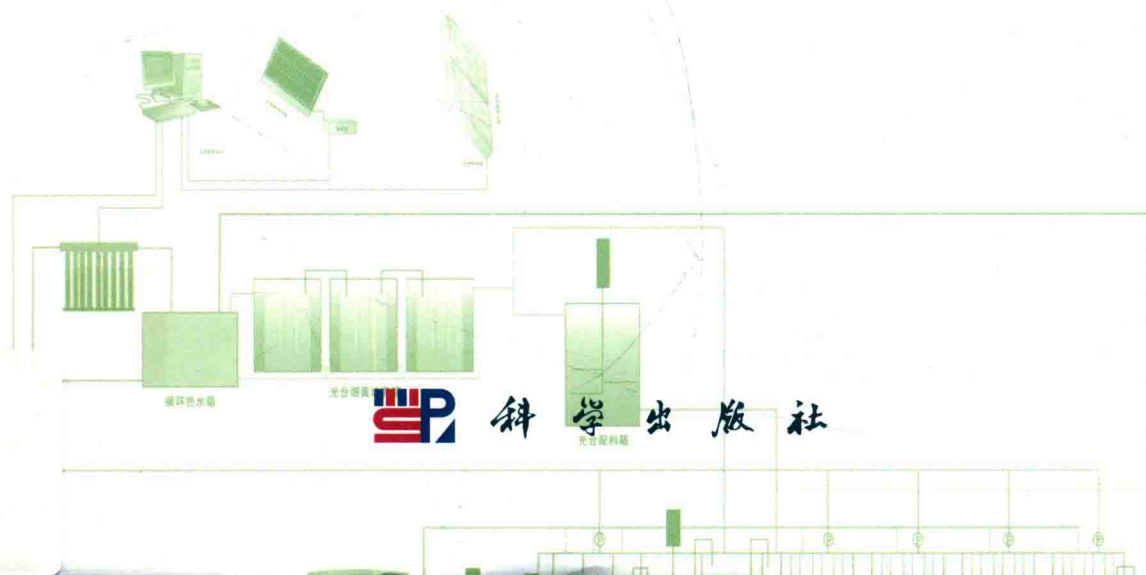
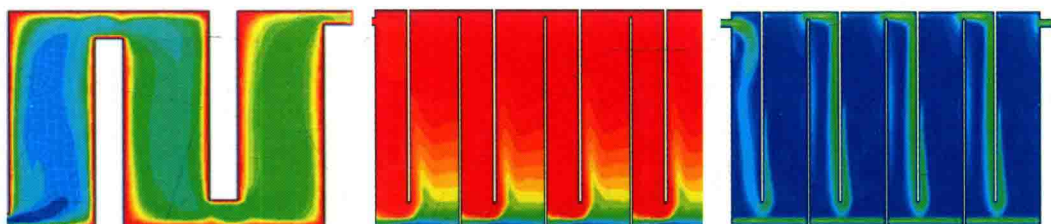


光合生物制氢

光热质传递理论与数值分析

张全国 等 著



光合生物制氢光热质传递理论 与数值分析

张全国 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书比较全面地概括了光合生物制氢研究过程中常见的工程热物理问题,对光合生物制氢过程、反应器研发、制氢工艺优化过程中存在的能量传输过程、光谱耦合特性、传热传质特性、流场及温度场分布等问题进行了阐述。第1章中详细列举了国内外专家学者对该领域各类问题的研究进展,指出本书工作开展的重要性。第2章中对环流罐式反应器内的光热传递过程及能量传输特性进行了详细的分析。第3章和第4章是对太阳能光合生物制氢过程中的光谱耦合特性和烟特性进行了研究。第5章列举了影响光合生物制氢系统产热速率的因素,分析了光合生物制氢热效应对光合细菌产氢能力的影响规律。第6章分析了光合生物制氢过程的温度场特性,并对系统内的能流关系和温度场进行了数值分析。第7章对连续制氢过程中的热量变化规律进行了描述。第8章和第9章探讨了生物质多相流光合产氢体系的传质传热特性,并利用数值模拟的方式对多相流产氢体系的流场和温度场进行了数值分析。

本书可供可再生能源领域相关研究人员和工程技术人员,以及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

光合生物制氢光热质传递理论与数值分析/张全国等著. —北京:科学出版社, 2017

ISBN 978-7-03-051724-1

I. ①光… II. ①张… III. ①光合细菌—应用—制氢—传热传质学—研究
IV. ①TQ116.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 024874 号

责任编辑: 吴卓晶 / 责任校对: 陶丽荣

责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 北京睿宸弘文文化传播有限公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2017年3月第一次印刷 印张: 18 3/4 插页: 4

字数: 378 000

定价: 99.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈中科〉)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62137026 (BN12)

