

以猪粪为发酵底物厌氧发酵产氢工艺的优化

王媛媛, 张衍林*

(华中农业大学工程技术学院, 武汉 430070)

摘要: 为了建立发酵工艺参数与氢气产量之间的数学模型, 以期获得较优的工艺参数, 从而提高氢气产量, 该文在单因素试验的基础上, 采用三因素三水平的二次回归正交旋转组合设计及响应曲面分析法, 建立了厌氧发酵产氢工艺中氢气产量的二次多项式数学模型, 并以氢气产量为响应值作响应面和等高线, 考察了以新鲜猪粪为发酵底物发酵产氢时初始 pH 值、水力停留时间和发酵底物中猪粪浓度 3 个因素及其交互作用对氢气产量的影响。分析结果表明, 猪粪厌氧发酵产氢的较优工艺条件为: 初始 pH 5.98, 水力停留时间 4.123 d, 猪粪干物质浓度 51.98 g/L; 在此工艺条件下, 氢气产率为 32.4 mL/g。

关键词: 厌氧发酵, 优化, 工艺, 生物制氢, 猪粪

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.09.042

中国分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-9-0237-06

王媛媛, 张衍林. 以猪粪为发酵底物厌氧发酵产氢工艺的优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(9): 237-242.

Wang Yuanyuan, Zhang Yanlin. Optimization of technology for hydrogen production by anaerobic fermentation of swine manures[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(9): 237-242. (in Chinese with English abstract)

0 引言

氢气的燃烧热值很高 (142.35 kJ/g), 且燃烧后只产生水, 不排放任何污染物质, 因此作为一种清洁无污染的绿色能源倍受大家的关注^[1]。制氢的方法有很多, 目前研究较为广泛的是厌氧发酵生物产氢法。

生物制氢是一个复杂的过程, 氢气产量受很多因素影响, 如底物类型及浓度^[2-4]、水力停留时间、碳氮比^[5]、有机负荷、pH 值、温度^[6-8]、氢气的积累、营养物质^[9]、硫酸盐及硫代硫酸盐^[10-11]等因素影响。其中, 底物类型及浓度、水力停留时间 (HRT)、温度、pH 值、有机负荷等被认为是最便于控制且对产氢量影响较大的几个因素。

pH 值能影响微生物的新陈代谢, 包括对碳及能量源的利用、底物降解效率、蛋白质的合成、生成的多样性及减少新陈代谢产物^[9]。合适的初始 pH 值可大大提高反应器产氢效率, 避免在发酵过程中重新调节 pH 值, 简化工艺过程。因此针对 pH 值对氢气产量的影响, 很多研究已经开展^[12-18]。

底物类型及浓度也会影响发酵产物及底物利用率。例如, 在低浓度时酸化阶段主要产物是挥发性脂肪酸, 但一旦浓度超过某一极限后产物就变成丙醇和丁醇^[19]。而且, 高浓度的底物会抑制产氢微生物的生长和产物的生成^[20]。另外绝大多数生物制氢所用底物为葡萄糖, 少

部分利用厌氧污泥、生活垃圾等, 利用猪粪产氢的报道极少, 且没有深入研究工艺参数对产氢效果的影响。

HRT (水力停留时间) 是另外一个主要影响因素。有人认为 HRT 能影响产酸阶段形成的发酵类型, 从而影响氢气及随后的甲烷产量^[21-22]。一些研究认为在 19 h 内葡萄糖就会完全转化为挥发性脂肪酸和氢气^[23], 但是反应底物不同所需要的最佳 HRT 也是不同的。

基于此, 本试验研究了初始 pH 值、HRT 和底物浓度对生物制氢的单因素影响及交互式影响。为了描述各因素的变化及其交互作用对氢气产量的影响, 本研究将响应曲面法应用于厌氧发酵产氢工艺的优化中, 通过试验建立发酵工艺参数与氢气产量之间的数学模型, 以期获得较优的工艺参数, 从而提高氢气产量。

