

# 适宜初始温度提高秸秆光合细菌制氢效果

胡建军, 周雪花, 郭 婕, 荆艳艳, 张全国\*

(河南农业大学机电工程学院, 郑州 450002)

**摘 要:** 秸秆微粉的光合细菌制氢过程是放热反应, 引起的热效应会直接影响产氢效果。为了实现高效低能耗产氢, 该文采用秸秆微化粉碎与酶水解预处理相结合的方法, 利用自制的秸秆微粉光合细菌制氢反应热测试系统, 进行了不同初始温度对秸秆微粉酶解光合细菌制氢反应热的影响试验研究, 结果表明: 当初始温度为 30℃ 时, 最大反应热约为 7.1 kJ, 最大产热速率约为 1.01 kJ/h, 反应末期累计反应热约为 32.9 kJ, 累计产氢量约为 745.9 mL, 光合细菌制氢反应最充分, 产氢效果最好; 累计产氢量和底物能量转化率可用累计反应热的二次多项式来表示, 光能转化率可用累计反应热的三次多项式来表示。该研究结论可为揭示秸秆微粉酶解光合细菌制氢过程的热量释放变化规律, 从生物反应热角度优化工艺参数和预测光合细菌制氢效果提供参考依据。

**关键词:** 秸秆; 氢气; 微生物; 初始温度; 光合细菌; 反应热

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.08.021

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-08-0174-07

胡建军, 周雪花, 郭 婕, 等. 适宜初始温度提高秸秆光合细菌制氢效果[J]. 农业工程学报, 2014, 30(8): 174-180.

Hu Jianjun, Zhou Xuehua, Guo Jie, et al. Appropriate initial temperature improving hydrogen production effect by using photosynthetic-bacteria with straws[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(8): 174-180. (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

中国农作物播种面积 1 亿  $\text{hm}^2$ , 年产农作物秸秆量约 7 亿 t, 但部分秸秆被堆积和焚烧, 造成了资源浪费和环境污染, 利用废弃秸秆进行高品位能源氢气利用, 将具有十分重要的现实意义。在秸秆类生物质制氢方法中, 光合细菌制氢具有不产生  $\text{O}_2$ 、氢气浓度高、产氢克服的自由能小等优点<sup>[1-2]</sup>, 成为目前最有发展前景的制氢途径之一。由于秸秆类生物质难以降解, 采用单一预处理方式存在成本较高、降解效果较差等问题<sup>[3-5]</sup>, 将物理粉碎与酶水解预处理技术相结合, 能够有效打破纤维素、半纤维素和木质素结构<sup>[6-7]</sup>, 降低预处理成本, 提高酶解转化率, 进而实现秸秆类生物质的低值化利用。

国内外学者先后开展了关于生物代谢及热动力学研究。Nunez 等<sup>[6]</sup>应用 ThermometricAB2277 型

热活性检测系统, 建立了土壤微生物降解葡萄糖的热动力学模型。Lambert 等<sup>[7]</sup>应用 LKB-10700 型流动热量计研究了假单胞杆菌生长的热动力学规律。Salieri 等<sup>[8]</sup>研究了  $\alpha$ -淀粉酶催化淀粉水解反应的热动力学, 测定了不同工艺条件时酶的活性。何佶等<sup>[9]</sup>采用 LKB-2277 生物活性监测系统, 得出了温度、培养基、测量方法及供氧状况明显影响细菌生长热谱图形状的结论。张全国等<sup>[10]</sup>研究了光合细菌制氢工艺参数对葡萄糖放热量的影响, 优化了光合细菌制氢工艺条件。王素兰等<sup>[11]</sup>得出了初始温度、接种量和光照强度对葡萄糖光合生物制氢过程的温度变化有显著影响的结论。郭婕<sup>[12]</sup>开展了不同原料光合细菌制氢过程中反应液温度的空间变化试验研究。上述研究为微生物法制氢技术的发展做出了积极贡献, 但涉及到秸秆微粉酶解光合细菌制氢过程的热效应研究较少。在光合细菌制氢过程中, 酸化产氢反应和光合细菌利用有机酸的代谢产氢反应均是放热过程, 这种热效应直接影响光合细菌制氢系统的底物转化率、光能利用率、光合细菌菌群活性、产气量等性能指标。因此, 本文在设定不同料液初始温度(即反应前的环境温度)的条件下, 开展该温度对秸秆微粉酶解光合细菌制氢反应热的影响试验研究, 考察光合细菌制氢过程中热量释放变化规律, 从反应热角度优化工艺参数, 为秸秆类生物质光合细菌制氢技术的研究与开发提供

收稿日期: 2013-11-24 修订日期: 2014-03-22

基金项目: 中国博士后科学基金(79936, 20100470047); 国家自然科学基金(51376056)

作者简介: 胡建军(1977—), 男, 河南信阳人, 副教授, 博士, 主要从事生物质能利用研究。郑州 河南农业大学机电工程学院 450002。

Email: hu.jianjun@163.com.