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

序

在世纪之交，美国和其他发达国家提出了“氢经济”这一概念，将氢能的研究推上了快速发展的道路。氢能技术的突破，对缓解国家能源依赖进口、消除国家安全忧虑，以及减少大气污染和温室效应都有重要意义。氢能这一零污染的清洁能源，成为未来发展中最有潜力的替代能源。利用高效光合产氢细菌进行光合生物制氢，可利用多种废弃生物质资源，且原料转化率高，有效降低了制氢成本，并实现了能源产出和废弃物利用的双重目标，具有显著的经济效益、社会效益和环保效益，由此可见，开展光合生物制氢技术研究具有重要意义。光合制氢过程中，光传输、热效应和传质情况等都对制氢过程有显著影响，因此，对制氢过程中的工程热物理问题进行研究，也是目前制氢领域的研究热点。可再生能源制备及利用与工程热物理领域的知识交叉，是实现光合制氢技术和理论突破的合理切入点，也是提高制氢潜力的关键环节，与制氢过程各环节环环紧扣，需要对传光、传热、传质等问题进行深入探究。

张全国教授是我国新能源行业的领军人物，几十年间，一直致力于推动光合生物制氢技术的深入研究和应用，是可再生能源和工程热物理领域教学和科研的代表之一。他在该领域的教学和科研实践中积累了丰富的经验和体会，指导了数十位可再生能源领域的博士后、博士研究生及硕士研究生等。他在光合生物制氢光热质传输理论与调控技术的研究领域取得了多项令人瞩目的科研成果，其对我国光合生物制氢技术的发展功不可没。本专著集合了张全国教授及其团队在光合生物制氢理论所取得的学术成果，描述了其在光合生物制氢过程、反应器研发、制氢工艺优化过程中存在的能量传输过程、光谱耦合特性、传热传质特性、流场及温度场分布等问题的研究进展。

本人有幸能先睹此书全稿，感到此书内容丰富、编排合理，对光合生物制氢过程中的传光、传热、传质等问题进行了分析，对相应研究成果进行了列举。本专著包含了其团队十年间的研究心血，本人认为本专著不仅可以作为可再生能源领域相关专业研究生的参考书籍，为其思路拓展及合理的实验设计提供帮助，同时也可供从事此方面工作的科技人员和生产人员参阅，具有重要的科研和实践意义。

中国工程院院士

左建辰

2016年5月29日

前 言

氢能是世界公认的最具发展潜力的清洁能源，在低碳和零碳能源经济时代脱颖而出。氢能因其高能量密度、原料来源广泛、制备形式多样等优点，得到越来越多的关注。其中，生物质制氢因其不消耗常规能源、产氢底物多样、无二次污染等优势，成为生物质能源研究的热门课题之一，我国十分重视生物质制氢科学技术的可持续发展，从科学基金到各类项目都对生物质制氢科学领域给予了特别支持，旨在强力促进氢能科学技术的全面可持续发展。

本书的著者及其研究团队在国家“十五”“十一五”“十二五”计划期间连续主持、承担了“863”计划、国家自然科学基金、教育部博士点基金等多项有关光合生物制氢理论与技术的研究课题，对光合生物制氢过程中存在的大量传光、传热、传质等工程热物理问题进行了探索，对光热质传输机理和调控手段进行了研究。本专著凝结了过去十余年间著者及其研究生们在光合生物制氢过程的工程热物理领域所开展的科学研究和原创性成果，研究水平处于国际先进地位。著者及其研究团队的研究内容涉及光合生物制氢理论与技术的方方面面，对光合生物制氢过程光热传输中的光热转化、光生化反应器内部及其与外界之间的热量传递、光合细菌生长代谢过程中的代谢热及反应热、生物质多相流体系的流场及温度场分布等内容进行了深入的研究。本书是对光合生物制氢光热质传递理论及数值分析等成果的系统性总结和展示。与常见的侧重知识性和技术性的书籍不同，本书是著者及其研究团队就光合生物制氢过程涉及的工程热物理理论方面的专著，体现了坚实的研究基础、显著的创新性和较强的实际应用潜力。

本书比较全面地从理论、技术和数值分析手段分析了光合生物制氢过程中的光热质传递规律及调控机理。对光合生物制氢过程、反应器研发、制氢工艺优化过程中存在的能量传输过程、光谱耦合特性、传热传质特性、流场及温度场分布等问题进行了阐述。全书共分9章。第1章详细列举了国内外专家学者对光合生物制氢领域各问题的研究进展，指出本书工作开展的重要性。第2章对环流罐式反应器内的光热传递过程及能量传输特性进行了详细的分析。第3章和第4章是对太阳能光合生物制氢过程中的光谱耦合特性和烟特性进行了研究。第5章列举了影响光合生物制氢系统产热速率的因素，分析了光合生物制氢热效应对光合细菌产氢能力的影响规律。第6章分析了光合生物制氢过程的温度场特性，并对系统内的能流关系和温度场进行了数值分析。第7章对连续制氢过程中的热量变化规律进行了描述。第8章和第9章探讨了生物质多相流光合产氢体系的传质传热特性，并利用数值模拟的方式对多相流产氢体系的流场和温度场进行了数值分析。

