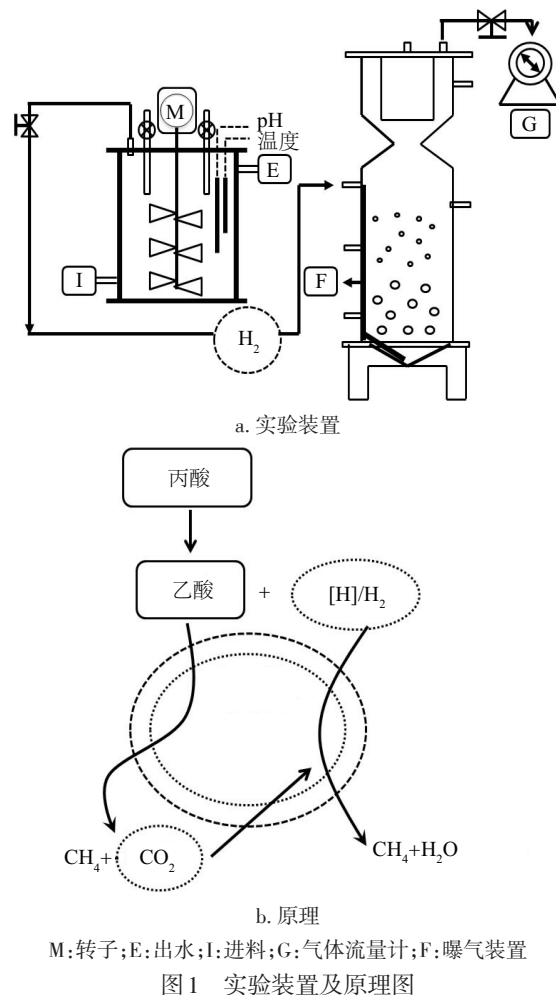


Fig. 1 Experimental facility and schematic diagram

2 结果与讨论

2.1 实验过程中气体成分变化实验结果分析

2.1.1 厌氧污泥的驯化与培养

向甲烷相通 H₂ 前,先将污泥以 OLR(有机负荷)10 g COD/(L·d)进行驯化培养。厌氧消化需要

一个逐渐稳定的过程,通入 H₂ 的实验需在反应系统各项参数稳定后再进行,防止反应系统本身参数变化较大对实验结果造成明显影响,驯化培养阶段实验结果如图 2 所示。

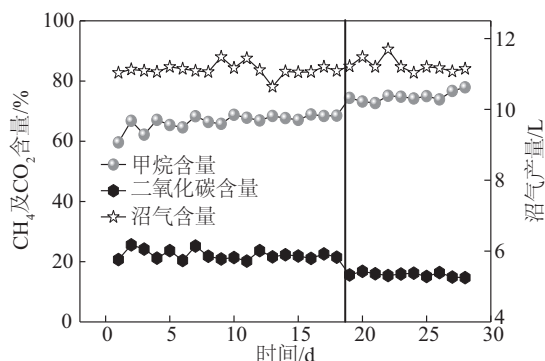


图2 厌氧消化过程中气体成分分析

Fig. 2 Result and analysis of gas composition in anaerobic digestion process

前 18 d 为培养驯化阶段,达到污泥各项参数稳定阶段时间约为 12 d(本研究所用污泥为实验室长期驯化培养,活性较高的厌氧污泥,因此在实验前期获取污泥后重新启动并达到稳定所用时间较短),在此期间,总气体含量在 11031~11440 mL 之间,其 CH₄ 含量在 59.6%~68.8% 之间,CO₂ 含量在 20.2%~25.6% 之间。随后 6 d 的稳定期内,总气体含量在 11048~11200 mL 之间,CH₄ 平均含量为 68.2%,CO₂ 平均含量为 21.8%,该数值均符合沼气中 CH₄ 及 CO₂ 含量变化范围,并且数值波动范围较小,表明反应器运转状态较好,并且已在 10 g COD/(L·d) 的有机负荷下维持稳定。

2.1.2 通 H₂ 实验阶段结果分析

在甲烷相各项实验参数稳定后,通 H₂ 前期从酸化相中获取 H₂ 量为 10 L,故在实验阶段,每天通入 H₂ 量为 500 mL,时间维持 10 d。CH₄、CO₂ 含量变化结果如图 2 所示,10 d 内,CH₄ 含量分别达 74.4%、73.2%、72.7%、75.1%、74.8%、74.2%、75.0%、73.9%、76.7% 和 77.9%。相应的 CO₂ 含量降低至 15.6%、16.8%、16.0%、15.4%、15.9%、16.2%、15.1%、16.4%、14.9% 及 14.7%。总气体含量在实验期间无明显变化,在 11032~11696 mL 范围内波动,实验结果说明,通入 H₂ 并未较大程度影响总产气量水平。