农业工程学会高级会员: 胡建军(E041200676S)

\*通信作者: 张全国(1958—), 男, 河南郑州人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事可再生能源利用研究。郑州 河南农业大学机电工程学院 450002。Email: zquanguo@163.com

参考依据。

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验材料

试验原料为玉米秸秆, 产自郑州郊区, 在干燥箱 55℃ 条件下烘干 3 d, 采用 LG-02 型粉碎机进行微化粉碎, 取出粉碎后的玉米秸秆粉末, 用标准筛筛分出不同目数。本文采用玉米秸秆微粉试样的粒度分别为 150~180、80~96 和 53~61 μm。

试验采用的光合细菌是经过富集和分离培养而筛选出来的 F1、F5、F7、F11、L6、S7 和 S9 组成的产氢菌群<sup>[2]</sup>。使用的主要试剂为纤维素酶、酒石酸钾钠 C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>KNa、柠檬酸 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O、3,5-二硝基水杨酸 C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、十六烷基硫酸钠 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NaO<sub>4</sub>S、柠檬酸钠 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O、硫酸铜五水合物 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、亚硫酸钠 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、叠氮钠 NaN<sub>3</sub>、浓硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、氢氧化钠 NaOH、盐酸 HCl、结晶酚、蒸馏水等。试验培养基主要包括生长因子、微量元素和混合菌群培养基, 具体配制方法参考文献[13-14]。

### 1.2 试验仪器

试验使用的主要仪器包括: LG-02 型粉碎机(瑞安市百信药机械厂)、AN1268 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司)、GZX-CF101-MBS 电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂生产)、EA3000 元素分析仪(美国利曼徕伯斯公司)、TGL-16C 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)、CK-98-1 型电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)、LRH-250-GS 型培养箱(广东省医疗器械厂)、LX1010B 型光照强度仪(深圳欣宝科仪表研制中心)、pHS-2C 型实验室 pH 计(上海理达仪器厂)、GC-14B 气相色谱仪(日本岛津公司)、TC-2A 多路温度测试仪(杭州威博测量控制技术研究所)等。

### 1.3 试验装置

秸秆微粉酶解光合细菌制氢测试系统如图 1 所示。

在图 1 中, 光合细菌制氢反应器为 500 mL 的双层真空玻璃反应瓶, 有效发酵体积为 400 mL, 反应瓶两侧各对称设置 1 个 30 W 白炽灯。温度测试仪的感应探头从反应瓶上方的测温口引入至反应液中心位置。具体的试验步骤如下<sup>[12]</sup>: 将 12 g 玉米秸秆微粉加到 0.05 mol/L 的柠檬酸钠 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 缓冲液中, 在恒温水浴中加热到 50℃, 加入 600 mg 的纤维素酶和 8 mL 的叠氮钠 NaN<sub>3</sub> 溶液, 放入 50℃ 摇床中, 在转速为 150 r/min 的条件下进行酶解。酶解液经中和滴定后, 加入产

氢培养基和一定接种量的光合混合菌群, 然后体积按照 400 mL 装入反应瓶中, 将温度感应探头按规定位置安装好, 用橡胶塞和玻璃胶密封瓶口, 放入温度设置为 30℃ 的恒温培养箱中。调整白炽灯, 测定反应器两端方位点的光照度, 使两端光照度保持一致, 并满足所需要的光照度要求。打开 TC-2A 多路温度测试仪, 设置测定的时间间隔为 1 h, 温度测试仪会自动定时记录和打印感应探头处的反应热温度。利用带刻度的有机玻璃水封, 每 24 h 测量反应器的产气量, 氢气浓度可采用 GC-16B 型气相色谱仪进行测定, 通过产气量和氢气浓度可以计算出产氢量。微化玉米秸秆酶解光合细菌制氢每次试验时间为 168 h。

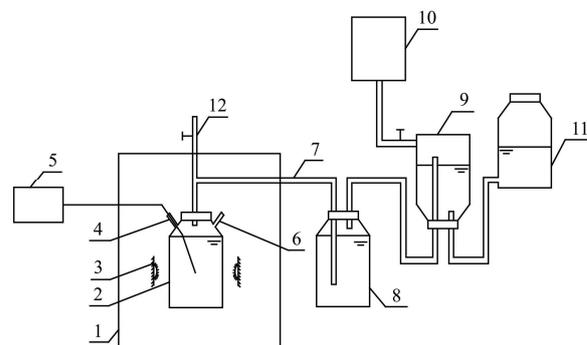


图 1 秸秆微粉光合细菌制氢测试系统  
Fig.1 Testing system for photosynthetic-bacteria hydrogen production with fine straws