1 材料与方法

1.1 接种污泥

接种污泥取自以猪粪为发酵底物、正常运行 2 a 的厌氧发酵沼气池, 过 0.119 cm 筛后将筛下物置于生化培养箱中培养 2 个月, 保持 COD 浓度 5 000 mg/L, 水力停留时间 48 h, 温度 (35±1)°C。再经沉淀、浓缩后, 置于水浴锅中, 于 80°C 加热处理 30 min, 以抑制产甲烷菌的活性同时富集产氢菌。该预处理方法为经前期试验验证过的最优方法。

1.2 试验设计

试验共 23 组, 每组试验的反应瓶体积均为 1 L, 以热处理的污泥为接种物, 接种率为 25%。以新鲜猪粪为反应底物, 加入无机盐溶液以满足微生物生长需要, 稀释发酵液至 500 mL 后以 1 mol/L HCl 调节 pH 值至所需酸度, 再向发酵瓶中冲入高纯氮气 30 s 以去除瓶中氧气, 密封后放入 (35±1)°C 的水浴锅中进行厌氧发酵产氢气。

收稿日期: 2008-11-04 修订日期: 2009-01-07

基金项目: 科技部公益性基金项目 (05DIB3J030)

作者简介: 王媛媛 (1980—), 女, 山东省临沂市人, 博士生, 中国农业工程学会会员 (E040000109A), 研究方向: 农业生物环境与能源。武汉 华中农业大学工程技术学院, 430070。Email: wyywjb@sina.com

*通信作者: 张衍林 (1957—), 男, 博士生导师, 中国农业工程学会会员 (E041200097S), 主要从事农业生物环境与能源方面的研究。武汉 华中农业大学工程技术学院, 430070。Email: zhangyl@mail.hzau.edu.cn

接种污泥的总固体 (TS) 质量百分比为 8.18%，悬浮固体 (VS) 质量百分比为 4.37%。猪粪的理化性质如下：TS 28.44%，COD_{cr} (生化需氧量) 52 mg/g，TP (总磷) 3.4 mg/g，TN (总氮) 5.9 mg/g，pH 6.96。

无机盐溶液组成成分 (L)：1.5 g KH₂PO₄，2 g (NH₄)₂SO₄，0.1 g FeCl₂，0.1 g MnCl₂·6H₂O，0.05 g ZnCl₂，0.1 g CaCl₂·2H₂O，0.01 g Na₂MoO₄，0.2 g CoCl₂·6H₂O，0.01 g AlK(SO₄)₂，0.01 g NiCl₂·6H₂O。

试验装置示意图见图 1。当打开夹子 b、c、e，关闭夹子 a、d、f、g 时，开始产气后，发酵瓶 6 所产生的气体持续被集气瓶 2 收集，同时 2 中的水被挤压，流入量筒 4，因此所产氢气体量可由排出水的体积来衡量。当进行气体取样时，夹子 a、c、d 被打开，b、e、f、g 被关闭，这时放水瓶 1 中的水流入 2，随后集气瓶 2 上方的气体被压入集气囊 3，气相样品被取出。液相样品由取样口 7 取出，发酵后的液体由 8 流出。

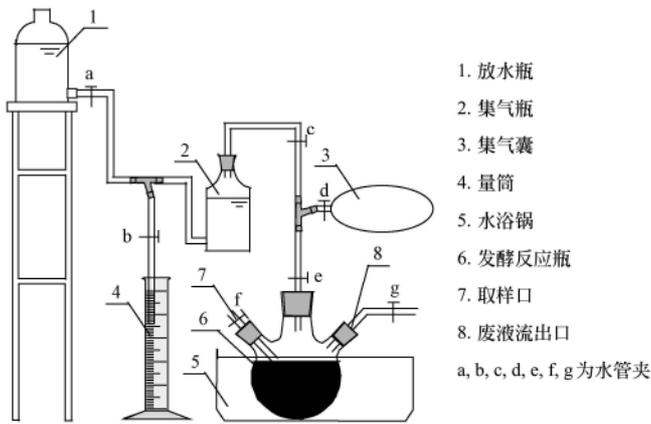


图 1 装置示意图

Fig.1 Experimental set-up

试验采用二次回归正交旋转组合设计。3 个变量初始 pH 值、HRT 及底物浓度的变化范围及水平如表 1，表 2。三因素的中心水平点为初始 pH=5.5，HRT=6 d，反应底物干物质浓度 42.66 g/L。为了建立回归方程，各变量用方程 (1) 编码。

