

文章编号:1671-6833(2014)03-0014-04

玉米秸秆厌氧发酵产氢动力学模型的建立及数理验证

孙学习^{1,2}, 凡广生², 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: 采用从牛粪堆肥中获取的 *Clostridium* sp. Fanp2 菌种作为产氢菌源, 考察了联合预处理的玉米秸秆在序批式小型反应器及放大的 5 L、30 L 反应器的产氢能力, 研究了玉米秸秆发酵序批式小型反应器和 5 L、30 L 放大反应器的产氢动力学, 采用修正的 Gompertz 方程拟合产氢动力学实验数据, 建立了各个反应器玉米秸秆发酵产氢动力学模型, 确定了产氢动力学参数, 并进行数理验证, 关联度 R^2 均大于 0.99, 动力学方程显著可靠。

关键词: 玉米秸秆; 厌氧发酵产氢; 动力学模型; 数理验证

中图分类号: TQ116.2; S216.2 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.004

0 引言

近年来氢气作为新型可再生能源受到了广泛关注。众多的制氢方法中, 厌氧发酵生物制氢技术以其可以有效利用生物质原料、减少农业废弃物对环境的污染等特点, 已成为可再生能源领域的一个研究热点^[1-3]。底物种类及其浓度、反应器类型等是研究的主要内容, 尤其是底物浓度和反应器类型得到广泛研究^[4-7]。细菌发酵产氢的能力随着底物浓度的增加而增加, 但是过高浓度的底物不利于混合产氢的进行。利用产氢动力学可以更好地表述产氢过程与底物浓度之间的关系, 已经有一些研究报道了利用动力学模型来研究底物浓度对产氢速率的影响, 但主要集中在简单底物的研究, 如底物为蔗糖和葡萄糖等^[8-11], 研究复杂纤维素类底物产氢动力学的还鲜见报道。课题组研究了玉米秸秆发酵序批式小型反应器和 5 L、30 L 放大反应器的产氢动力学, 并采用修正的 Gompertz 方程拟合产氢动力学实验数据, 建立了各个反应器玉米秸秆发酵产氢动力学模型, 确定了产氢动力学参数。

1 实验装置与方法

1.1 实验原料及装置

原料: 采自郑州西郊的牛粪堆肥, 玉米秸秆来

自郑州郊区农田, 粉碎后粒度为 250 μm 左右。装置: 序批式反应器 250 mL, 5 L 种子发酵罐, 30 L 搅拌式反应器, 湿式气体流量计(额定流量 0.2 m^3/h , 误差 $\pm 1\%$), 植物粉碎机, 气相色谱仪(GC9900), 恒温气浴摇床, 微电脑 6071 型 pH 计, 真空干燥箱。

1.2 实验方法

牛粪堆肥经过煮沸 15 min 和强制曝气 2 h 富集产氢菌种, 玉米秸秆经过机械粉碎、蒸汽爆破和稀酸水解后同时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 溶液(1 mol/L)调节 pH 值, 用温控仪维持恒定温度; 记录产气量, 定时分析气相产物中氢气的浓度。

2 产氢动力学结果分析

2.1 累积产氢量结果分析

在 250 mL 小型反应器中进行玉米秸秆厌氧发酵制氢产氢动力学实验研究, 底物浓度取 15 g/L; 所得不同培养时间 t 时的累积产氢量 H 及比产氢率见图 1。在 5 L 和 30 L 反应器中进行玉米秸秆发酵产氢动力学放大实验, 所得不同培养时间 t 时的累积产氢量 H 及比产氢率见图 2 和图 3。

由图 2 和图 3 可以看出, 放大反应器和序批式玉米秸秆发酵产氢动力学实验结果类似, 随培养时间的延长, 比累积产氢量 H 起初增加缓慢,

收稿日期: 2013-10-07; 修订日期: 2013-12-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB220005); 国家自然科学基金资助项目(90610001; 20871106)

作者简介: 孙学习(1978-), 男, 河南扶沟人, 中州大学讲师, 博士, 主要从事生物质能源等方面的研究。

通信作者: 任保增(1962-), 男, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, E-mail: renbz@zzu.edu.cn.