1. Thermostat 2. Dual-layer vacuum reactor 3. Light source 4. Temperature-measuring port 5. Temperature tester 6. Reaction liquid test port 7. Air duct 8. NaOH solution 9. Air collector 10. Gas chromatograph 11. Water seal 12. Argon

图 1 秸秆微粉光合细菌制氢测试系统  
Fig.1 Testing system for photosynthetic-bacteria hydrogen production with fine straws

### 1.4 试验方法

在秸秆微粉酶解光合细菌制氢过程中, 由于白炽灯对反应液的热辐射和反应热释放会引起反应液温度的升高, 通过反应瓶在恒温培养箱中进行导热、对流和辐射, 反应瓶侧壁的反应液存在散热问题。为了考察秸秆微粉酶解光合细菌制氢热量释放情况, 需要进行空白对照试验, 在保证反应液与反应瓶、恒温培养箱相同热量交换的条件下, 所测的反应液温度差和产气携带热是由反应热引起的。由于气体密度远小于反应液密度, 所以产气携带的热量可忽略不计。空白对照的试验方法是<sup>[12,15]</sup>: 反应瓶中除了没有接入光合细菌以外, 其余均和光合细菌制氢的条件相同, 这样温度测试仪测定的反应液温度是没有发生光合作用的“环境”温度, 将光合细菌制氢时测得的反应液温度减去空白试验时测得的反应液温度, 即可近似认为是光合细菌制氢过程

本文将反应热定义为某时刻的反应液温升所吸收的热量,其计算如式(1)、式(2)所示<sup>[16]</sup>:

$$Q = C \cdot m \cdot \Delta t' \quad (1)$$

$$m = \rho \cdot V \quad (2)$$

式中:  $Q$  为某时刻的反应热, kJ;  $C$  为定压比热容, 取为  $3\,877 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ <sup>[15]</sup>;  $m$  为反应液质量, kg;  $\Delta t'$  为反应液的温升,  $^\circ\text{C}$ ;  $\rho$  为反应液的密度, 通过测试为  $0.93 \text{ kg}/\text{m}^3$ ;  $V$  为反应液的体积, 等于  $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 。

本文的产热速率指单位时间的反应热的变化量,其计算如式(3)所示<sup>[15]</sup>:

$$v_q = \frac{\Delta Q}{\Delta s} \quad (3)$$

式中:  $v_q$  为产热速率, kJ/h;  $\Delta Q$  为一段反应时间内反应热的变化量, kJ;  $\Delta s$  为反应时间的差值, 本研究等于 4 h。

## 2 结果与分析

采用微粉粒度为  $53 \sim 61 \mu\text{m}$  的玉米秸秆、底物浓度为  $30 \text{ mg}/\text{mL}$ 、初始 pH 值为 7.0、光照强度为  $2\,000 \text{ lx}$ 、接入 20% 处于对数生长期的光合混合菌群, 在初始温度分别为 25、30 和  $35^\circ\text{C}$  的条件下进行酶解光合细菌制氢空白对照试验。

### 2.1 反应热变化特性

采集时间间隔为 4 h 的试验数据, 按照公式(1)计算发现, 当反应时间在  $48 \sim 168 \text{ h}$  区间, 反应热变化很小, 故只对反应时间在  $0 \sim 48 \text{ h}$  区间的反应热进行研究, 3 种初始温度时的反应热与反应时间的关系如图 2 所示。

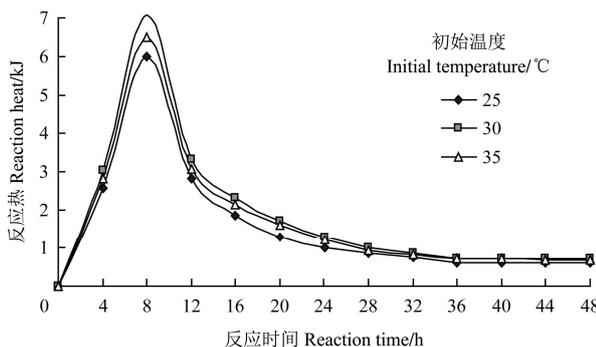


图 2 不同初始温度时反应热与反应时间的关系曲线  
Fig.2 Relationship between reaction heat and reaction time at different initial temperatures

从图 2 可以看出, 虽然初始温度不同, 但反应热和反应时间均存在如下变化规律, 即: 当反应时间在  $0 \sim 8 \text{ h}$  区间, 随着反应时间的增加, 反应热急剧上升到最大值; 当反应时间在  $8 \sim 12 \text{ h}$  区间, 随着反应时间的增加, 反应热迅速下降; 当反应时间在  $12 \sim 48 \text{ h}$  区间, 随着反应时间的增加, 反应热逐