$$x_i = \frac{X_i - X_i^*}{\Delta X_i} \quad (1)$$

式中： x_i ——第 i 个试验变量的编码值； X_i ——该变量的原始值； X_i^* —— X_i 位于中心点的原始值； ΔX_i ——步长。

响应变量 (累积 H₂ 产量) 为因变量，采用最小二乘法拟合的二次多项式方程来预测因变量与自变量的关系。方程的一般形式如方程 (2)。

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i x_i + \sum_{i=1}^k A_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k A_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

式中： Y ——预测响应值，即氢气产量； x_i 和 x_j ——输入变量对应的编码值； A_0 ——常数； A_i ——第 i 个线性相关系数； A_{ii} ——平方项相关系数； A_{ij} ——第 ij 项交互项相关系数。若令方程 (2) 等于零，对其中 3 个变量分别求偏导，则得出取得最佳响应值时的 3 个自变量值。以产氢量为自变量，初始 pH 值，HRT 和猪粪浓度为自变量，

用 SPSS 进行回归分析和方差分析，用 Design Expert 7.1 画出 3 个变量对产氢量的三维响应曲面及等高线图并进行分析。

为了减小试验误差，每组试验做 3 个平行，取平均值作为分析数据。

表 1 试验因素水平及编码

Table 1 Code and level for the trial variables

| 编码 | x_1 初始 pH 值 | x_2 HRT/d | x_3 反应底物浓度/(g·L ⁻¹) |
|------------|------------------|----------------|--------------------------------------|
| +r(1.682) | 6.54 | 7.68 | 66.58 |
| +1 | 6.2 | 7 | 56.88 |
| 0 | 5.7 | 6 | 42.66 |
| -1 | 5.2 | 5 | 28.44 |
| -r(-1.682) | 4.86 | 3.32 | 18.74 |
| Δ_j | 0.5 | 1 | 14.22 |

1.3 测量方法

发酵气体中各组分采用 GC-900C 型气相色谱仪、TCD 检测器测量，柱箱、进样口、热导池温度分别为 60，60，100℃。以氩气作为载气，载气流速为 30 mL/min。氢气、甲烷产量每 6 h 测量 1 次，采用排水法测量，发酵液 pH 值采用 pHS-25 酸度计测量，TS、VS 按国家标准检测方法进行^[24]。

氢气产率由氢气产量除以底物干物质 TS 浓度得出。

2 结果与分析

2.1 试验设计及结果

试验采用二次回归正交旋转组合设计，试验设计及结果如表 2。

表 2 二次回归正交旋转设计表

Table 2 Quadratic orthogonal regressive rotational combination design

| 试验序号 | x_1 初始 pH 值 | x_2 HRT/d | x_3 反应底物浓度/(g·L ⁻¹) | 总产氢量/mL |
|------|------------------|----------------|--------------------------------------|---------|
| 1 | 1(6.2) | -1(5) | 1(56.88) | 660.5 |
| 2 | -1(5.2) | 1(7) | 1 | 391.7 |
| 3 | 1 | 1 | -1(28.44) | 423.8 |
| 4 | -1 | 1 | -1 | 166.8 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 372.1 |
| 6 | -1 | -1 | -1 | 142.1 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 312.8 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 754.4 |
| 9 | 1.68(6.54) | 0(6) | 0(42.66) | 407.7 |
| 10 | -1.68(4.86) | 0 | 0 | 152.9 |
| 11 | 0(5.7) | 1.68(7.68) | 0 | 542.3 |
| 12 | 0 | -1.68(3.32) | 0 | 556.7 |
| 13 | 0 | 0 | 1.68(66.58) | 460 |
| 14 | 0 | 0 | -1.68(14.22) | 154.5 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 761.4 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 754.4 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 771.8 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 781 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 769.6 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 759.6 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 765.4 |
| 22 | 0 | 0 | 0 | 770.8 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 761.1 |