但很快进入快速增加区,到一定培养时间后, H 增速变缓,直至不再增加.变化趋势与细菌的生产变化曲线类似.

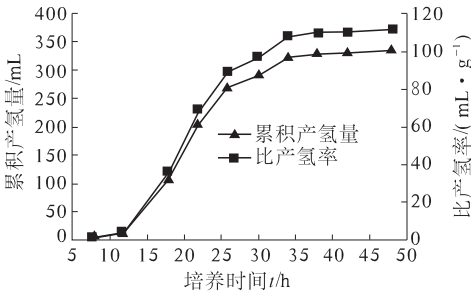


图 1 玉米秸秆在序批式反应器中培养时间与产氢之间的关系

Fig. 1 The relationship between the incubation time and hydrogen production of corn straw in the small reactor

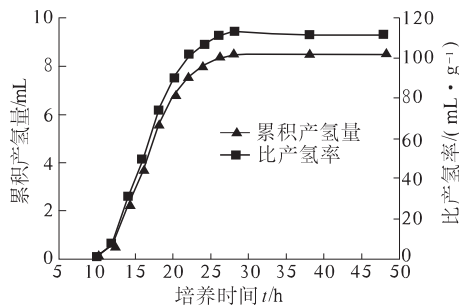


图 2 玉米秸秆在 5 L 反应器中培养时间与产氢之间的关系

Fig. 2 The relationship between the incubation time and hydrogen production of corn straw in the 5 L reactor

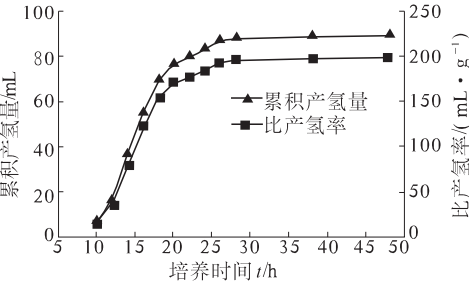


图 3 玉米秸秆在 30 L 反应器中培养时间与产氢之间的关系

Fig. 3 The relationship between the incubation time and hydrogen production of corn straw in the 30 L reactor

2.2 玉米秸秆发酵产氢动力学模型的建立

2.2.1 产氢动力学曲线的模拟

按修正的 Gompertz 方程用 Origin 中的非线性拟合对所得数据进行分析处理,动力学实验数据采用最小二乘法拟合法中的 Levenberg-Mar-

quardt 算法,目标函数为 F 最小:

$$F = \sum_{i=1}^N (H_{ci} - H_i)^2. \tag{1}$$

式中: N 为实验数据点数; H_{ci} 和 H_i 分别为方程计算值和实验值.

拟合所得 250 mL 反应器的相关系数 R^2 以及产氢延迟时间 λ 、产氢潜势 P_m 和最大比产氢速率 R_m 等动力学参数见表 1,方程模拟曲线与实验值的比较见图 4. 参照序批式玉米秸秆发酵产氢动力学实验数据处理方法,对所得 5 L 和 10 L 反应器放大实验动力学数据进行处理,拟合所得相关系数 R^2 以及产氢延迟时间 λ 、产氢潜势 P_m 和最大比产氢速率 R_m 等动力学参数见表 1,方程模拟曲线与实验值的比较分别见图 5 和图 6.

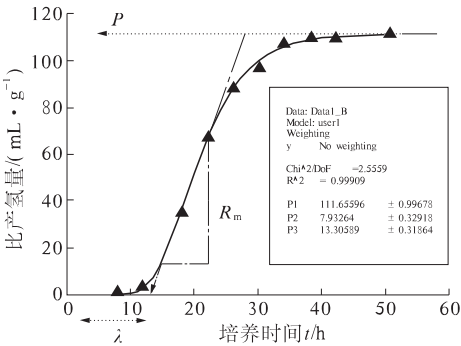


图 4 玉米秸秆序批式厌氧发酵产氢动力学曲线

Fig. 4 The typical curve of cumulative production of hydrogen

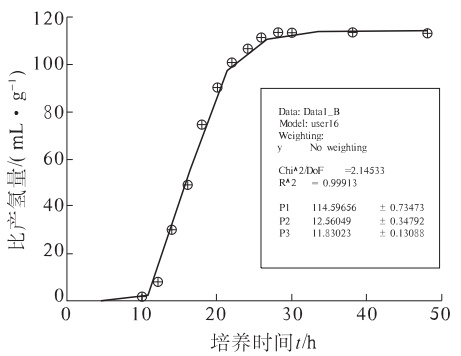


图 5 5 L 反应器累积产氢动力学模拟曲线

Fig. 5 The typical cumulative hydrogen production curve of the 5 L reactor fitted by the Modified Gompertz equation

