

环流型光生物反应器光合产氢运行条件的研究

张军合^{1,2}, 张全国¹, 尤希凤¹, 刘振波¹

(1.河南农业大学农业部可再生能源重点开放实验室, 河南 郑州 450002; 2.河南科技学院, 河南 新乡 453003)

摘要:采用环流型光生物反应器,利用光合细菌产氢优势菌群,以猪粪污水为产氢基质,从污水基质浓度、温度、光照度、pH 值、氧化还原电位等方面探讨了环流型光生物反应器光合产氢稳定运行的工程控制参数。研究表明,产氢量随基质浓度的升高而增大,考虑到工业化应用,其基质浓度一般为 5 000 mg·L⁻¹;温度对产氢量有显著影响,其最适运行条件为 (30±1)℃;光照强度高于 1 000 lx 时比低于 1 000 lx 时的产氢量显著提高,光照强度为 1 600 lx 时产氢量达到最大;反应器运行时适宜产氢的 pH 值在 6.5~7.5 之间,当 pH 值为 7.0 时产氢量最大;该反应器稳定运行时其氧化还原电位始终稳定在 Eh=-250 mV。

关键词:环流型反应器; 猪粪污水; 光合产氢; 运行条件

中图分类号:TQ920.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1217-04

Operation Parameters of Photosynthetic Hydrogen Production by Loop Photo-bioreactor

ZHANG Jun-he^{1,2}, ZHANG Quan-guo¹, YOU Xi-feng¹, LIU Zhen-bo¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy of the Agricultural Ministry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2.Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: High effective Photosynthetic bacteria of hydrogen production has been enriched and isolated in our lab, using the dominant bacteria group and pig dejecta as substrate, the operation parameters of photosynthetic hydrogen production by loop photo-bioreactor were determined. The results were as follows: the amount of H₂ production was directly proportional to the concentration of substrate, with a view to the industrial application, the usual point was 5 000 mg·L⁻¹; the effect of temperature was notable with the best operation being (30±1)℃; as to the light intensity, the level of more than 1 000 lx, the amount of H₂ production increased significantly faster than that of below 1 000 lx, and reached the peak at the point of 1 600 lx; the proper range of pH value for the H₂ production was 6.5~7.5, and pH 7.0 was the best. During the process of hydrogen production, the oxidation-reduction potential maintained -250 mV.

Keywords: loop reactor; pig dejecta wastewater; photosynthetic hydrogen production; operation parameter

生物制氢技术作为一种符合可持续发展战略的课题,已在世界上引起广泛的重视^[1]。迄今为止,已有的生物制氢方法有发酵细菌产氢^[2,3]、蓝细菌和绿藻产氢^[3-5]、古细菌类群产氢^[5-7]、酶法产氢^[8]、生物质气化制氢^[4]、光合细菌产氢^[9]等多种。光合细菌(简称 PSB,

Photosynthetic Bacteria) 产氢能将产氢与光能利用及有机物的去除有机地耦合在一起,因而相关研究也较多^[9,10],也是具有潜在应用前景的一种方法^[5]。在诸多已有的 PSB 产 H₂ 试验中,大部分是以各种工业有机废水作为 PSB 处理的底物,而以畜禽粪便作为底物的研究未见有任何报道。而畜禽粪便中含有大量的氮、磷等有机物质,可提供 PSB 生长所需的营养物质,如将其作为制氢原料,既得到清洁能源氢气,又实现了废弃物的资源化。目前,光合细菌产氢大都在实验室进行,因此,研制光合细菌利用畜禽粪便产氢的

收稿日期:2005-07-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2004AA515010);
国家自然科学基金资助项目(50476087)