渐下降直至水平。

对于不同的初始温度而言, 反应热与反应时间的关系曲线有所差异。当初始温度为  $25^\circ\text{C}$  时, 最大反应热最低, 约为  $6.0 \text{ kJ}$ ; 当初始温度为  $35^\circ\text{C}$  时, 最大反应热约为  $6.5 \text{ kJ}$ , 高于初始温度为  $25^\circ\text{C}$  时的最大反应热; 当初始温度为  $30^\circ\text{C}$  时, 最大反应热最高, 约为  $7.1 \text{ kJ}$ 。另外, 从图 2 还可以看出, 当反应时间一定时, 初始温度为  $30^\circ\text{C}$  的反应热曲线均在最上方, 表明光合细菌制氢反应最充分。

### 2.2 产热速率变化特性

为了更好地反映不同初始温度时光合细菌制氢反应热效应的变化程度, 根据反应时间为  $0 \sim 48 \text{ h}$  区间的不同初始温度时反应热数据, 按照公式(3)计算, 可得出产热速率与反应时间的关系曲线如图 3 所示。

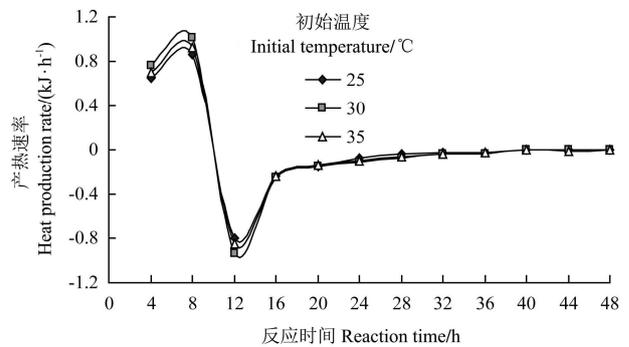


图 3 不同初始温度时产热速率与反应时间的关系曲线  
Fig.3 Relationship between heat production rate and reaction time at different initial temperatures

从图 3 可知, 随着反应时间的增加, 3 个初始温度时产热速率变化比较显著, 均呈相同的变化规律, 即: 当反应时间为  $0 \sim 8 \text{ h}$  时, 产热速率上升到最大值; 当反应时间为  $8 \sim 12 \text{ h}$  时, 产热速率急剧下降到最低值; 当反应时间为  $12 \sim 48 \text{ h}$  时, 产热速率又逐渐增加直至为 0。出现该现象的主要原因是: 当反应时间为  $0 \sim 8 \text{ h}$  时, 由于光合细菌生长及代谢产氢是放热反应, 所以产热速率迅速增大; 当反应时间为  $8 \sim 12 \text{ h}$  时, 由于反应液温度的升高, 降低了光合细菌的活性, 使产热速率急剧下降; 当反应时间为  $12 \sim 48 \text{ h}$  时, 随着光合细菌对反应液温度的适应性加强, 活性得到增强, 使产热速率逐渐上升; 当反应时间为  $48 \text{ h}$  时, 光合细菌处于稳定生长期, 对反应液温度的适应性相对稳定, 活性趋于一致, 所以反应热变化很小, 产热速率基本为 0。

对于不同初始温度而言, 产热速率随反应时间的变化程度不尽相同。当初始温度为  $25^\circ\text{C}$  时, 最大产热速率为  $0.86 \text{ kJ}/\text{h}$ , 最低产热速率为  $-0.80 \text{ kJ}/\text{h}$ ; 当初始温度为  $30^\circ\text{C}$  时, 最大产热速率为  $1.01 \text{ kJ}/\text{h}$ , 最低产热速率为  $-0.94 \text{ kJ}/\text{h}$ ; 当初始温度为  $35^\circ\text{C}$  时,

最大产热速率为 0.92 kJ/h, 最低产热速率为 -0.85 kJ/h。可以看出, 初始温度为 30℃ 时的产热速率变化程度最大, 表明光合细菌制氢反应最活跃。

### 2.3 累计反应热的变化特性

在反应时间为 0~168 h 区间, 根据不同初始温度时不同反应时间的反应热数据, 通过累计加和计算, 绘制出 3 种初始温度时累计反应热与反应时间的关系曲线如图 4 所示。