根据数据拟合得到 2 个放大反应器的产氢延迟时间 (λ)、最大比产氢速率 (R_m)、产氢潜势 (P_m) 等参数的数值,与序批式实验的模拟值比较如表 1 所示. 5 L 反应器的相关系数 R^2 为 0.999 1, 30 L 反应器的相关系数 R^2 为 0.998 8, 表明修正的 Gompezt 方程不仅适合小型序批式实验的

产氢过程,也适合于放大的产氢过程. 30 L 反应器最大产氢潜势是 5 L 反应器的 1.72 倍,最大比产氢速率是 5 L 反应器的 1.72 倍,产氢延迟时间比 5 L 反应器的缩短了 11.83 h,实验表明反应器经放大后,发酵产氢性能得到了明显的改善.

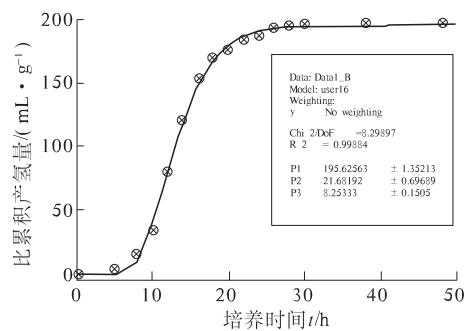


图 6 30 L 反应器累积产氢动力学模型曲线

Fig.6 The typical cumulative hydrogen production curve of the 30 L reactor fitted by the modified gompertz equation

表 1 累积产氢动力学模型参数

Tab.1 The accumulation kinetics of hydrogen production model parameters				
反应器容量	$P_m/$ (mL · g ⁻¹)	$R_m/$ (mL · g ⁻¹ · h ⁻¹)	λ/h	R^2
250 mL	111.65	7.93	13.31	0.999 1
5 L	114.59	12.56	11.83	0.999 1
30 L	196.63	21.68	8.25	0.998 8

2.2.2 产氢动力学模型的建立

根据动力学曲线模拟图 4 显示,序批式玉米秸秆厌氧发酵制氢产氢动力学实验数据可根据修正的 Gompertz 方程表征,通过拟合数据进行模型的建立,其动力学模型 A 为

$$\ln(\frac{H}{111.65}) = -\exp[0.193\ 1(13.31 - t) + 1]. \quad (2)$$

根据图 5 和图 6 所示,产氢动力曲线拟合度较高,故 5 L 和 30 L 反应器中所得玉米秸秆发酵产氢动力学实验数据同样可用修正的 Gompertz 方程表征,其动力学模型分别为 B 和 C.

5 L 反应器的玉米秸秆产氢动力学模型 B:

$$\ln(\frac{H}{114.59}) = -\exp[0.297\ 9(11.83 - t) + 1]. \quad (3)$$

30 L 反应器的玉米秸秆产氢动力学模型 C:

$$\ln(\frac{H}{196.63}) = -\exp[0.299\ 7(8.25 - t) + 1]. \quad (4)$$

2.3 数理统计分析

利用数理统计的方法对所建立的产氢模型进行检验,表 2 列出了不同反应器的模型计算值 H_{ci}

与实验值 H_i 比较的 F 检验及相关系数 R^2 , F 值按下式^[12-15]计算.

$$F = \frac{(\sum_{i=1}^n H_i^2 - \sum_{i=1}^n (H_{ci} - H_i)^2)/m}{\sum_{i=1}^n \frac{(H_{ci} - H_i)^2}{n - m}} \sim F_{1-\alpha}(m, n - m). \quad (5)$$

表 2 玉米秸秆产氢动力学模型的统计检验
Tab.2 The statistical test kinetics of hydrogen production by corn straw model

模型	n	m	$n - m$	R^2	F	$10F_{0.05}$
A	10	5	5	0.999 1	3 997	23.3
B	14	5	9	0.999 1	7 776	28.2
C	16	5	11	0.998 8	7 349	31.4

根据传统动力学研究认为,当相关系数 R^2 大于 0.9 时,动力学回归方程是可靠的. $F > 10F_{\alpha}$ 时,所得动力学方程是高度显著的. 从表 2 可以看出, $R^2 > 0.9$, $F > 10F_{\alpha}$, 说明动力学方程是可靠的,具有高度显著性.

