



GUANGHE SHENGWU
ZHIQING LILUN YU JISHU

光合生物制氢 理论与技术

张全国 等 著

 科学出版社

光合生物制氢理论与技术

张全国 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书比较全面地从理论上和技术上解答了光合生物制氢研究过程中常见的问题。书中分别对光合生物制氢过程中的菌种选育、原料预处理、制氢工艺优化、反应器设计及其研发等进行了阐述。第1章详细列举了国内外专家学者对该领域各问题的研究进展,指出本书工作开展的重要性。高效光合产氢菌种的选育和光合细菌连续培养系统的研发在第2章中进行了详细的描述。第3章则是对产氢过程中的产氢基质、光源、金属离子、反应器形态等对光合生物制氢过程的影响进行了阐释与工艺优化技术整合。第4章是对光合生物制氢过程中产氢原料预处理科学与技术问题的阐述,探讨了不同预处理方式对产氢原料产氢潜力的影响。第5章对课题组自主研发和改进的光合生物制氢系统进行了介绍。

本书可供可再生资源领域相关研究人员和工程技术人员,以及高等院校有关专业的本科生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

光合生物制氢理论与技术/张全国等著. —北京:科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-049801-4

I. ①光… II. ①张… III. ①光合细菌—应用—制氢—研究 IV. ①TE624.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第210850号

责任编辑:吴卓晶 / 责任校对:马英菊

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>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年10月第一版 开本:B5(720×1000)

2016年10月第一次印刷 印张:32 1/2 插页:4

字数:650 000

定价:150.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈京华虎彩〉)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62137026 (BA08)

版权所有,侵权必究

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

《光合生物制氢理论与技术》 撰写委员会

主 任

张全国

副主任

张志萍 胡建军 李 刚 周雪花 王 毅

委 员

(按姓氏笔画排序)

王素兰	尤希凤	申翔伟	冯宜鹏	师玉忠
朱艳艳	任 晓	安 静	杜金字	李亚丽
李鹏鹏	李德峰	杨晋晖	张 川	张丙学
张军合	陈 蕾	岳建芝	周汝雁	荆艳艳
贺 超	原玉丰	郭 婕	蒋丹萍	韩滨旭
曾 凡	赫倚风			

序

在新能源发展日新月异的今天，氢能作为清洁零污染的高能量密度能源，得到了越来越多的重视。氢能利用技术的开发，也助力了氢能经济的到来。利用高效光合产氢细菌进行的光合生物制氢，是诸多制氢方式中最为节能环保的一种制氢手段，其可利用多种废弃生物质资源，且原料转化率高，并可与暗发酵生物制氢等结合，实现终端产物的再利用。因此，对光合生物制氢科学与技术开展研究，是缓解能源危机、保护生态环境的有效途径之一。

张全国教授是我国农村可再生能源领域的领军人物，几十年间一直致力于可再生能源的研发，是可再生能源和工程热物理领域教学和科研的老教授之一。他在该领域的教学和科研实践中积累了丰富的心得和体会，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。他在光合生物制氢领域取得了多项令人瞩目的科研成果，并应邀前往国内外著名高校进行访问及学术交流，其对我国光合生物制氢科学技术的发展功不可没。近几年，他集合了他以及团队成员在光合生物制氢理论与技术研究方面所取得的学术成果，撰写了这本专著。书中描述了其在高效光合产氢菌种选育、产氢原料预处理、制氢工艺优化、制氢系统研发等领域的分析与研究。

本人有幸能先睹此书全稿，感到此书内容丰富、编排合理，以生物发酵及可再生能源研究过程的工艺过程前后为序，逐章描述了生物制氢过程各环节的关键问题、研究手段及取得的成果。同时在撰写过程中，尽力考量了上下文联系，即先阐明各环节的重要性及关键作用，然后再介绍有关的科研手段及实验方法，最后对各实验操作过程及结果分析进行了详细的阐述。本书包含了其团队10年间的研究心血，本人认为本书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研人员和技术人员参阅。本书的出版，弥补了我国光合生物制氢领域学术专著的空白，具有重要的科研和实践意义。