由于研究过程中, 各类问题及研究方法并不能截然分开, 因此在撰写中存在部分内容互相交叉的情况。全书内容分别由张全国博士(河南农业大学教授)、胡建军博士(河南农业大学教授)、周汝雁博士(上海海洋大学教授)、王素兰博士(郑州大学副教授)、荆艳艳博士(河南农业大学讲师)、张志萍博士(美国路易斯安那州立大学访问学者)、贺超博士(河南农业大学讲师)、曾凡硕士(郑州职业技术学院教师)、郭婕硕士(开封市鼓楼区农林局科员)等撰写。张全国教授、张志萍博士、贺超博士对全书进行了编辑统稿和定稿。农业部农村可再生能源新材料与装备重点实验室的博士研究生蒋丹萍、路朝阳、李亚猛和硕士研究生孙堂磊、张洋、魏斌、孙亚飞、陈笑、张甜、刘会亮、朱胜楠、夏晨曦、赵甲等也为本书的出版付出了辛勤的劳动, 生物质能源河南省协同创新中心为本书的出版工作提供了资助, 在此一并致以感谢。

此外, 感谢国家自然科学基金项目“生物质多相流光合产氢过程调控机理及光热传输特性研究”(51376056)、“超微化秸秆类生物质光合连续产氢过程及代谢热研究”(50976029)、“光合生物制氢体系的热效应及其产氢机理研究”(50676029)、“太阳能光合生物制氢体系及其光谱耦合特性研究”(50476087)和“暗光两步法生物制氢调控机理及能量梯级耦合特性研究”(51676065), 以及国家博士点专项研究基金“太阳能光合生物制氢过程的热动力学研究”(20060466001)和“生物质光合产氢过程热传递及转化特性研究”(20134105130001)等对本书的出版资助。

本书尽力对光合生物制氢研究过程中遇到的工程热物理科学问题进行系统地阐释, 以便读者能够对著者及其研究团队的光合生物制氢光热质传递理论与数值分析等相关研究工作有清晰的了解, 并为生物制氢科学领域的工程热物理研究者或学生提供理论和技术上的指导。对于书中难免存在的一些不足之处, 敬请有关同行专家和广大读者给予指正, 我们愿与广大同仁就光合生物制氢过程中的工程热物理问题开展进一步的探索和研究, 以期共同为推动生物制氢领域的工程热物理科学发展贡献力量。

张全国

2016年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 氢能	1
1.2 制氢技术的分类及特点	2
1.2.1 生物制氢技术的特点	3
1.2.2 生物制氢技术的分类	3
1.3 光合生物制氢技术的研究	7
1.3.1 光合生物制氢菌种选育技术	7
1.3.2 光合生物制氢工艺技术的研究	8
1.3.3 光合生物制氢原料预处理技术	10
1.3.4 光合生物制氢光生物反应器的研究	15
1.4 光合生物制氢过程中的工程热物理问题研究进展	21
1.4.1 光合生物制氢过程中的热效应	21
1.4.2 光合生物制氢过程中的传热特性	29
1.4.3 光合生物制氢过程的传光特性	30
1.4.4 光合生物制氢过程的传质特性	32
1.4.5 光合生物制氢过程的能量传输	35
1.5 光合生物制氢过程工程热物理问题研究的重要性	37
主要参考文献	38
2 环流罐式光合生物制氢反应器的能量传输	47
2.1 环流罐式光合生物制氢反应器热能传输过程研究	48
2.1.1 反应器内部热能传输过程研究	48
2.1.2 光合制氢过程中的产热速率	50
2.1.3 结果与讨论	55
2.2 环流罐式光合生物制氢反应器光能传输过程研究	56
2.2.1 环流罐式光合生物制氢反应器光能传输过程分析	57
2.2.2 结果与讨论	65
2.3 本章小结	65
主要参考文献	66
3 太阳能光合生物制氢系统的光谱耦合特性	68
3.1 光合产氢细菌的光谱耦合特性研究	68

3.1.1	光合产氢实验安排	69
3.1.2	高产菌株形态特征	71
3.1.3	光合细菌活细胞吸收光谱	72
3.1.4	不同波段下光合细菌生长特性和产氢特性研究	72
3.1.5	不同光合细菌产氢能力的研究	75
3.2	基于猪粪污水的光合生物制氢过程研究	76
3.2.1	原料浓度对产氢的影响	77
3.2.2	温度对产氢的影响	78
3.2.3	pH 对产氢的影响	78
3.2.4	不同 PSB 初期活性对产氢的影响	79
3.2.5	以猪粪污水为原料的太阳光光合产氢工艺优化	80
3.3	本章小结	82
	主要参考文献	83
4	太阳能光合生物制氢系统的焓分析	85
4.1	焓分析的技术路线和焓分析模型	85
4.1.1	焓值的计算	86
4.1.2	焓损失及焓平衡方程	89
4.1.3	焓分析模型	90
4.2	光合生物制氢系统的焓分析计算实例	93
4.2.1	光合生物制氢系统简介	93
4.2.2	光合生物制氢系统的运行	97
4.2.3	系统焓分析计算过程	98
4.2.4	影响光能转化率的因素	106
4.2.5	提高光能转化率的方法	107
4.3	本章小结	108
	主要参考文献	108
5	光合生物制氢系统的热效应	110
5.1	光合生物制氢系统热效应的试验安排	110
5.1.1	热效应分析试验装置	110
5.1.2	热效应分析主要参数的测定	111
5.2	影响光合生物制氢系统产热速率的因素分析	114
5.2.1	初始温度对光合细菌产氢系统产热速率的影响	114
5.2.2	光照强度对光合细菌产氢系统产热速率的影响	116
5.2.3	接种量对光合细菌产氢系统产热速率的影响	117