3 结论

由序批式玉米秸秆发酵产氢动力学实验和 5 L、30 L 反应器中玉米秸秆发酵产氢动力学放大实验获得一系列培养时间下的比累积产氢量数据,用修正的 Gompertz 方程拟合产氢动力学实验数据,建立了序批式玉米秸秆发酵产氢动力学模型和 5 L、30 L 反应器玉米秸秆发酵产氢动力学模型,确立了产氢动力学参数. 经过数理统计分析论证相关系数 R^2 大于 0.99,动力学回归方程是可靠的,并且从 F 检验结果来看,动力学方程高度显著.

参考文献:

[1] 任云利,汪同嘉,王键吉. 葡萄糖和木糖共发酵的产氢特性[J]. 化工学报,2011,62(9):2629-2634.
[2] 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.
[3] 张砺彦,傅木星,苏渊洲,等. 木糖厌氧发酵产氢特性研究[J]. 能源工程,2012(15):15-17.
[4] 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.
[5] 潘晶,于龙,王楠. 酸碱预处理对稻草秸秆发酵产氢的影响[J]. 沈阳师范大学学报:自然科学版,2012,30(2):278-281.

- [6] 梁晶. 畜禽粪便资源化利用技术和厌氧发酵法生物制氢[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(3): 52–55.
- [7] 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.
- [8] 万伟, 王建龙. Fe^{2+} 浓度对生物产氢动力学的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2633–2636.
- [9] 王永忠, 廖强, 朱恂, 等. 底物初始浓度对光合细菌产氢动力学特性的影响[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 125–129.
- [10] 马跃良. 厌氧生物处理抑制动力学及其应用[J]. 山西建筑, 2007, 33(29): 192–193.
- [11] 张坤, 任南琪, 曹广丽, 等. 高温(70℃)玉米秸秆水解液产氢行为及群落结构[J]. 环境保护科学, 2011, 37(6): 120–124.
- [12] BARTON A F M. CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters [M]. 2nd ed. Florida: CRC Press, 1991: 422–429.
- [13] 李振花, 何翠英, 尹东学, 等. CO 催化偶联制草酸二乙酯催化剂的宏观反应动力学[J]. 化工学报, 2005, 56(12): 2315–2319.
- [14] LAAN VAN DER G P, BEENAEKERS A A C M. Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reaction over a precipitated iron catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193(1/2): 39–53.
- [15] 张卿, 李涛, 郑起, 等. FBD 变换催化剂反应动力学 I: 本征动力学研究[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(3): 217–220.

Study on Kinetics Model of Hydrogen Production with Corn Straw by Anaerobic Fermentation

SUN Xue-xi^{1,2}, FAN Guang-sheng², REN Bao-zeng¹, FAN Yao-ting¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemistry and Food Engineering, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: In this study, *Clostridium* sp. Fanp2, as bio-hydrogen production bacterial source, was achieved from cow dung compost. The capability of hydrogen production was investigated in small batch reactors, 5 L and 30 L reactors from pretreatment corn straw. Then, the kinetics of hydrogen production from corn straw was studied about small batch fermentation reactor and 5 L, 30 L reactors. The experimental data of kinetics of hydrogen production was in agreement with the modified Gompertz equation, then the kinetics model of corn straw's hydrogen production in the batch reactor and 5 L, 30 L reactors were established and the kinetics of hydrogen production parameters was determined. And the kinetics model were analyzed with mathematical statistics method. The calculation results show that the association degree greater than 0.99, respectively. So the kinetic equation was reliable.

Key words: corn straw; fermentative hydrogen production; kinetics model; mathematical verification