作者简介:张军合(1972—),男,讲师,博士生,从事农业生物环境与可
再生能源方面的研究。

联系人:张全国 E-mail: zqguo@public2.zz.ha.cn

新型光合生物反应器并研究其操作运行参数,实现其高效、稳定产氢是光合生物制氢技术尽快达到工业化生产的关键。

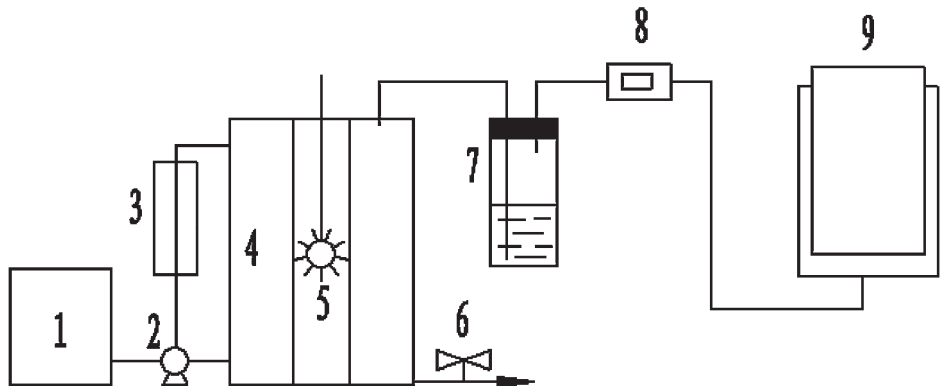
为了深入分析光合生物制氢反应器的运行特性,本文采用具有较高表面积和体积比的环流型光生物反应器,以猪粪污水为底物,利用自己筛选出来的光合细菌产氢优势菌群,探讨了环流型光生物反应器的

工程运行参数,旨在为生物制氢技术工程应用提供可靠的技术参数。

1 材料及方法

1.1 试验装置

采用自制的环流型光生物反应试验装置,有效容积为 7 L,如图 1 所示。



1 料槽 2 循环泵 3 换热器 4 光反应器 5 光源
6 排料阀 7 净化装置 8 流量计 9 带刻度的储氢装置

图 1 环流型光生物反应器系统

Figure 1 System of loop photo-bioreactor

采用循环泵对反应器内物料进行搅拌,通过控制循环泵的流量来控制搅拌程度,光源采用白炽灯,产生气体用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液净化,去除 CO₂,用排水集气法收集氢气,温度通过在循环管路上串联 1 个换热器来控制。

1.2 产氢基质与接种菌种

产氢基质利用猪粪污水,本试验所用的猪粪均取自郑州东郊的新大牧业种猪厂的新鲜猪粪,用自来水按不同比例稀释至所需的浓度(以 TCOD 表示,Total Chemical Oxygen Demand),将猪粪污水搅拌均匀,用 40 目筛子过滤,除去不溶物,加入 0.1% 的葡萄糖做产氢引物,其理化性质见表 1。

表 1 试验中所用猪粪的理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of pig dejecta used in the experiment

理化指标	水分/%	COD/mg·g ⁻¹	总氮/mg·g ⁻¹	总磷/mg·g ⁻¹	料液 pH 值
湿猪粪	79	178.6	8.4	2.9	7.0~8.0

产氢菌种利用不同季节和不同地点广泛取样筛选出的光合细菌优势菌群。

1.3 分析方法和检测

氢气含量的测定采用 GC-14B 型气相色谱仪,氮气作载气,标准气采用 99.999% 的高纯氢气,色谱柱填料为 5A 分子筛。

光照强度的测定用 TES-1332 数位式照度计测定。

采用 PHS-25 型酸度计测量 pH 值和氧化还原电位(ORP)。

2 结果与分析

2.1 不同基质浓度产氢能力比较

本试验中猪粪污水是湿猪粪与自来水以一定比例配制而成,采用不同的混合比例,可得不同的污水浓度。因猪场在处理猪粪污水时从二级沉淀池出来的污水浓度在 5 000 mg·L⁻¹ 左右,因此本试验采用了 5 000、4 000、3 000、2 000 mg·L⁻¹ 4 种浓度的污水做为产氢基质,其它条件分别为温度 30℃,光照强度为

1 600 lx ,pH 值为 7.0,试验结果如图 2 所示。结果表明,污水浓度为 5 000 mg·L⁻¹ 时产氢总量高于其他 3 种浓度时的产氢总量,说明污水浓度越低,能够满足细菌生长和代谢的有机物含量越少,产氢能力就相对较低。考虑到今后猪粪污水光合细菌制氢技术的工业化发展,直接以 5 000 mg·L⁻¹ 作为环流型光生物反应器进行光合产氢的基质浓度。

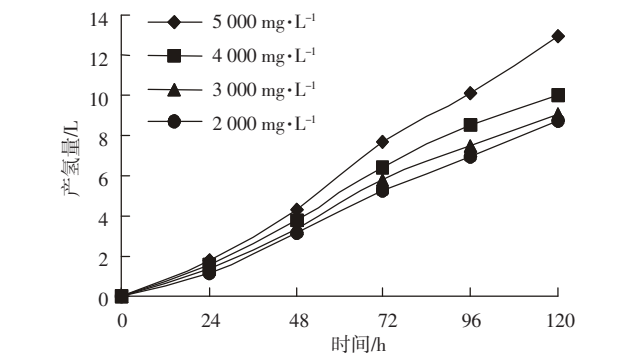


图 2 不同基质浓度下系统产氢能力比较

Figure 2 Comparisons on hydrogen production ability under different substrate concentrations