取污泥驯化培养阶段稳定期的气体含量平均值作为对照,实验结果如图 3。

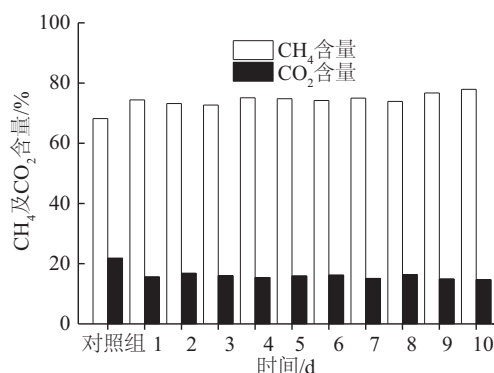


图3 沼气中 CH₄ 及 CO₂ 含量

Fig. 3 Analysis of methane and carbon dioxide content in biogas

与对照结果相比,通 H₂ 的 10 d 中,每天产生的沼气中 CH₄ 含量均有所提高,且 CO₂ 含量均有所降低。其中 CH₄ 气体含量提高最大值为 9.7%,CO₂ 含量降低最大值为 7.1%,均出现在实验的后期,说明经过一段时间的适应,氢气甲烷化效率逐渐提高,并且 CO₂ 降低幅度逐渐加大。与对照组相比,CH₄ 含量分别提高 6.2%、5.0%、4.5%、6.9%、6.6%、6%、6.8%、5.7%、8.5%、9.7%。而 CO₂ 含量分别降低 6.2%、5.0%、5.8%、6.4%、5.9%、5.6%、6.7%、5.4%、6.9%、7.1%。相对于不通入 H₂ 时,稳定气体成分值来说 CH₄ 提高最大值为 14.2%,CO₂ 含量减少最大值为 32.6%,其中 CO₂ 含量降低较明显。实验结果表明,通入 H₂ 可有效实现甲烷化反应,即提高清洁能源甲烷产量,降低温室气体 CO₂ 排放量,实现环境友好型清洁能源生产过程。

2.1.3 H₂ 转化效率结果分析

实验过程中 H₂ 转化率结果如图 4 所示,在实验进行的 10 d 内,H₂ 的转化率分别为 66.9%、65.6%、65.5%、69.4%、71.3%、83.7%、86.2%、90.7%、91.8% 和 94.7%。H₂ 转化率逐渐上升并稳定。2015 年 Burkhardt 等^[8]进行纯氢气与二氧化碳甲烷化的试验发现,H₂ 转化率几乎达 100%。同样 2015 年 Anni Alitalo 等^[9]在利用纯氢气及二氧化碳气体进行甲烷气体的制备过程中发现,H₂ 转化率也可达 100%。为了分析本研究中氢气转化效率问题,实验后期我们通入纯 H₂ 进行验证实验,以期与实验组形成对照,该部分 H₂ 转化率可达到 100%,这表明该反应系统在氢气转化方面并不存在问题,以疏水性聚砜中空纤维膜进行曝气较为理想。所以

本研究中 H_2 转化率较低可能是因为酸化相产生的 H_2 经过 NaOH 排水法去除 CO_2 后再通入甲烷相,但酸化相产生的气体中不仅含有 CO_2 和 H_2 ,同时也存在 HCl 等杂质气体,这部分气体随之通入 CH_4 中并对 H_2 转化率造成影响,因此该转化率并未达到 100%。

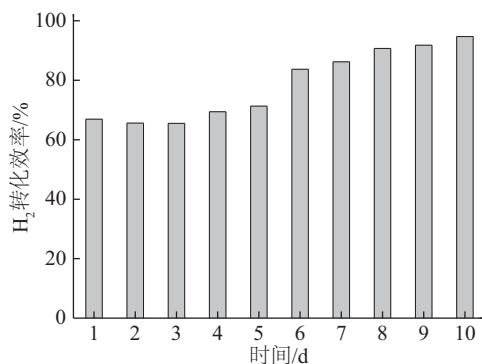


图4 氢气转化效率结果

Fig. 4 Results of hydrogen conversion rate

2.2 反应器稳定性变化结果分析

通过总挥发酸含量(TVFA)、碱度以及 pH 值等参数反映系统稳定性。驯化培养阶段, pH 值在 7.5~7.9 范围内波动,碱度及总挥发酸含量变化范围分别为 3375~4375 mg/L $CaCO_3$ 和 623~1146 mg/L ,并且各项参数随着实验的进行逐渐趋于稳定。目前,已有研究表明,挥发酸与碱度的比值处于 0.4 以下,则反应系统稳定性较高^[12],而本研究中 18 d 的驯化稳定期内所有比值均低于 0.4,最大值为 0.36,表明反应系统已处于较稳定状态。在 H_2 回流阶段, pH 值、碱度以及挥发酸的变化范围分别是 7.7~7.8、3375~3800 mg/L $CaCO_3$ 、1053~1114 mg/L 。此阶段内

