

玉米秸秆发酵制氢影响因素及变化规律研究

孙学习^{1,2}, 李涛¹, 计新静¹, 任保增¹, 樊耀亭¹

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中州大学化工食品学院, 河南 郑州 450044)

摘要:在批式和小试实验的基础上,以牛粪堆肥作为菌种来源,以玉米秸秆作为发酵底物,进行了5L和30L规模的产氢对比实验,对玉米秸秆厌氧发酵制氢的影响因素及变化规律进行了研究。结果表明,前期小试实验条件在放大试验产氢过程中能够取得很好的产氢效果,影响因素的变化也有类似的规律性。其中主要影响因素为温度、pH、底物浓度、底物停留时间、搅拌转速以及溶液中的微量营养元素-重金属离子等,最适宜的温度为37℃,最佳pH为5.0~5.2。

关键词:玉米秸秆;发酵制氢;影响因素;变化规律

中图分类号:TQ116.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)06-0060-03

Parameter effects and mechanism of fermentative bio-hydrogen production from cornstalks

SUN Xue-xi^{1,2}, LI Tao¹, JI Xin-jing¹, REN Bao-zeng¹, FAN Yao-ting¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Chemical and Food Engineering, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Taking cornstalks as substrate, the experiment of batch anaerobic digestion of biohydrogen production by dairy manure compost is studied in 5 L and 30L reactors. The effects and rules of fermentative hydrogen production from cornstalks are studied. The results show that it can produce more hydrogen in the scale-up experiment, and the change of factors also has the similar regularity in the effects. There are some major factors that influence it such as material concentration, hydraulic retention time, agitation speed as well as micronutrient-heavy metal ion, and so on. The most appropriate temperature is 37℃, and pH for it is 5.0-5.2.

Key words: corn stalks; fermentative hydrogen production; factors; change rules

氢气作为新型清洁可再生能源受到了极大重视。在众多制氢方法中,发酵法生物制氢技术已成为可再生能源领域的一个研究热点。近年来有不少研究者以粮食、食物废弃物或废糖蜜作为底物进行发酵制氢研究^[1-2],但采用纤维素类生物物质为底物的制氢研究仍处于实验室研究阶段^[3-5],放大研究更是少见报道。笔者在批式和小试实验结果的基础上,以牛粪堆肥作为菌种来源,以玉米秸秆作为发酵底物,进行了5L和30L规模的产氢对比实验研究,对玉米秸秆厌氧发酵制氢的影响因素及变化规律进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要实验原料和设备

牛粪堆肥,粉碎的玉米秸秆(250 μm);5L种子发酵罐,30L搅拌式反应器;GC9900气相色谱仪,微电脑6071型pH计,微波密封消解COD快速测定仪。

1.2 实验方法

牛粪堆肥经煮沸15min和强制曝气2h富集产氢菌种;玉米秸秆经机械粉碎、蒸汽爆破和稀酸水解后转入不同体积的反应器中作为发酵底物。在反应过程中用KOH(1mol/L)溶液调节pH,用温控仪调节反应温度,维持在最适宜的产氢温度。记录产气量,定时分析气相产物中氢气的浓度、液相中挥发性脂肪酸和乙醇浓度、容积负荷COD,对微生物的生长过程、反应中发酵液的pH变化及发酵过程中糖的含量的变化过程进行研究分析。

2 结果与讨论

玉米秸秆厌氧发酵为产酸发酵过程,该过程可分为水解阶段和酸化阶段。发酵产酸过程会受到水解阶段的底物浓度和水解效率、温度、pH、水力停留时间、搅拌速率以及溶液中的微量营养元素——重金属离子等因素的影响。前期实验已得到最适宜的发 酵产氢温度为37℃,最适宜的发 酵产氢pH为

收稿日期:2010-03-15

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2006CB708407;2009CB220005);国家自然科学基金(90610001;20871106);教育部郑州大学“211”工程资助项目

作者简介:孙学习(1978-),男,博士生;任保增(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事化工热力学与生物质可再生能源方面的研究工作,通讯联系人,renbz@zzu.edu.cn。

5.0~5.2,此时产氢效果最好,此2项本实验不再重复研究。

2.1 底物浓度对发酵产氢的影响

分别考察5 L反应器和30 L反应器在不同的底物浓度对产氢潜力的影响,如图1所示。2个反应器的产氢能力都是随着底物浓度增加先升高后降低,30 L反应器的最高产氢能力远高于5 L反应器。30 L反应器反应的最适宜底物质量浓度为15 g/L,高于5 L反应器的10 g/L。这说明反应器放大后,反应器对底物负荷的承受能力明显增强,产氢能力得到了加强。