2.2 回归模型分析

利用 Design-Expert (version 7.0, Stat-Ease Inc, Minneapolis, MN, USA) 软件对表 2 的试验数据进行多元回归拟合, 得到产氢量对 x_1 (初始 pH 值)、 x_2 (HRT)、 x_3 (猪粪干物质浓度) 的二次多项回归模型编码为

$$Y=765.76+112.37x_1+14.31x_2+125.26x_3-8.67x_1x_2+56.68x_1x_3+18.84x_2x_3-132.95x_1^2-37.82x_2^2-119.88x_3^2 \quad (1)$$

对该模型进行显著性检验, 结果见表 3, 回归模型系数显著性检验结果见表 4。

表 3 氢气产量回归模型的方差分析结果

Table 3 Analysis of variance for regression model of hydrogen yield

| 变异来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F值 | P值 |
|--|------------|-----|------------|-------|---------|
| 模型 | 1.037E+006 | 6 | 1.729E+005 | 54.16 | <0.0001 |
| 残差 | 41503.95 | 16 | 3192.61 | | |
| 失拟项 | 10036.210 | 8 | 1254.5 | 4.98 | 0.1982 |
| $R=0.9704 \quad R^2=0.9437 \quad \text{充分精度}=16.086$ | | | | | |

表 4 氢气产量回归模型系数的显著性检验结果

Table 4 Test results of significance for regression coefficient of hydrogen yield

| 因素 | 系数 | 自由度 | 标准差 | 95%置信区间下限 | 95%置信区间上限 | F值 | Prob>F |
|----------|---------|-----|-------|-----------|-----------|-------|---------|
| 常数项 | 765.76 | 1 | 20.82 | 719.59 | 811.93 | 36.28 | |
| x_1 | 112.37 | 1 | 13.75 | 81.94 | 143.20 | 67.05 | <0.0001 |
| x_2 | 14.31 | 1 | 13.75 | -16.32 | 44.95 | 1.08 | 0.3223 |
| x_3 | 125.26 | 1 | 13.75 | 94.63 | 155.89 | 83.01 | <0.0001 |
| x_1x_2 | -8.67 | 1 | 17.96 | -48.70 | 31.35 | 0.23 | 0.6395 |
| x_1x_3 | 56.68 | 1 | 17.96 | -16.65 | 96.70 | 9.96 | 0.0102 |
| x_2x_3 | 18.84 | 1 | 17.96 | -21.55 | 58.50 | 1.06 | 0.3279 |
| x_1^2 | -132.95 | 1 | 13.38 | -162.77 | -103.13 | 98.69 | <0.0001 |
| x_2^2 | -37.82 | 1 | 13.38 | -67.64 | -8.00 | 7.99 | 0.0180 |
| x_3^2 | -119.88 | 1 | 13.38 | -149.70 | -90.06 | 80.24 | <0.0001 |

由表 3 可知, 模型的 $F=54.16 > F_{0.01}$, $P < 0.0001$, 表明回归模型极显著, 失拟项 $F=4.98 < F_{0.05}$, $P=0.1982 > 0.05$, 不显著; 复相关系数 R 为 0.9704, 说明该模型拟合程度良好, 试验误差小, 可以此模型来分析 3 个自变量与氢气产量的关系。充分精度 (信噪比) 为 16.086, 远大于 4, 说明模型完全可以用来对试验结果进行拟合。

由表 4 回归模型系数显著性检验结果可知, 模型的一次项中 x_1 、 x_3 极显著, 交互项 x_1x_3 显著, 二次项 x_1^2 、 x_3^2 极显著, x_2^2 显著, 其他项不显著。这表明各因素对氢气产量的影响不是简单的线性关系。