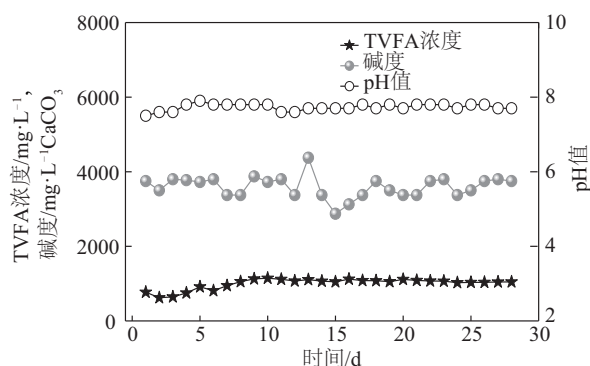


图5 两相反应系统中pH值、TVFA、以及碱度变化

Fig. 5 Results of pH, TVFA and Alkalinity in two-stage anaerobic digestion system

挥发酸与碱度的比值分别为 0.30、0.33、0.32、0.29、0.28、0.30、0.30、0.28、0.29 和 0.28。表明 H_2 回流阶段反应系统仍处于稳定状态,回流气体可促进 CH_4 气体产量提高,降低 CO_2 排放且未对反应系统稳定性造成影响。

3 结 论

以乙醇发酵残留物为底物进行两相厌氧消化的实验,将酸化相产生的 H_2 回流到甲烷相中,将难以分离利用的中间产物转变为底物,再次加以利用,研究表明该过程中 CH_4 含量提高最大值为 9.7%, CO_2 降低最大值为 7.1%,有效提高清洁能源的产量和底物利用率,同时可减少温室气体 CO_2 的排放,实现节能减排,证明将酸化相产生的 H_2 回流到甲烷相中可促进 CO_2 减排及氢气甲烷化过程。

[参考文献]

- [1] Xu Mengge, Fu Qingxu, Ye Boli. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 239—249.
- [2] 潘 奇, 陈介南, 张新民, 等. 纤维乙醇发酵残渣中酶解木质素的提取与表征[J]. *化工进展*, 2015, 34(1): 86—90.
- [2] Pan Qi, Chen Jienan, Zhang Xinmin, et al. Preparation and characterization of enzymatic hydrolyzed lignin in fiber ethanol fermentation[J]. *Progress Chemical Industry*, 2015, 34(1): 86—90.
- [3] 左广玲, 叶红勇, 李入林. 纤维乙醇发酵残渣提取酶解木质素研究[J]. *江苏农业科学*, 2013, 41(2): 232—234.
- [3] Zuo Guangling, Ye Hongyong, Li Rulin. Study on extraction and purification of lignin from ethanol fermentation residue[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2013, 41(2): 232—234.
- [4] Anjum M, Khalid A, Mahmood T, et al. Anaerobic co-digestion of catering waste with partially pretreated lignocellulosic crop residues[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 117: 56—63.
- [5] 冉 毅, 蔡 萍, 黄家鹄, 等. 国内外沼气提纯生物天然气技术研究及应用[J]. *中国沼气*, 2016, 34(5): 61—65.
- [5] Ran Yi, Cai Ping, Huang Jiahu, et al. Study and

- application of biogas purification of natural gas at home and abroad[J]. *China Biogas*, 2016, 34(5): 61—65.
- [6] 涂 睿, 黎 军, 王 萌, 等. 利用外源氢气纯化升级沼气的研究进展[J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1587—1593.
- [6] Tu Rui, Li Jun, Wang Meng, et al. Study on purification of biogas by exogenous hydrogen[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2014, 65(5): 1587—1593.
- [7] 郑 戈, 张全国. 沼气提纯生物天然气技术研究进展[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(17): 1—7.
- [7] Zheng Ge, Zhang Quanguo. Progress in biogas purification to biological natural gas [J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2013, 29(17): 1—7.
- [8] Anni A, Marko N, Erkki A. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 600—605.
- [9] Burkhardt M, Koschack T, Busch G. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-pH ase system [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 178: 330—333.

INFLUENCE OF HYDROGEN RECYCLING ON CO₂ EMISSION AND METHANATION IN TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION

Du Jiliang, Bai Long, Sun Xiang, Zhao Binghao, Du Ying, Tian Shen

(College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: The aim of this study is to research that whether the recycling of hydrogen gas, which come from the acidification pH ase, can effectively promote the CO₂ emission reduction and methanation in the process of treating the ethanol fermentation residue by the two-pH ase anaerobic digestion system, so as to realize the targets of improve the clean energy production and decrease the emission of greenhouse gases. In the experiment, the methane content was increased by 9.7% after recycling 10 L of hydrogen to the methane pH ase, which was recovered from the acidification pH ase. At the same time, the carbon dioxide content was reduced by 7.1% and the utilization ratio of hydrogen was 94%. The whole recycle hydrogen process has no impact on the system stability. This experiment indicate that the recycling of hydrogen gas can not only effectively reduce the carbon dioxide emissions in the process of anaerobic digestion, but also make the intermediates coming from acidification pH ase, which is difficult to separate and use, be utilized for improving the clean energy production.

Keywords: fermentation residue; anaerobic digestion; hydrogen recycling; methanation; CO₂ emission reduction