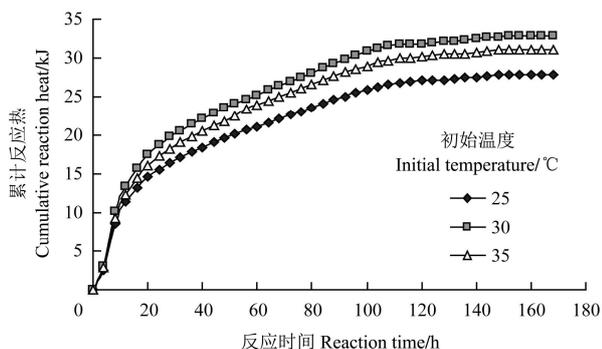


图 4 不同初始温度时累计反应热与反应时间的关系曲线  
Fig.4 Relationship between cumulative reaction heat and reaction time at different initial temperatures

从图 4 可以看出, 随着反应时间的不断增加, 3 个初始温度时累计反应热均存在相同的变化趋势, 即: 累计反应热先快速上升, 然后增加幅度逐渐递减, 最后趋于水平。对于不同初始温度而言, 3 个累计反应热与反应时间的关系曲线有所差异。利用 Excel 软件无重复双因素方差分析, 得出不同初始温度对累计反应热影响显著 ( $P < 0.05$ ), 不同反应时间也对累计反应热影响显著 ( $P < 0.05$ )。当反应时间一定时, 初始温度为 30℃ 时累计反应热曲线最高, 反应末期累计反应热为 32.9 kJ; 初始温度为 35℃ 时累计反应热曲线处于中间, 反应末期累计反应热为 31.1 kJ; 初始温度为 25℃ 时累计反应热曲线最低, 反应末期累计反应热为 27.8 kJ。

### 2.4 累计反应热与累计产氢量、光能转化率、底物能量转化率的关系

#### 2.4.1 累计反应热与累计产氢量的关系

不同初始温度时玉米秸秆微粉酶解光合细菌制氢的累计产氢量试验结果如图 5 所示。

根据图 5 试验数据, 利用 Excel 软件无重复双因素方差分析, 得出不同初始温度对累计产氢量影响显著 ( $P < 0.05$ ), 不同反应时间也对累计产氢量影响显著 ( $P < 0.05$ )。初始温度为 25、30 和 35℃ 时的累计产氢量分别约为 635.0、745.9 和 692.6 mL, 其中 30℃ 时的累计产氢量最大, 约为 25℃ 时 1.17 倍、35℃ 时 1.08 倍, 这说明初始温度为 30℃ 时有

利于光合细菌生长及代谢产氢反应。当初始温度为 25℃ 时, 由于料液温度较低, 产氢速率小, 产氢延迟时间长, 不利于反应的进行; 当初始温度为 35℃ 时, 由于光合细菌利用有机酸代谢产氢反应是放热过程, 料液温度较高会抑制反应的进行, 降低了产氢速率, 导致累计产氢量减小。

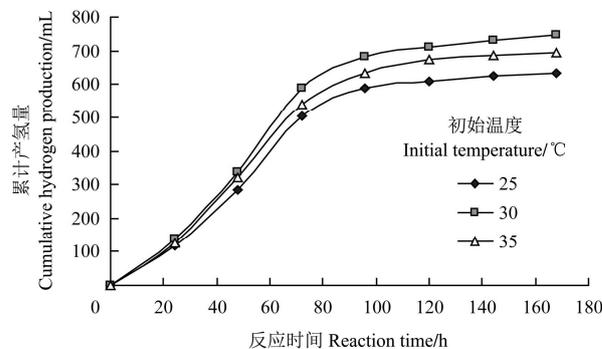


图 5 不同初始温度时累计产氢量与反应时间的关系曲线  
Fig.5 Relationship between cumulative hydrogen production and reaction time at different initial temperatures

根据图 5 试验数据, 现对 3 个初始温度时累计产氢量和累计反应热的试验结果进行回归分析, 发现虽然初始温度不同, 但回归方程均为二次多项式, 且相关系数  $R^2$  均大于 0.98, 表明拟合的效果较好。通过累计产氢量和累计反应热的关系式可知, 如果知道某一反应时间的累计产氢量, 就能估算该反应时间的累计反应热, 反之亦然。

#### 2.4.2 累计反应热与光能转化率的关系

光能转化率反映光合细菌产氢代谢中对光能的有效利用程度, 是指在一定反应时间内, 光合细菌产生氢气的燃烧热占入射至反应器培养液中光辐射能的百分数<sup>[17]</sup>。光照强度和光合有效量子辐射密度的关系<sup>[18]</sup>可表示为  $1 \text{ lx} = 13 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 根据光能转化率的定义, 结合反应器尺寸 (半径为 0.04 m, 高度为 0.1 m) 和产氢量试验数据, 可计算绘制光能转化率与累计反应热的关系曲线如图 6 所示。