2.2 不同温度下产氢能力的比较

温度是影响有机体生长和代谢的重要因素,不同的微生物菌群其最适生长和代谢的温度范围不同,本试验以 TCOD 为 5 000 mg·L⁻¹ 的猪粪污水为产氢基质,调 pH 值为 7.0,接种物为培养 60 h 的菌液,接种量为 10%,调节光强度为 1 600 lx,分别在 15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃ 下进行产氢试验,记录不同温度下,不同时间所产氢气的体积,试验结果如图 3 所示。结果表明,在 15℃ 的产氢量显著低于 30℃ 时的产氢量,25℃ 和 35℃ 时的产氢量相差不大,但都略低于 30℃ 时的产氢量,40℃ 时的光照产氢量亦较 30℃ 时的

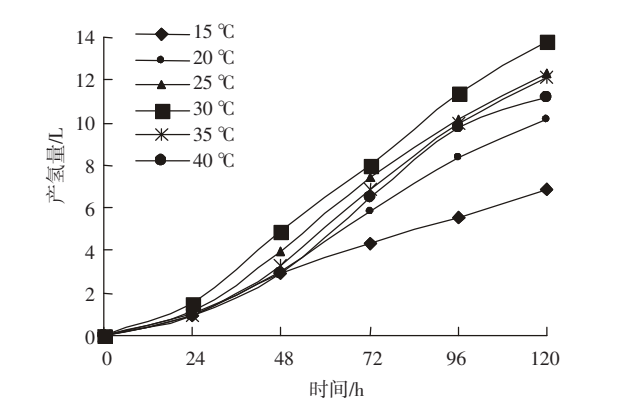


图 3 不同温度下系统产氢能力的比较

Figure 3 Comparisons on hydrogen production ability under different temperatures

产氢量低。因此,在以环流型光生物反应器进行产氢时,温度控制在(30±1)℃为宜。

2.3 不同光照强度下产氢能力的比较

光照强度和光照时间影响着光合细菌所捕获的光能量与形成的 ATP 及质子梯度。本试验中光源为白炽灯,分别于 300、600、900、1 200、1 600 和 2 000 lx 的光强下进行试验,其他条件分别为基质浓度 5 000 mg·L⁻¹、温度 30℃、原料初始 pH 值 7.0、接种物为培养 60 h 的菌液,试验结果如图 4 所示。由图 4 可见,产氢活性随着光照强度的增大而增大,在高于 1 000 lx 光强下比在低于 1 000 lx 下产氢活性显著提高。在 1 600 lx 光强下产氢量达到最大,而在 1 200、1 600 和 2 000 lx 下产氢量差别相对来说比较小,说明光照强度增加到一定程度后对细菌产氢活性的影响将会逐渐减小,对产氢量和产氢速率的提高无明显作用,这就是光饱和现象。因此,在 1 200~1 600 lx 下进行产氢比较适宜。光合细菌产氢对光照强度的依赖性说明直接从光源中吸收能量在光合细菌内部的氧化还原过程或电子传递过程中发挥了重要作用。

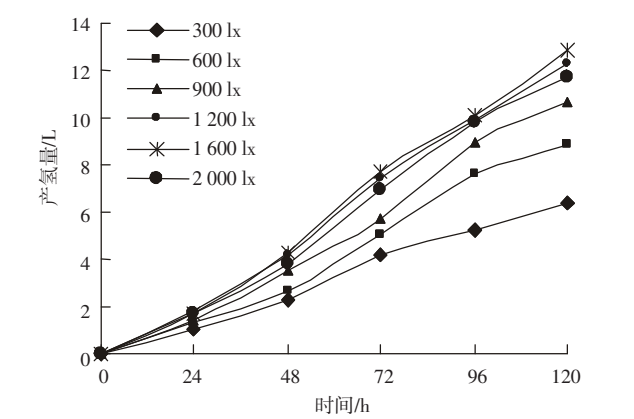


图 4 不同光照强度下系统产氢能力的比较

Figure 4 Comparisons on hydrogen production ability under different illumination intensities