2.3 产氢工艺的响应曲面分析与优化

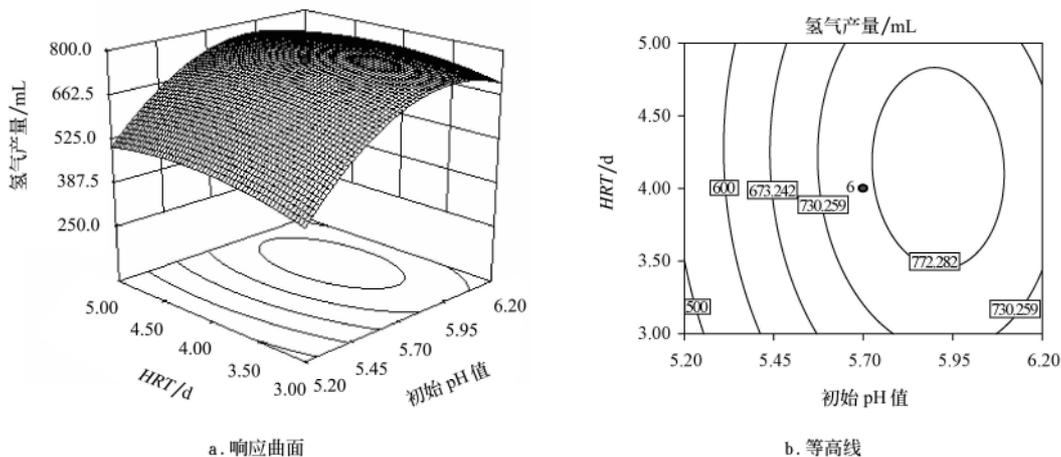
模型的响应曲面及其等高线见图 2~4, 三组图直观地反应了各因素对响应值的影响。

当猪粪浓度固定在零水平, 即 42.66 g/L 时, 初始 pH 值和 HRT 对氢气产量的影响见图 2。由图 2 可知, 在初始 pH 值为 5.2~5.9 和 HRT 为 3~4.2 d 的范围内, 氢气产量不断增加, 之后随着 HRT 与 pH 值的增大, 氢气产量有下降趋势。

当 HRT 固定在零水平, 即 4 d 时, 初始 pH 值与猪粪浓度对氢气产量的影响见图 3。由图 3 可知, pH 值与猪粪浓度对氢气产量的影响显著, 表现为曲线较陡, 曲面形状变化较大。当初始 pH 值处在 6、猪粪浓度处在 51 g/L 左右时, 氢气产量出现极值。

当反应物初始 pH 值在零水平时, HRT 与猪粪浓度对氢气产量的影响见图 4。可看出当 HRT 处于 4.3 d 左右, 猪粪浓度处于 50 g/L 左右时, 氢气产量出现极大值。

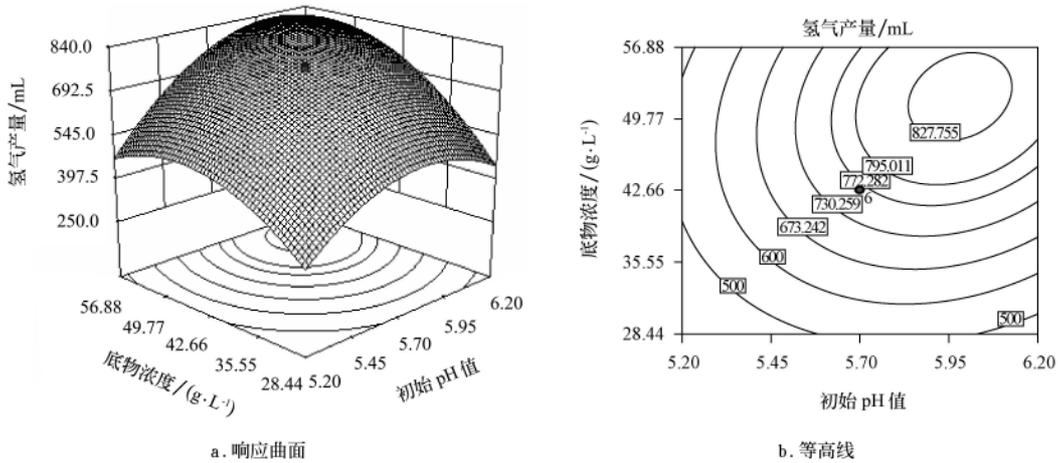
等高线的形状可反应交互效应的强弱, 一般来讲椭圆形表示两因素交互作用显著, 而圆形则相反。由图 2 及图 4 等高线图可以看出, HRT 与初始 pH 值、猪粪浓度的交互作用不太显著。由图 3 可看出等高线接近圆形, 而方差分析表却显示这两个条件的交互作用显著。这是由于从单因素来看, 这两个因素的变化对响应量的影响几乎相等 (见表 4), 故在等高线图中反应不出来, 但通过响应曲面图的曲面坡度可看出该交互作用显著。