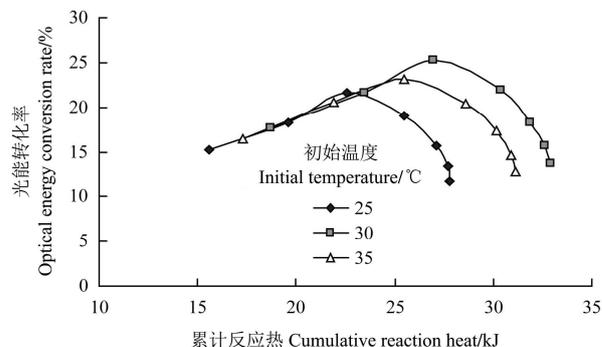


图 6 不同初始温度时光能转化率和累计反应热的关系曲线  
Fig.6 Relationship between optical energy conversion rate and cumulative reaction heat at different initial temperatures

由图 6 可知, 虽然初始温度不同, 它们的光能转化率和累计反应热的关系曲线具有较好的相似性, 即随着累计反应热的逐渐增加, 光能转化率均先呈线性递增至最大值, 然后快速下降。对于不同初始温度而言, 光能转化率和累计反应热的关系曲线有所差异。当初始温度为 25℃ 时, 最大光能转化率最低, 下降曲线位于最左端; 当初始温度为 30℃ 时, 最大光能转化率最高, 下降曲线位于最右端; 当初始温度为 35℃ 时, 最大光能转化率和下降曲线处于二者之间。对 3 个初始温度时光能转化率和累计反应热的试验结果进行回归分析, 发现虽然初始温度不同, 但回归方程均为三次多项式, 且相关系数  $R^2$  均大于 0.98, 表明拟合的效果较好。

#### 2.4.3 累计反应热与底物能量转化率的关系

底物能量转化率是衡量光合生物制氢过程中底物利用程度, 是指在一定时间内, 光合细菌产生氢气的燃烧热占所消耗底物燃烧热的百分数<sup>[17]</sup>。玉米秸秆的发热量可通过元素分析法<sup>[19]</sup>计算得出, 其元素成分分析是通过 EA3000 元素分析仪试验测得, 具体数值为 C: 39.04%、H: 6.16%、O: 42.4%、N: 1.05%、S: 0.19%。根据底物能量转化率的定义, 结合不同时间的产氢量试验数据, 可计算绘制底物能量转化率与累计反应热的关系曲线如图 7 所示。

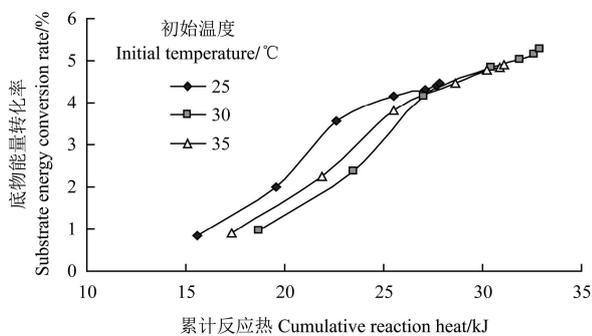


图 7 不同初始温度时底物能量转化率和累计反应热的关系曲线

Fig.7 Relationship between substrate energy conversion rate and cumulative reaction heat at different initial temperatures

由图 7 可知, 虽然初始温度不同, 它们的底物能量转化率和累计反应热的关系曲线呈相似的变化趋势, 即随着累计反应热的逐渐增加, 底物能量转化率也相应增大。当累计反应热处于较大值时, 3 个初始温度的曲线几乎重合, 表明当光合细菌制氢处于反应后期时, 初始温度对二者关系基本无影响。对于不同初始温度而言, 底物能量转化率和累计反应热的关系曲线有所差异。当底物能量转化率处于较小值时, 初始温度为 30℃ 的累计反应热高于

25 和 35℃, 这表明处于相同的底物能量转化率时, 初始温度为 30℃ 的累计反应热最高, 效果最好。对 3 个初始温度时底物能量转化率和累计反应热的试验结果进行回归分析, 发现虽然初始温度不同, 但回归方程均为一元二次方程, 且相关系数  $R^2$  均大于 0.98, 表明拟合的效果较好。

## 3 结 论

1) 初始温度对秸秆微粉酶解光合细菌制氢反应热的影响试验结果表明: 不同初始温度对玉米秸秆微粉光合细菌制氢效果影响比较显著, 初始温度为 25、30 和 35℃ 时的累计产氢量分别约为 635.0、745.9 和 692.6 mL, 表明光合细菌生长及代谢产氢需要适宜温度; 当初始温度较低时, 产氢速率小, 产氢延迟时间长, 不利于光合细菌生长及代谢产氢反应的进行, 又由于光合细菌利用有机酸代谢产氢是放热反应, 当初始温度较高时, 抑制了正反应进行, 使产氢速率降低, 累计产氢量减小; 虽然初始温度不同, 玉米秸秆微粉酶解光合细菌制氢的产热速率变化规律基本一致, 这与光合细菌生长及代谢产氢所处阶段有直接关系, 且最大反应热均出现在反应时间为 8 h 处; 当初始温度为 30℃ 时, 最大反应热约为 7.1 kJ, 最大产热速率约为 1.01 kJ/h, 反应末期累计反应热约为 32.9 kJ, 光合细菌制氢反应最充分, 产氢效果最好。