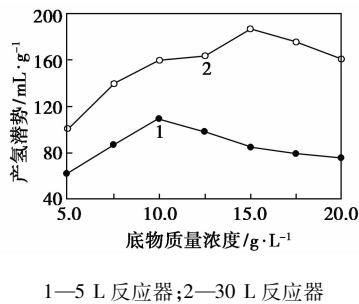


图1 底物浓度对产氢潜力的影响

2.2 物料停留时间对发酵产氢的影响

分别考察了5 L和30 L反应器物料停留时间对有机负荷的影响,结果如图2所示。5 L和30 L反应器中有机负荷随玉米秸秆停留时间的变化有着相似的规律,但30 L反应器中对有机负荷的承受能力明显高于5 L反应器。实验目前是采取半连续进料方式,底物的停留时间取12 h,得到较好的产氢效果。

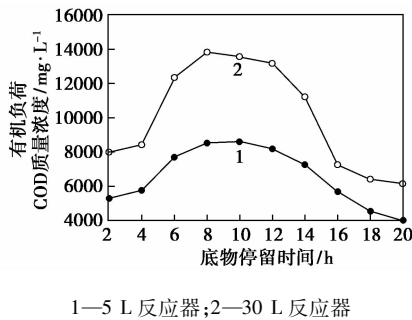


图2 有机负荷 COD 随发酵时间的变化

2.3 搅拌速率对发酵产氢的影响

5 L和30 L反应器中搅拌器转速对反应器产氢能力的影响如图3所示。对于5 L反应器,在搅拌转速为120 r/min时,累积产氢量最高为5.51 L。对于30 L反应器,在转速为100 r/min时,累积产氢量最高。由此可知,反应器中的搅拌转速会直接影响到产氢效果,搅拌转速太低或太高都不利于产氢

效率的提高。30 L反应器的最适搅拌速率100 r/min,小于5 L反应器的120 r/min,这是由于30 L反应器的半径大于5 L反应器,搅拌速率与半径成反比关系。在最适搅拌速率下,30 L反应器的累积产氢量是5 L反应器的11倍,说明反应器经放大后,产氢性能要优于小型反应器。可能是由于大反应器中底物混合更充分,与细菌细胞接触机会更多,对底物的利用更加充分的原因。

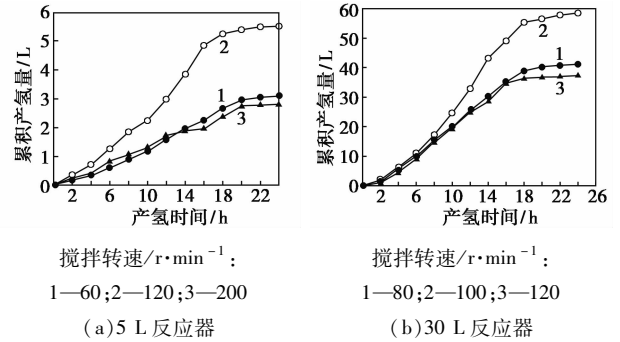


图3 反应器搅拌转速对累积产氢量的影响

2.4 金属离子对发酵产氢的影响

目前对厌氧发酵生物制氢的影响规律多集中在温度^[6]、pH^[7]、水力停留时间(HRT)、搅拌速率、有机负荷(COD)、底物种类和浓度上^[8-9],较少金属离子对系统产氢性能的影响研究^[10]。笔者则考察了Fe²⁺和Mg²⁺等对秸秆产氢能力的影响,以期提高产氢能力,最大限度地降低生物制氢的成本。

采用向发酵液中投加不同浓度的Fe²⁺,在5 L和30 L反应器中进行发酵产氢实验,考察其对玉米秸秆发酵产氢潜力、产气速率的影响(其他控制条件为前期得出的最适宜条件),结果如图4所示。增加发酵液中Fe²⁺质量浓度,玉米秸秆的产氢潜力和最大产氢速率均上升;当发酵液中Fe²⁺质量浓度为200 mg/L时,均达到最大值。继续增加Fe²⁺质量浓度至300 mg/L,产氢潜力和最大产氢速率反而有所下降,由此得出发酵液中的最适宜Fe²⁺质量浓度为200 mg/L。

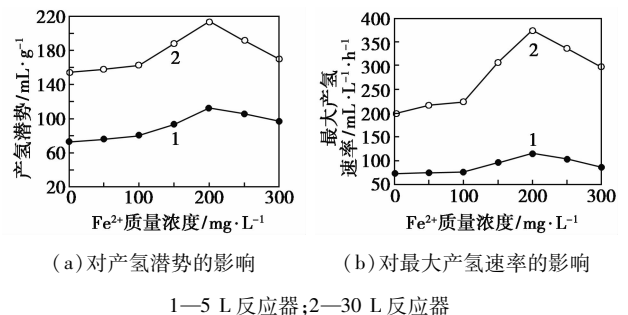


图4 Fe²⁺浓度对产氢潜力和最大产氢速率的影响

投加不同浓度的 Mg^{2+} 进行发酵产氢的实验结果如图5所示, Fe^{2+} 质量浓度固定为 200 mg/L, 其他控制条件为最适条件。随着发酵液中的 Mg^{2+} 浓度增加, 玉米秸秆的产氢潜势和最大产氢速率均上升, 在 Mg^{2+} 质量浓度为 10 mg/L 时, 玉米秸秆的产氢潜势和最大产氢速率均达到最大值; 但 Mg^{2+} 质量浓度大于 10 mg/L 后, 则发酵产氢效率出现下降的趋势, 这说明发酵液对 Mg^{2+} 浓度的承受力较小。 Mg^{2+} 对秸秆的发酵产氢能力的提高没有增加 Fe^{2+} 浓度时效果明显, 这可能是 Mg^{2+} 在产氢代谢中并不起直接作用的结果, 最适宜的 Mg^{2+} 质量浓度为 10 mg/L。