2.4 不同 pH 值条件下产氢能力的比较

用 1.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液调整原料 pH 值,使其分别为 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5,其他条件分别为基质浓度 5 000 mg·L⁻¹、温度 30℃、光照度 1 600 lx、接种物为培养 60 h 的菌液,记录不同 pH 值下、不同时间所产的氢气体积,试验结果如图 5 所示。可以看出,在所采用的几种 pH 值条件下都能光合产氢,但微酸性条件下比偏碱性时产氢量略高,适宜产氢的 pH 值在 6.5~7.5 之间,当 pH 值为 7.0 时产氢量达到最大,因此产氢过程中 pH 值应控制在 7.0 为宜。

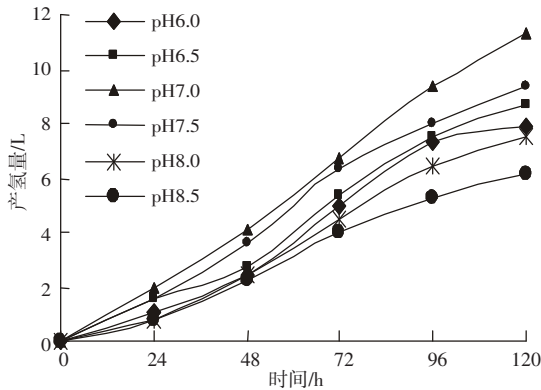


图 5 不同 pH 值下系统产氢能力比较

Figure 5 Comparisons on hydrogen production ability under different pH values

2.5 氧化还原电位

生物环境中氧化还原电位受多方面因素的影响。首先,氧化还原电位受氧分压的影响,其次微生物对有机物的氧化及代谢所产生的还原性物质,也会使环境中的 Eh 值降低。此外,环境中的 pH 值也能影响氧化还原电位,本试验分别在基质浓度为 5 000 mg·L⁻¹、温度为 30℃、pH 值为 7.0,光照度为 1 600 lx 的条件下运行,测其氧化还原电位 Eh 始终保持在-250 mV 上下,呈现出一种稳定态势。工程运行可将氧化还原电位 Eh=-250 mV 作为光生物反应器正常运行的最佳参数进行监测,可及时发现和调整运行的不良状态。

3 结论

光和细菌可以利用畜禽粪便为基质在环流型光

生物反应器内实现高效稳定产氢,产氢过程中基质浓度、温度、光照度、pH 值对反应器的产氢量均有影响。环流型光生物反应器稳定运行的条件分别为猪粪污水基质浓度 5 000 mg·L⁻¹、温度(30±1)℃、光照度为 1 600 lx、系统 pH 值为 7.0、氧化还原电位为-250 mV。

参考文献:

[1] 王艳锦. 畜禽粪便污水光合细菌制氢技术研究[D]. 郑州:河南农业大学(硕士学位论文),2004.

[2] 张全国,尤希凤,雷廷宙,等.太阳能光合生物制氢光转化效率的影响因素研究[J].河南农业大学学报,2004,38(1):96-99.

[3] 尤希凤,郭新勇.生物制氢技术的研究现状及发展趋势[J].河南化工,2003,10:4-6.

[4] Toshihiko Kondo,Masayasu Arakawa,Tatsuki Wakayama,et al.Hydrogen production by combing two types of photosynthetic bacteria with different characteristics[J].Int J of Hydrogen Energy,2002,27:1303-1308.

[5] 李建政,任南琪.生物制氢技术的研究及发展[J].能源工程,2001,2:18-21.

[6] 任南琪,王宝贞,马 放.厌氧活性污泥工艺生物发酵产氢能力研究[J].中国环境科学,1995,15(6):401-407.

[7] 李白昆,吕炳南,任南琪.厌氧产氢细菌发酵类型和生态学的研究[J].中国沼气,1997,15(2):3-8.

[8] Asika1a K,Ramana C H. Regulation of Simultaneous hydrogen photo-production during growth by pH and glutamate in Rhodobacter sphaeroides[J]. Int J of Hydrogen Energy, 1995, 20:123-126.

[9] Maria J,Jorge M S,Rene H.Acetate as a carbon spurce for hydrogen production by photosynthetic bacteria[J]. Biotechnology,2001,85:25-33.

[10] Nakakima Y,Tsuzuki M,Ueda R.Improved productivity by reduction of the content of light harvesting pigment in chlamydomonosperigrannulata[J]. Appl Phycol,2001,13:95-101.