5.2.4	碳源对光合细菌产氢系统产热速率的影响	119
5.2.5	葡萄糖浓度对光合细菌产氢系统产热速率的影响	120
5.2.6	葡萄糖接入时间对光合细菌产氢系统产热速率的影响	122
5.2.7	NH_4^+ 浓度对光合细菌产氢系统产热速率的影响	123
5.3	光合生物制氢热效应对光合细菌产氢能力的影响	125
5.3.1	初始温度热效应对光合细菌产氢能力的影响	125
5.3.2	光照强度热效应对光合细菌产氢能力的影响	128
5.3.3	接种量热效应对光合细菌产氢能力的影响	130
5.3.4	碳源热效应对光合细菌产氢能力的影响	132
5.3.5	葡萄糖浓度热效应对光合细菌产氢能力的影响	134
5.3.6	葡萄糖接入时间热效应对光合细菌产氢能力的影响	137
5.3.7	NH_4^+ 浓度热效应对光合细菌产氢能力的影响	139
5.4	热效应对产氢酶活性的影响	141
5.4.1	初始温度对酶活性的影响	141
5.4.2	光照强度对酶活性的影响	142
5.4.3	接种量对酶活性的影响	142
5.4.4	碳源对酶活性的影响	143
5.4.5	葡萄糖浓度对酶活性的影响	144
5.4.6	NH_4^+ 浓度对酶活性的影响	145
5.5	热效应对氢气浓度和光合细菌生长的影响	145
5.5.1	初始温度对氢气浓度的影响	145
5.5.2	光照强度对氢气浓度的影响	146
5.5.3	接种量对氢气浓度的影响	147
5.5.4	碳源对细菌生长的影响	147
5.5.5	葡萄糖浓度对细菌生长的影响	148
5.5.6	NH_4^+ 浓度对细菌生长的影响	150
5.6	本章小结	150
	主要参考文献	153
6	光合生物制氢过程中的温度场特性研究	154
6.1	光合生物制氢系统的温度场试验研究	154
6.1.1	不同初始温度对系统温度变化的影响	156
6.1.2	光照强度对系统温度变化的影响	158
6.1.3	光合菌群接种量对系统温度变化的影响	160
6.1.4	初始 pH 对系统温度变化的影响	162
6.1.5	光合菌群的初期活性对系统温度变化的影响	164

6.1.6	不同光照时间对系统温度变化的影响	166
6.1.7	光合生物制氢系统温度场特性综合分析	168
6.2	光合菌群间歇产氢工艺的能流关系研究	170
6.2.1	间歇产氢过程中的能流关系研究	171
6.2.2	间歇工艺过程中产氢情况的影响	176
6.3	光合生物制氢系统温度场的数值分析	178
6.3.1	光合生物制氢过程瞬态温度场数值分析原理	178
6.3.2	ANSYS 软件与光合生物制氢温度场数值计算方法	180
6.3.3	光合生物制氢过程温度场数值模拟结果	184
6.4	本章小结	191
	主要参考文献	192
7	连续制氢过程中的热量变化规律	194
7.1	不同产氢基质对产氢过程中温度变化的影响	197
7.1.1	光合产氢初始阶段的升温过程分析	197
7.1.2	产氢稳定阶段的温度变化过程分析	214
7.2	本章小结	222
	主要参考文献	223
8	生物质多相流光合产氢体系的流变特性	224
8.1	秸秆类生物质光合产氢体系流动特征及产氢能力	224
8.1.1	材料与方法	225
8.1.2	折流式光合产氢反应器特征分析	228
8.1.3	固体的沉降能力	230
8.1.4	折流式连续产氢体系黏度和浊度变化	233
8.1.5	光合产氢反应器内速度分布规律	236
8.1.6	超微秸秆类生物质光合连续产氢试验研究	238
8.2	秸秆类生物质光合产氢体系速度场和浓度场数值模拟	246
8.2.1	控制方程	246
8.2.2	边界及初始条件	248
8.2.3	网格划分及求解方法	248
8.2.4	计算条件及相关假设	249
8.2.5	速度场数值模拟结果与分析	250
8.2.6	浓度场数值模拟结果与分析	259
8.3	本章小结	263
	主要参考文献	264