注: 猪粪浓度为 42.66 g/L

图 2 发酵产氢过程中 pH 值、HRT 及其交互作用对氢气产量影响的响应曲面和等高线

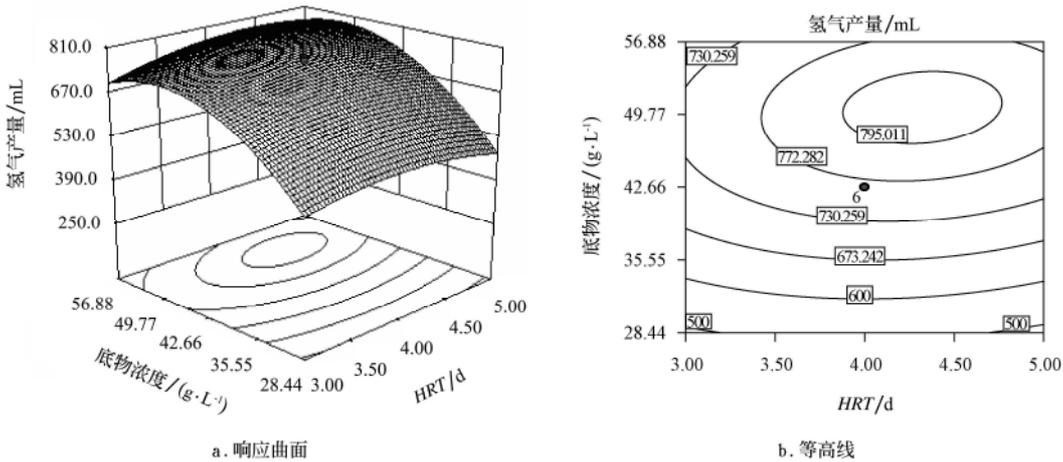
Fig.2 Response surface and contour plot of the effect of pH value and hydraulic retention time (HRT) and their mutual interactions on the hydrogen yield



注: HRT 为 6 d

图 3 发酵产氢过程中 pH 值、猪粪浓度及其交互作用对氢气产量影响的响应曲面和等高线

Fig.3 Response surface and contour plot of the effect of pH value and substrate concentration and their mutual interactions on the hydrogen yield



注: pH 值为 5.7

图 4 发酵产氢过程中 HRT、猪粪浓度及其交互作用对氢气产量影响的响应曲面和等高线

Fig.4 Response surface and contour plot of the effect of HRT and substrate concentration and their mutual interactions on the hydrogen yield

比较 3 组图可知,猪粪浓度和初始 pH 值对氢气产量的影响最为显著,表现为曲线较陡,其最佳值分别在 5.9 和 50 g/L 左右;而 HRT 对氢气产量的影响不太显著,表现为曲线较平滑,且随其数值的变化,响应值变化较小。