中国工程院院士

中国科学院广州能源研究所

2016年3月

前 言

氢能是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。探索高效低成本制取氢气的科学方法和途径已成为世界各国公认的研究热点，有力推动了常规能源制氢、光解水制氢、生物法制氢等科学技术的迅速发展。其中，生物法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，得到了诸多学者广泛的关注。近年来，我国高度重视氢能科学技术的发展，制定出氢能科学技术发展路线图，并投入了大量的资金和人力资源用于资助氢能源的研究和开发，以摆脱遏制我国经济长期发展的能源短缺瓶颈，力争使其成为未来能源供应系统的支柱。

本书作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，提出了较为系统的光合生物制氢理论与技术。本书凝结了作者及其30多位研究生过去十余年来在光合生物制氢领域所开展的科学研究进展和原创性成果，在国内外发表了百余篇学术论文，申请了近20项国家发明专利，建成了世界最大的太阳能光合生物连续制氢试验装置，其研究水平处于国际生物制氢科学领域的学术前沿。作者的研究涉及高效光合产氢细菌的选育、光合细菌生长及产氢基质的优化筛选、产氢原料的预处理工艺优化以及光合产氢系统的设备及装置研发等多个方面。本书是对光合生物制氢理论与技术研究成果的系统性总结和展示，内容覆盖了光合生物制氢理论与技术的方方面面，而不是对具体研究内容的列举。与常见的侧重知识性和技术性的书籍不同，本书是作者及其研究团队就光合生物制氢理论与技术方面出版的一本专著，体现了坚实的研究基础和显著的创新性。

全书共分5章，比较全面的从理论上和技术上解答了光合生物制氢研究过程中常见的科学与技术问题，对光合生物制氢过程中的菌种选育、原料预处理、制氢工艺优化、反应器及其装备研发等问题进行了阐述。第1章综述了国内外专家学者对光合生物制氢领域诸多问题的研究进展以及开展光合生物制氢理论与技术研究工作的重要性；第2章和第3章分别对高效光合产氢菌种的选育及产氢原料的预处理技术进行了详细的描述；第4章介绍了主要工艺参数对光合生物制氢过程的影响规律及其优化试验方法；第5章介绍了光合生物制氢系统及其运行试验结果。由于研究过程中，各个研究内容及研究方法不能截然分开，因此在本书撰写中存在个别内容互相交叉的情况。

本书第1章主要由荆艳艳博士负责编撰、第2章主要由王毅博士负责编撰、

第3章主要由贺超博士负责编撰、第4章主要由胡建军教授负责编撰、第5章主要由周雪花副教授负责编撰,张全国教授、张志萍博士对全书进行了编辑统稿和定稿。此外,参与本书撰写工作的还有周汝雁博士(上海海洋大学教授)、王素兰博士(郑州大学副教授)、师玉忠博士(河南科技学院教授)、岳建芝博士(河南农业大学副教授)、李刚博士(河南农业大学副教授)、杜金字博士(河南牧业经济学院讲师)、李德峰博士(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)、蒋丹萍博士(美国俄亥俄州立大学访问学者)、王毅博士(北京林业大学博士生)、李亚丽硕士(北京城市学院教务处老师)、冯宜鹏硕士(中国科学院大学博士生)、杨晋晖硕士(郑州市二七区新型城镇化建设办公室科员)、申翔伟硕士(郑州文化路街道办事处科员)、韩滨旭硕士(睢县产业集聚区管委会科员)、安静硕士(河南油田工程咨询有限公司工程师)、陈蕾硕士(华为技术有限公司工程师)、朱艳艳硕士(河南中原环保有限公司工程师)、尤希凤博士(美国科罗拉多州立大学访问学者)、张川博士后(华北水利水电大学教师)、李鹏鹏硕士(河南职业技术学院副教授)、原玉丰硕士(新乡学院高级经济师)、曾凡硕士(郑州职业技术学院教师)、赫倚风硕士(上海交通大学博士生)、郭婕硕士(开封市鼓楼区农林局科员)、张军合硕士(河南科技学院副教授)、张丙学硕士(河南路贝卡节能技术有限公司工程师)、任晓硕士(郑州锅炉有限公司工程师)等。农业部可再生能源新材料与装备重点实验室的博士研究生路朝阳、李亚猛以及硕士研究生孙堂磊、张洋、魏斌、孙亚飞、陈笑、张甜、刘会亮等也为本书的编撰工作付出了辛勤的劳动,在此一并表示感谢。