9 生物质多相流光合产氢体系的温度场分布特性研究	265
9.1 生物质多相流光合产氢体系温度场分析方法	266
9.1.1 生物质多相流光合产氢工艺	266
9.1.2 光生化反应器的运行	266
9.1.3 生物质多相流光合产氢系统温度的监控	267
9.1.4 分析方法	267
9.2 生物质多相流光合产氢体系温度场分析依据	268
9.2.1 生物质多相流光合产氢体系温度场分析的机理	268
9.2.2 温度场数值模拟过程的基本控制方程	269
9.2.3 生物质多相流光合产氢体系温度场的有限元方法	269
9.3 生物质多相流光合产氢系统的 FLUENT 数值模拟	270
9.3.1 FLUENT 软件简介	270
9.3.2 生物质多相流光合生物制氢体系传热过程的建模	271
9.3.3 FLUENT 相关模型的选择及假设	273
9.3.4 折流板式光生化反应器内的导热问题基本分析过程	274
9.4 参数调整对温度场分布的调控	280
9.4.1 入口流速不同对制氢系统温度场的影响	280
9.4.2 反应器结构不同对制氢系统温度场的调控	282
9.4.3 不同反应条件下的产氢验证实验	284
9.5 本章小结	285
主要参考文献	286

1 绪 论

1.1 氢 能

能源是人类赖以生存和发展的重要物质基础。随着全球经济的迅猛发展，化石能源的大规模开发利用带来了全球性环境问题，能源短缺、资源枯竭、环境恶化，人类的发展甚至生存受到前所未有的威胁。因 CO_2 大量排放造成的温室效应，导致了极端天气的增加，全球气候变暖。频频出现的雾霾天气也成为危害人类健康的重要原因之一。这一切不利因素的出现，都促使人类开始重视替代能源的开发和利用。从 1850~2150 年全球能源供应趋势图（图 1.1）可以看到，全球能源供应是由固体向液体，再向气体形式的逐渐转化，最终氢气将会成为全球能源供应的主要来源。氢能是人类能够从自然界获取的，储量最丰富且高效的合能体能源。

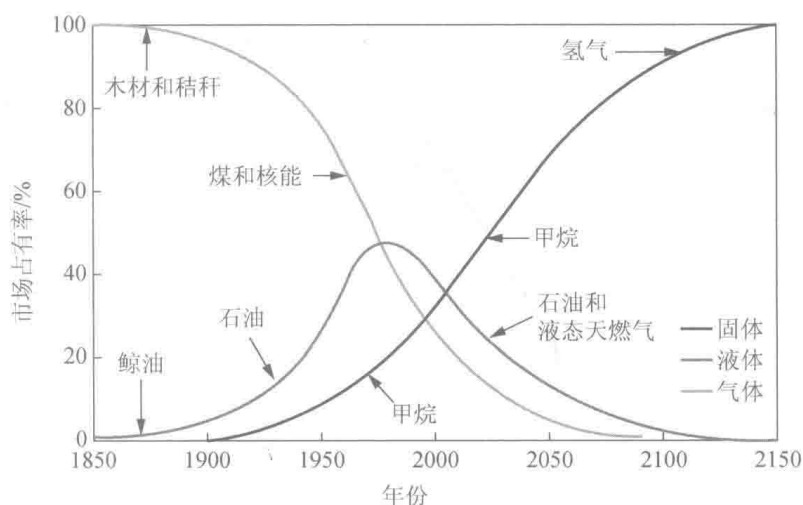


图 1.1 1850~2150 年全球能源供应趋势

Fig.1.1 Trend of energy supply in the world from 1850 to 2150

路锦程在中国能源发展面临的挑战及应对措施探讨中指出，以氢的规模制备和高效利用为标志的氢经济的出现为我国解决日趋严峻的能源短缺、环境污染等问题提供了一种全新的战略选择，对于氢能的开发和利用将是今后能源发展的关键。

氢能清洁无污染、能量密度高、可再生和应用形式多，是一种理想的能源载体，而被能源界公认为最理想的化石燃料的替代能源。氢能的主要特点为：①氢是最洁净的燃料。氢作为燃料使用，其最突出的优点是与氧反应后生成的是水，

不会像化石燃料那样产生诸如一氧化碳、二氧化碳、碳氢化合物、硫化物和粉尘颗粒等对环境有害的污染物质,因此它是最洁净的燃料。氢在空气中燃烧时可能产生少量的氯化氢,经过适当处理也不会污染环境,而通过燃料电池转换为电能则完全转化为洁净的水,而且生成的水还可继续制氢,反复循环使用,氢能的利用将使人类彻底消除对温室气体排放造成全球变暖的担忧。②氢能的效率高。由于热力学第二定律的作用,所有将燃料的化学能转化为机械能的热机都伴随着一定比例的冷源损失,目前效率最高的火力发电厂的能源转化效率只不过在 40%左右,内燃机的效率一般不超过 30%。一百多年以来,科学家们一直在寻找不受热力学第二定律限制的能源转换方式,燃料电池就是其中一种。理论上燃料电池可以使用多种气体燃料,但目前真正技术上取得突破的只有氢气,这使得氢能成为目前转换效率最高的能源。目前燃料电池的转换效率为 60%~70%,还有继续提高的潜力。③氢是可储存的二次能源。二次能源可以分成两类,一类是电力、热力等基本不可储存携带的能源,另一类是汽油、柴油等可以储存携带的能源,两类能源是不能互相替代的。电能可从各种一次能源中生产出来,例如煤炭、石油、天然气、太阳能、风能、水力、潮汐能、地热能、核燃料等均可直接生产电能。而汽油、柴油等则几乎完全依靠石油资源。随着经济的发展,人们需要越来越多的旅行,物资需要越来越快的运输,快速便捷的交通工具是现代文明的象征,在这些交通工具上,只能使用可储存携带的二次能源。清洁可再生的高能量密度的氢能源将得到越来越多的重视。