为了进一步确定较佳点,将模型(1)分别对 x_1 、 x_2 、 x_3 取一阶偏导等于零,解得 $x_1=0.5626$, $x_2=0.123$, $x_3=0.6556$ 。换算为真实值得:当初始 pH 值为 5.98, HRT 为 4.123 d, 反应底物浓度为 51.98 g/L 时,氢气有最大产量 841.2 mL, 产率为 32.4 mL/g。但是此时测量得 COD 降解率仅为 16.2%, 远未达到排放指标,考虑到此时发酵液中含有大量挥发性脂肪酸,可作为产甲烷发酵底物加以利用,在第二相中进行厌氧发酵产甲烷。

为了检验响应曲面法所得结果的可靠性,采用上述优化参数条件进行厌氧发酵产氢的试验。考虑到实际操作的便利,将发酵工艺参数修正为:初始 pH 值为 6.0,

HRT 为 4.125 d, 反应底物浓度为 52 g/L, 在此条件下做 3 个平行试验,实际测得氢气产量的平均值为 824.5 mL, 产率达到 31.7mL/g。与理论预测值相比,其相对误差约为 1.98%。因此,基于响应曲面法所得的猪粪厌氧发酵产氢工艺参数准确可靠,具有适用价值。

3 结论

1)通过二次旋转正交设计得到以猪粪为反应底物厌氧发酵产氢工艺中氢气产量与初始 pH 值、水力停留时间、猪粪浓度关系的回归模型。经检验证明该模型是合理可靠的,能较好地预测氢气产量。

2)利用模型的响应面及其等高线,对影响氢气产量的关键因素及其相互作用进行探讨,得到的较佳工艺参数为:初始 pH 值为 5.98,水力停留时间为 4.123 d,猪粪浓度为 51.98 g/L。验证试验中考虑到实际操作的方便,

对参数稍作修正后,得到氢气平均产量为 824.5 mL,产率达到 31.7 mL/g。因此,利用响应面分析方法对猪粪厌氧发酵产氢工艺进行优化,可以获得较优的工艺参数,能有效减少工艺操作的盲目性,从而为进一步的试验研究奠定基础。

[参 考 文 献]