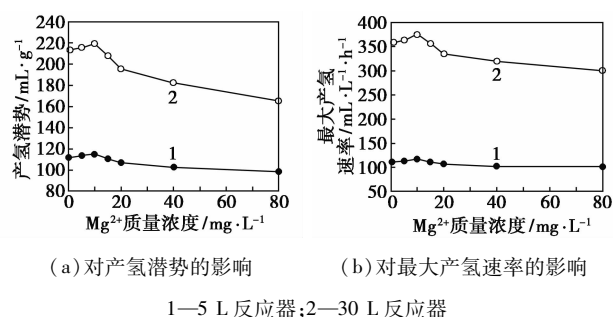


图5 Mg^{2+} 浓度对产氢潜势和最大产氢速率的影响

2.5 发酵产氢过程动力学模型

采用修正的 Gompertz 方程式^[11]对实验数据进行拟合, 得到2个不同规模反应器产氢潜势(P_m)、最大比产氢速率(R_m)、产氢延迟时间(λ)的值, 结果如表1所示。相关系数5 L反应器 R^2 为0.9983, 30 L反应器 R^2 为0.9997, 实验数据与曲线吻合很好, 表明修正的 Gompertz 方程式适用于此过程。30 L反应器最大产氢潜势是5 L反应器的1.70倍, 30 L反应器最大比产氢速率是5 L反应器的2.98倍, 30 L反应器的产氢延迟时间为9.13 h, 比5 L反应器的11.88 h要短, 这表明反应器经放大后, 发酵产氢性能得到了很好的改善。

表1 累积产氢动力学模型参数

反应器容积	$P_m/mL \cdot g^{-1}$	$R_m/mL \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$	λ/h	R^2
5 L	118.22	126.90	11.88	0.9983
30 L	201.13	378.00	9.13	0.9997

3 结论

以玉米秸秆为发酵底物, 进行了5 L和30 L规

模的产氢对比实验, 对玉米秸秆厌氧发酵制氢的影响因素及变化规律进行了研究。在前期研究结果条件下(发酵)产氢温度为 $37^\circ C$, 最适宜发酵产氢 pH 为 5.0 ~ 5.2, 最适宜的底物停留时间为 12 h; 5 L 和 30 L 反应器中最适宜底物质量浓度分别为 10 g/L 和 15 g/L, 最适宜的搅拌转速分别为 120 r/min 和 100 r/min; 30 L 反应器累积产氢量是 5 L 反应器的 11 倍。实验还发现 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 对发酵产氢效果有一定的影响, 最适宜的 Fe^{2+} 质量浓度为 200 mg/L, 最适宜的 Mg^{2+} 质量浓度为 10 mg/L。30 L 放大实验产氢效果和稳定性更好, 影响因素的变化与 5 L 反应器有类似的规律性。

参考文献

- [1] Kim S-H, Han S-K, Shin H-S. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic codigestion of food waste and sewage sludge[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 1607 - 1616.
- [2] 张淑芳, 潘春梅, 樊耀亭, 等. 玉米芯发酵法生物制氢[J]. 生物工程学报, 2008, 24(6): 1085 - 1090.
- [3] 张雪松, 朱建良. 影响纤维素物质厌氧发酵产氢因素的研究[J]. 生物技术通报, 2005(2): 47 - 50.
- [4] 李燕红, 林钰, 杏艳, 等. 农作物秸秆废弃物厌氧发酵生物制氢的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 8 - 9.
- [5] Lee Kuo-Shing, Lin Ping-Jei, Chang Jo-Shu. Temperature effects on bio-hydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006(31): 465 - 472.
- [6] Lin CY, Wu C C, Hung C H. Temperature effects on fermentative hydrogen production from xylose using mixed anaerobic cultures[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33: 43 - 50.
- [7] Lin C Y, Cheng C H. Fermentative hydrogen production from xylose using anaerobic mixed microflora[J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(7): 832 - 840.
- [8] Vijayaraghavan K, Desa A, Marylynn S. Biohydrogen generation from beer brewery wastewater[J]. Am Soc Brew Chem, 2007, 65(2): 110 - 115.
- [9] Wang J L, Wan W. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing cultures from digested sludge[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33: 2934 - 2941.
- [10] Wang J L, Wan W. Effect of Fe^{2+} concentrations on fermentative hydrogen production by mixed cultures[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33: 1215 - 1220.
- [11] Lay J J, Li Y Y, Noike T. The influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion[J]. Water Res, 1997, 31(6): 1518 - 1524. ■