1.2 制氢技术的分类及特点

氢气的生产有常规制氢方法和生物法两种途径,常规的制氢方法主要有电解水制氢、矿物燃料制氢、生物质制氢、其他含氢物质制氢、化学法制氢及生物法制氢等。①电解水制氢:已经是比较成熟的一种传统制氢方法,也是国内外广泛采用的制氢方法,水为原料制氢过程是氢与氧燃烧生成水的逆过程,因此只要提供一定形式的能量,则可使水分解。该法制得的氢纯度高,工艺过程简单,无污染,但电解水制氢能耗较高,一般生产每立方米氢气电耗为 $4.5\sim 5.5\text{kW}\cdot\text{h}$,制氢效率低且消耗大量电能等决定了电解水制氢的生产成本高等缺点,并不能真正解决目前的能源危机和环境污染等问题。②矿物燃料制氢:以矿物燃料(主要为煤、石油及天然气为原料)制取氢气是当今制取氢气最主要的方法,制得的氢气主要作为化工原料(如生产合成甲醇、合成氨等)。用矿物燃料制氢的方法包括含氢气体的制造、气体中 CO 组分变换反应及氢气提纯等步骤,该方法在我国都具有成熟的工艺,并建有工业生产装置。③生物质制氢:通过热化学方式将生物质转化为富含氢的可燃气,然后通过气体分离得到纯氢。某些技术路线与煤气化制氢相似,但生物质的硫含量和灰分含量较低,氢含量高,比矿物燃料更适用于

热化学转换工艺。④其他含氢物质制氢：国外曾研究从硫化氢中制取氢气，我国也有丰富的 H_2S 资源，从硫化氢中制取氢有各种方法，我国在 20 世纪 90 年代开展了多方面的研究，如石油大学进行了“间接电解法双反应系统制取氢气与硫磺的研究”，中国科学院感光研究所等单位也进行了“多相光催化分解硫化氢的研究”及“微波等离子体分解硫化氢制氢的研究”等，取得了一定进展。

⑤化学法制氢：已经作为比较成熟的技术应用于大规模的工业化生产，目前大约 90% 的氢气是由天然气或由轻油高温裂解、重油氧化、煤气化、热化学循环等化学生产法生产。由于化学生产法均以消耗矿物能源为代价，生产过程中不可避免造成对环境的污染，而且除电解法外均需在高温、高压或强酸强碱的条件下进行，反应条件苛刻，成本很高。因此同样不能从根本上解决能源和环境污染问题，不适应社会发展的要求。⑥生物法制氢：通过微生物的作用将有机质分解制取富含氢的气体，然后通过气体分离得到纯氢。生物法制氢具备制氢过程清洁无污染、不需要消耗矿物资源等突出优点。所用原料为有机废水、城市垃圾或者工农业废弃物等生物质原料，且在常温、常压和接近中性的温和条件下即可进行产氢反应。产氢底物来源丰富，制氢成本较低。生物法制氢既实现了废弃物资源化利用，降低了环境污染，又提供了清洁的氢能源，缓解了能源危机，因此生物制氢技术受到科学家的广泛重视。与传统的物理化学方法相比，生物制氢利用某些微生物代谢过程来生产氢气的一项生物工程技术，作为一种发展前景广阔的环境友好型制氢新方法，利用生物方法进行氢气生产越来越受到人们的关注。

1.2.1 生物制氢技术的特点

生物制氢技术是产氢微生物通过光能或发酵途径，在常温常压的水溶液中以自然界中的有机化合物为底物，进行催化产氢的过程，与需要提供高温或高压环境的化学法或电化学法等常规制氢方法相比，具有以下特点：①反应条件温和。氢气产出是源于产氢微生物自身的新陈代谢，不需要提供高温高压，在接近中性的环境下便可进行，能耗低，且适合于在生物质或废弃物资源丰富的地区建立小规模制氢车间，输运环节的节省，一定程度上降低了制氢成本。②可利用多种可再生碳水化合物为产氢底物，如各种工农业废弃物和有机废水，有效地将能源产出、废弃物再利用和污染治理等结合，在实现废弃物资源化利用的同时，削减了制氢成本。对农林废弃生物质资源和能源作物的利用开发，能显著提高生物能源的产量。③制氢工艺多样，包括利用绿藻和蓝藻等进行的直接和间接光解水反应、厌氧细菌黑暗环境中的发酵有机物制氢、光合细菌在光照下利用有机物代谢产氢等。