- [1] Dogan T, Ince O, Oz N A, et al. Inhibition of volatile fatty acid production in granular sludge from a UASB reactor[J]. Environ Technol, 2005, 40(3): 633-644.
- [2] Logan B E, Oh S E, Kim I S, et al. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(11): 2530-2535.
- [3] Wu Shu Yii, Lin Chi Num, Chang Jo Shu. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactors[J]. Biotechnol Prog, 2003, 19(3): 828-832.
- [4] 杨占春, 陈晓晔, 朱建良. 利用餐厨垃圾循环半连续厌氧发酵产氢研究[J]. 生物加工过程, 2005, 3(4): 62-65.
Yang Zhanchun, Chen Xiaohua, Zhu Jianliang. Semi-continuous production of hydrogen by anaerobic fermentation of food waste[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2005, 3(4): 62-65. (in Chinese with English abstract)
- [5] Lin C Y, Lay C H. Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora[J]. Hydrogen Energy, 2004, 29(1): 41-45.
- [6] Zhang Tong, Liu Hong, Fang Herbert H P. Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition[J]. Environmental Management, 2003, 69 (2): 149-156.
- [7] 刘荣厚, 郝元元, 武丽娟. 温度条件对猪粪厌氧发酵沼气产气特性的影响[J]. 可再生能源, 2006, 129(5): 32-35.
Liu Ronghou, Hao Yuanyuan, Wu Lijuan. Effect of temperature on biogas yield and property during anaerobic fermentation process of pig dung[J]. Renewable Energy, 2006, 129(5): 32-35. (in Chinese with English abstract)
- [8] Yu Xiaozhang. The effect of temperature on methane (CH₄) production capacity during anaerobic digestion[J]. Ecologic Science, 2004, 23(4): 310-314.
- [9] Noike T, Takabatake H, Mizuno O, et al. Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria[J]. Hydrogen Energy, 2002, 27(11/12): 1367-1371.
- [10] Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes F R, et al. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging[J]. Biotechnol Bioeng, 2000, 73(1): 59-65.
- [11] Nandi R, Ray S, Sengupta S. Thiosulphate improves yield of hydrogen production from glucose by the immobilized formate hydrogenlyase system of *Escherichia coli*[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, 75 (4): 492-494.
- [12] Baily J E, Ollis D F. Biochemical Engineering Fundamentals [M]. New York: McGraw-Hill, 1986.
- [13] Venkata M S, Vijaya B Y, Murali K P, et al. Biohydrogen production from chemical wastewater as substrate by selectively enriched anaerobic mixed consortia: influence of fermentation pH and substrate composition[J]. Wat Res, 2007, 41(12): 2652-2664.
- [14] Khanal S K, Chen W H, Li L, et al. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products[J]. Hydrogen Energy, 2004, 29(11): 1123-1131.
- [15] Fan Y T, Li C L, Lay J J, et al. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost[J]. Bioresour Technol, 2004, 91(2): 189-193.
- [16] Yu Hanqing, Zhu Zhenhu, Hu Wenrong, et al. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures[J]. Hydrogen Energy, 2002, 27(11-12): 1359-1365.
- [17] 李建昌, 张无敌, 宋洪川, 等. pH 值调控对发酵产氢的影响[J]. 能源工程, 2004, (6): 28-31.
Li Jianchang, Zhang Wudi, Song Hongchuan, et al. The effect of pH value on fermentative hydrogen production[J]. Energy Engineering, 2004, (6): 28-31. (in Chinese with English abstract)
- [18] 李建政, 任南琪. 生物制氢技术的研究与发展[J]. 能源工程, 2001, (2): 18-20.
Li Jianzheng, Ren Nanqi. Study and development of hydrogen production biotechnology[J]. Energy Engineering, 2001, (2): 18-20. (in Chinese with English abstract)
- [19] Jones D T, Woods D R. Acetone-butanol fermentation revisited[J]. Microbiol Rev, 1986, 50(4): 484-524.
- [20] Ergun M, Mutlu S F. Application of a statistical technique to the production of ethanol from sugar beet molasses by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Bioresour Technol, 2000, 73(3): 251-255.
- [21] 李建政, 任南琪. 产酸相最佳发酵类型工程控制对策[J]. 中国环境科学, 1998, 18(5): 398-402.
Li Jianzheng, Ren Nanqi. The operational controlling strategy about the optimal fermentation type of acidogenic phase[J]. Environmental Science, 1998, 18(5): 398-402. (in Chinese with English abstract)
- [22] Kuo-Shuh Fan, Ni-ru Kan, Jiuun-ji Lay. Effect of hydraulic retention time on anaerobic hydrogenesis in CSTR[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(1): 84-89.
- [23] van Ginkel S, Sung S, Lay J J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration[J]. Environ Sci Technol 2001, 35(5): 4726-4730.
- [24] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. Washington DC, USA: American Public Health Association. 1995.

Optimization of technology for hydrogen production by anaerobic fermentation of swine manures

Wang Yuanyuan, Zhang Yanlin*

(College of Engineering and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to set up the mathematical model between fermentation process parameters and hydrogen production, obtain optimized parameters and higher hydrogen production, a hydrogen-producing technique using anaerobic fermentation method was researched on the basis of one-factor tests and the quadratic orthogonal regressive rotational combination design principle, and the method of response surface analysis with three factors and three levels was adopted. A quadratic equation for hydrogen yield was built. Response surface and contour were graphed with the hydrogen yield as the response value. Based on the analysis of the response surface plots and their corresponding contour plots, effects of pH value, hydraulic retention time and substrate concentration and their alternant effects were explored. By using the new method, the optimum hydrogen-producing conditions were obtained as follows: initial pH value of 5.98, hydraulic retention time of 4.123 d, substrate concentration of 51.98 g/L. Under the optimized conditions, the hydrogen production rate in the latter validatory experiment was 32.4 mL/g.

Key words: anaerobic digestion, optimization, technology, bio-hydrogen, swine manures