2) 从生物反应热角度考察了秸秆微粉光合细菌制氢过程中热量释放变化规律, 提出了累计反应热与累计产氢量、光能转化率、底物能量转化率的关系模型, 即随着累计反应热的增加, 累计产氢量和底物能量转化率相应增大, 二者均可用累计反应热的二次多项式来表示; 光能转化率先增大后减小, 可用累计反应热的三次多项式来表示。

本文仅考察了不同初始温度时秸秆微粉酶解光合细菌制氢反应热的变化情况, 建议可从原料种类、秸秆粒度、光照强度、初始 pH 值等方面, 进一步考察不同工艺参数对秸秆微粉酶解光合细菌制氢反应热的影响。

### [参 考 文 献]

- [1] Debabrata D T, Nejat V. Hydrogen production by biological process: A survey of literature[J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(4): 13-28.
- [2] 尤希凤. 光合产氢菌群的筛选及其利用猪粪污水产氢因素的研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2005.  
You Xifeng. Screening on Photosynthetic Bacteria Group and Study on it Hydrogen Production Factors from Swine Manure Waste Water[D]. Zhengzhou: Department of

- Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2005. (in Chinese with English abstract)
- [3] Zeng Meijuan, Mosier N S, Huang Chiaping, et al. Microscopic examination of changes of plant cell structure in corn stover due to hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 97(2): 265–278.
- [4] Carlos M, Anne B T. Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(2): 174–181.
- [5] Kim S B, Lee Y Y. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(2): 165–171.
- [6] Nunez L, Barros N, Barja I A. Kinetic analysis of the degradation of glucose by soil microorganisms studied by microcalorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 237(1): 73–81.
- [7] Lambert G R, Smith G D. Hydrogen metabolism by filamentous cyanobacteria[J]. *Arch Biochem Biophys*, 1990, 205(12): 36–50.
- [8] Salieri G, Vinci G, Antonelli M L. Microcalorimetric study of the enzymatic hydrolysis of starch: An  $\alpha$ -amylase catalyzed reaction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 300(1): 287–292.
- [9] 何佶, 汤厚宽, 刘义, 等. 细菌生长热谱影响因素研究[J]. *湖北农学院学报*, 2001, 21(1): 43–45.  
He Jie, Tang Houkuan, Liu Yi, et al. The influencing factors of the growth thermograms of bacteria[J]. *Journal of Hubei Agricultural College*, 2001, 21(1): 43–45. (in Chinese with English abstract)
- [10] 张全国, 申翔伟, 周雪花, 等. 光合细菌制氢工艺参数对产热量的影响[J]. *河南农业大学学报*, 2009, 43(5): 567–571.  
Zhang Quanguo, Shen Xiangwei, Zhou Xuehua, et al. Effects of the technological parameters of the photosynthetic bacteria hydrogen production system on the heat output[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2009, 43(5): 567–571. (in Chinese with English abstract)
- [11] 王素兰, 张全国, 周雪花. 光合生物制氢过程中系统温度变化实验研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(11): 1253–1255.  
Wang Sulan, Zhang Quanguo, Zhou Xuehua. Experimental study on change in temperature of the system during the biological hydrogen production of PSB[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2007, 28(11): 1253–1255. (in Chinese with English abstract)
- [12] 郭婕. 光合细菌连续产氢反应过程中热量变化规律的研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2012.  
Guo Jie. Research on Heat Changing Law of Photosynthetic Bacteria Continuous Hydrogen Production Process[D]. Zhengzhou: Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [13] 岳建芝. 超微化秸秆粉体物性微观结构及光合生物产氢实验研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2011.  
Yue Jianzhi. Properties, Microstructures of Ultrafine Straw Powder and Hydrogen Production from it by Photosynthetic Bacteria[D]. Zhengzhou: Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [14] 申翔伟. 农作物秸秆光合细菌产氢原料的乙酸预处理技术实验研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2010.  
Shen Xiangwei. Acetic Acid Pretreatment the Crop Straw of Hydrogen Production by Photosynthetic Bacteria Cells[D]. Zhengzhou: Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [15] 荆艳艳, 周雪花, 李遂亮, 等. 光合细菌产氢系统产热速率影响因素[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(3): 184–188.  
Jing Yanyan, Zhou Xuehua, Li Suiliang, et al. Influencing factors for the heat production rate of photosynthetic bacteria in hydrogen production system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2009, 25(3): 184–188. (in Chinese with English abstract)
- [16] 王素兰. 光合产氢菌群生长动力学与系统温度场特性研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2007.  
Wang Sulan. Study of the Growth Kinetics of Photosynthetic Bacteria Group and Temperature Field Characteristics of Photobiological Hydrogen Production System[D]. Zhengzhou: Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [17] 王永忠, 廖强, 朱恂, 等. 序批式培养沼泽红假单胞菌光照产氢的能量分析[J]. *太阳能学报*, 2009, 30(3): 390–396.  
Wang Yongzhong, Liao Qiang, Zhu Xun, et al. Energy analysis of the process of photo-hydrogen production by *rhodospirillum rubrum* in batch culture[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2009, 30(3): 390–396. (in Chinese with English abstract)
- [18] 曾凡. 太阳能光合生物连续制氢系统的火用分析研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2010.  
Zeng Fan. Study on the Exergy Analysis of Photosynthetic Biological Continuous Hydrogen Production System[D]. Zhengzhou: Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [19] 张全国. 燃烧学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2013: 9–22.