1.2.2 生物制氢技术的分类

1.2.2.1 光解水制氢技术

蓝细菌和绿藻的产氢属于光解水制氢，它们是在厌氧条件下，通过光合作用

分解水产生氢气和氧气, 所以通常也称为光分解水产氢途径。其作用机理和绿色植物光合作用机理相似。这一光合系统中, 具有两个独立但协调起作用的光合作用中心, 为接收太阳能分解水产生 H^+ 、电子和 O_2 的光合系统 II (PS II) 以及产生还原剂用来固定 CO_2 的光合系统 I (PS I)。PS II 产生的电子, 由铁氧化还原蛋白携带经由 PS II 和 PS I 到达产氢酶, H^+ 在产氢酶的催化作用下在一定的条件下形成 H_2 。产氢酶是所有生物产氢的关键因素, 绿色植物由于没有产氢酶, 所以不能产生氢气, 这是藻类和绿色植物光合作用过程的重要区别所在, 因此除氢气的形成外, 绿色植物的光合作用规律和研究结论可以用于藻类新陈代谢过程分析。Benemann 研究了绿藻的混合产氢途径, 采用开放池塘培养绿藻使其固定 CO_2 储存碳水化合物 (绿藻的生物质), 然后将培养好的绿藻转入黑暗、密闭的厌氧发酵容器中进行氢气生产。Belkin 等分离到 *Chromatium* sp. Miami PBS1071, 对其研究发现它是他们见到的繁殖速度最快的海洋光合微藻, 其倍增时间仅为 1.75h, 研究发现它不能利用碳水化合物, 但能利用其他多种碳源和氮源进行生长繁殖。Sasikala 等研究了 *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 的生长阶段、产氢基质 pH 以及谷氨酸含量与产氢速率之间的关系, 结果表明菌种生长的静止期对产氢有利, pH 以及谷氨酸含量对产氢速率和氢气产量有较大影响, 同时还研究了光照度和细胞生长速度及产氢量之间的关系, 结果表明, 高光照度不会抑制细胞生长和产氢, 这与绿藻生长和产氢会受到强光的抑制不同。许多研究表明, 藻类产生 H_2 的同时产生 O_2 是其不能连续产氢的主要障碍, 因为产氢酶对氧气极其敏感, 而氢气吸收酶的活性不受 O_2 的影响。Lee 等研究发现, 绿藻可能比蓝细菌具有更高的产氢效率, 因为蓝细菌的氮酶需要生物体的能量载体三磷酸腺苷 (ATP) 参与才能起作用。光解水制氢存在很多优点, 如只需要水为原料、太阳能转化效率比树和作物高 10 倍左右、有两个光合系统等, 但也有很多缺点如不能利用有机物、不能利用有机废弃物、需要光照、需要克服氧气的抑制效应、光转化效率低, 最大理论转化效率为 10%、复杂的光合系统产氢需要克服的自由能较高等, 从而影响了光解水生物产氢技术的发展。

1.2.2.2 厌氧暗发酵制氢技术

厌氧暗发酵有机物制氢是通过厌氧微生物可在黑暗条件下将有机物降解制取氢气。许多厌氧微生物在氮化酶或氢化酶的作用下能将多种底物分解而得到氢气。这些底物包括甲酸、丙酮酸、CO 和各种短链脂肪酸等有机物、硫化物、淀粉纤维素等糖类。这些物质广泛存在于工农业生产的高浓度有机废水和人畜粪便中, 利用这些废弃物制取氢气, 在得到能源的同时还会起到保护环境的作用。目前厌氧微生物对废水中有机物的转化效率还较低。科学家对厌氧发酵有机物制氢的过程开展了研究, 在菌种选育、驯化和反应器结构方面进行了较多的工作。Bagai

等研究了三株厌氧发酵细菌混合连续产氢时氮源对氢气产量的影响, 结果发现向产氢基质间歇性地添加氮源是保证细胞活性的必要条件, 定期添加氮源延长了氢气产量。Zhu 等用琼脂固定 *Rhodobacter sphaeroides*, 利用豆腐加工厂废水产氢, 得出最大产氢速率为 2.1L/h。Singh 等进行了高温产氢光合细菌的筛选。Tanisho 等研究了 *Enterobacter aerogenes* 产氢的工艺条件, 发现不断排出液相中的 CO_2 对产氢有促进作用, 产氢基质的 pH 对产氢量有显著影响, pH 为 7 时该菌生长最快。Kumar 等研究了用木屑固定 *Enterobacter cloacae* 进行产氢实验, 稀释速率为 0.93/h 时的产氢速率为 44mmol/h。Sasikala 等研究了红球菌利用乳酸发酵厂废水间歇和连续产氢, 结果发现乳酸废液是很好的产氢基质。Rousset 等研究发现当将 *Plectinema boryanum* 从含氮有氧培养基转入微氧或厌氧的无氮培养基中时有氢气产生。Banerjee 等研究表明 NH_4Cl 和 KNO_3 的混合氮源能促进 *Azolla Anabaena* 产氢。哈尔滨工业大学较早开展了厌氧法生物制氢技术的研究, 以有机废水为原料, 利用驯化厌氧微生物菌群的产酸发酵作用生产氢气, 形成了集生物制氢和高浓度有机废水处理为一体的综合工艺, 取得了阶段性研究成果。研究表明, 利用两相厌氧处理工艺的产酸相通过厌氧发酵法从有机废水中制取氢气是可行的。该技术将生物制氢工艺和高浓度的有机废水处理相结合, 在有效治理有机废水的同时可回收大量的氢气, 具有很好的经济效益和环境效益。虽然厌氧细菌能够分解糖类产生氢气和有机酸, 但对底物的分解不彻底, 不能进一步分解所生成的有机酸而生产氢气, 氢气产率较低。

1.2.2.3 光合生物制氢技术

光合细菌制氢是在一定光照条件下, 通过光合微生物分解有机物产生氢气。普遍认为, 光合细菌制氢很有发展前景。据美国太阳能研究中心估算, 如果光能转化率能达到 10%, 就可以同其他能源竞争。光合制氢与其他生物制氢技术相比具有只含有光合色素系统 I、不产生 O_2 、工艺简单、可利用太阳能以及能量利用率高, 光转化的理论效率可达 100% 光合细菌在光照条件下可利用多种小分子有机物作为产氢原料, 它利用太阳光照的波谱范围较宽等优点, 使得产氢需要克服的自由能较小 (乙酸光合细菌产氢的自由能只有 +8.5kJ/mol H_2), 终产物氢气组成可达 95% 以上, 且产氢过程中也不产生对产氢酶有抑制作用的氧气, 是一种最具发展潜力的生物制氢方法, 因而得到了众多研究者的关注。有关光合制氢的最早报道, 始于 1937 年 Nakamura 观察到的 PSB 在黑暗中释放氢气的现象。1949 年, Gest 和 Kamen 则报道了深红螺菌 (*Rhodospirillum*) 在光照条件下的产氢现象, 同时还发现了深红螺菌的光合固氮作用。但受到光转化效率、生物制氢途径等因素的制约, 一直没有进行深入的研究。1973 年美国的能源危机促使了生物制氢应用性研究的进行。国内外光合制氢的研究主要包括: 产氢机理、产氢工艺条件、产

氢菌种、产氢工艺路线、产氢酶以及光转化效率和反应器等。Singh 等进行了高温产氢光合细菌的筛选，从三种水生植物中分离到 4 株光合细菌，根据细胞形态和染色分析，鉴定为 *Rhodospseudomonas* sp.，分别记为 BHU1~BHU4，研究表明，BHU1 和 BHU4 两株菌在印度赤道高温天气下具有较好的产氢效果。山东大学微生物技术国家重点实验室也对产氢光合细菌进行了一系列的研究工作，选用有机废水主要降解产物——乙酸为唯一氢供体，在自然生态环境条件下，利用紫色非硫细菌培养基，紫色硫细菌培养基和绿硫细菌培养基，从不同的水域环境中进行了产氢光合细菌的筛选。从影响太阳能转化效率主要因素出发，对分离纯化的 15 株光合细菌进行形态学特征的研究基础上，着重进行了最适生长温度、光合色素成分、利用硫化物能力和耐盐能力的测定。厦门大学龙敏南等研究了光合细菌的可溶性氢酶的理化性质及初级结构。中国科学院化学研究所马淑华、张小东等对红假单孢菌的光合反应中心电子传递的机理、结构以及结构与功能之间的关系进行了较为深入的研究。

近几年已有少数学者从提高光合细菌的光转化效率方面着手对光合生物制氢进行了实验研究，河南农业大学农业部可再生能源新材料与装备重点实验室利用猪粪污水等作为原料进行了高效光合细菌产氢菌群的筛选与培养，并对光合产氢菌群的产氢工艺条件、太阳能光合产氢细菌光谱耦合特性、不同产氢基质的产氢及产氢过程中的工程热物理等方面的问题都进行了深入研究，并取得了一些重要进展。

生物制氢的各种途径各有其优缺点及产氢特性，见表 1.1。

表 1.1 不同生物制氢途径的对比
Table 1.1 Comparison of different biohydrogen production methods

产氢 工艺	产氢速率 / (mL · sH ₂ L ⁻¹ · h ⁻¹)	产氢量 / %	优点	缺点	前景展望
生物 光解 水制 氢	2.5~13 ^a	≤0.1 ^b	用之不尽的产氢基 质（水）；完全的碳 独立途径；产物单 一，为氢气和氧气	产生 O ₂ ，氢化酶会消耗 H ₂ ；光合转化效率低； 存在形成爆炸性混合 气体的潜在危险；需要 较大的表面积；反应器 需光，容积产气率较低	突变体的研究；固定 化技术的引入；抗氧 氢化酶的开发；材料 科学技术的突破
光发 酵制 氢	12~83 ^c	≤1 ^d ， 80 ^e	可利用多种废弃物 资源；几乎可实现 基质的全部转化； 可利用暗发酵废液 提取 H ₂	需要光生化反应器；固 氮酶产氢效率低；光合 转化效率低；需要较大 的表面积	代谢工程改良菌株 性能；利用氢酶代替 固氮酶；突变体的研 究；材料科学技术的 突破