## Appropriate initial temperature improving hydrogen production effect by using photosynthetic-bacteria with straws

Hu Jianjun, Zhou Xuehua, Guo Jie, Jing Yanyan, Zhang Quanguo<sup>\*</sup>

(Department of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agriculture University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In photosynthetic-bacteria hydrogen production with enzyme-hydrolyzed fine straws, the growth and reproduction of photosynthetic bacteria will occur in an appropriate temperature range, and the resulting heat effect will have direct influence on hydrogen production due to exothermic processes in the hydrogen production reaction of photosynthetic bacteria with organic acid. Therefore, the research on effects of initial temperature on the reaction heat in the photosynthetic-bacteria hydrogen production with enzyme-hydrolyzed fine straws, is helpful to figure out the heat release rule in such photosynthetic-bacteria hydrogen production, and thus, to provide proper control to the initial temperature to meet the purpose of efficient hydrogen production. In this paper, with the combination method of micro-grinding and enzyme hydrolysis of straws, blank control tests for reaction liquid were performed with photosynthetic hydrogen-production flora of F1, F5, F7, F11, L6, S7 and S9 screened out after flora enrichment, separation, and cultivation, by using a self-developed testing system for reaction heat in the photosynthetic-bacteria hydrogen production with fine straws. The tests were made with the conditions of fine maize straws of 53-61  $\mu\text{m}$ , substrate concentration of 30 mg/mL, initial pH value of 7.0, illumination intensity of 2 000 lx, inoculation and non-inoculation of 20% photosynthetic mixed bacteria flora which was on the logarithmic growth phase, and at the initial temperatures of 25, 30 and 35 $^{\circ}\text{C}$ , identifying the relations between reaction heat and reaction time at the three initial temperatures, variation characteristics of the heat production rate, variation characteristics of the cumulative reaction heat, and the relations between the cumulative reaction heat and the cumulative hydrogen production, optical energy conversion rate and substrate energy conversion rate; optimizing process parameters in the photosynthetic-bacteria hydrogen production reaction; and presenting the relations model of the cumulative reaction heat and the cumulative hydrogen production, optical energy conversion rate and substrate conversion rate. Research results showed that, different initial temperatures had significant influence on the result of photosynthetic-bacteria hydrogen production with fine maize straws. In case of initial temperature of 30 $^{\circ}\text{C}$ , maximum reaction heat of approximately 7.1 kJ, maximum heat production rate of approximately 1.01 kJ/h, cumulative reaction heat of approximately 32.9 kJ at the end of reaction, and cumulative hydrogen production of approximately 745.9 mL, the photosynthetic-bacteria hydrogen production reaction was conducted to its most extent and yielded the best result. Although initial temperatures were different, the variations of reaction heat and cumulative heat reaction were basically the same, this was to say, their maximum heat production rate occurred at the reaction time of 8 h and their minimum heat production rate occurred at the reaction time of 12 h; With the increase of the cumulative reaction heat, the cumulative hydrogen production and the substrate energy conversion rate would increase, which could be expressed with a quadratic polynomial; with the increase of the cumulative reaction heat, the optical energy conversion rate would increase and decrease, which could be expressed with a cubic polynomial. These research results provide reference basis to reveal the heat release rule in the photosynthetic-bacteria hydrogen production with enzyme-hydrolyzed fine straws, and to optimize process parameters and predict the photosynthetic-bacteria hydrogen production result from the perspective of biologic reaction heat.

**Key words:** straw; hydrogen; microorganism; initial temperature; photosynthetic bacteria; reaction heat

(责任编辑: 刘丽英)