本书努力将光合生物制氢研究过程中遇到的科学问题进行系统的阐释,以便读者能够对著者及其研究团队的相关研究工作有清晰的了解,并为生物制氢科学领域的研究者或学生提供理论和技术上的帮助。对于书中存在的问题和疏漏,敬请有关同行专家和广大读者给予指正,我们愿与广大同仁开展进一步的探讨和合作,以期共同为推动生物制氢科学技术发展贡献力量。

张全国

2016年3月

目 录

序

前言

1 绪论	1
1.1 氢能	1
1.2 制氢技术的分类及特点	2
1.3 光合生物制氢工艺技术研究进展	7
1.3.1 光合生物制氢菌种选育技术	7
1.3.2 光合生物制氢原料预处理技术	15
1.3.3 光合生物制氢工艺过程	20
1.4 光合制氢生物反应器的研究进展	21
1.4.1 光合生物制氢反应器的主要结构形式	21
1.4.2 光合细菌制氢反应器光源的选择	29
1.4.3 光合细菌制氢反应器材料的选择	30
1.4.4 光合生物制氢反应器存在的主要问题	30
1.5 光合生物制氢过程研究的重要性	32
主要参考文献	33
2 光合产氢细菌选育技术	42
2.1 高效光合产氢细菌的富集与筛选	42
2.1.1 菌种富集与筛选的试验设计	43
2.1.2 光合产氢细菌混合菌群的培养基优化	47
2.1.3 光合产氢细菌混合菌群的富集与筛选	48
2.1.4 光合产氢细菌混合菌群的分离鉴定	50
2.1.5 光合产氢细菌混合菌群的产氢特性	67
2.1.6 小结	70
2.2 光合产氢细菌菌群特性研究	71
2.2.1 光合细菌生长性能的研究	71
2.2.2 基于连续制氢的产氢光合细菌相关特性研究	85
2.2.3 连续制氢工艺中光合细菌菌落特性的研究	95
2.2.4 利用猪粪的连续产氢工艺中光合细菌菌落特性研究	105
2.3 光合产氢细菌的生长动力学特性研究	111
2.3.1 光合产氢细菌培养工艺的单因素优化	112

2.3.2	光合产氢细菌培养工艺的多因素优化	119
2.3.3	光合产氢菌群生长动力学模型的构建	122
2.3.4	小结	125
2.4	光合产氢细菌连续培养系统及装置研究	125
2.4.1	活塞流循环连续光合细菌培养模式构建	125
2.4.2	辅光式光合细菌连续培养系统研究	139
2.4.3	小结	148
	主要参考文献	150
3	光合生物制氢产氢工艺技术研究	153
3.1	产氢基质对光合生物制氢过程的影响	153
3.1.1	碳源对光合细菌生长和产氢过程的影响	153
3.1.2	氮源对光合细菌生长和产氢过程的影响	160
3.1.3	以葡萄糖为产氢基质的光合生物制氢过程研究	167
3.1.4	以超微粉碎高粱秸秆酶解料液为产氢基质的光合生物制氢过程研究	179
3.1.5	小结	194
3.2	光源对光合生物制氢过程的影响	195
3.2.1	光合产氢菌群活细胞吸收光谱的研究	196
3.2.2	不同光源对光合细菌生长和产氢的影响	198
3.2.3	不同光源对光合产氢菌群产氢特性影响的均匀设计试验	208
3.2.4	小结	212
3.3	金属离子对光合生物制氢过程的影响	213
3.3.1	铁离子对光合细菌产氢过程的影响	214
3.3.2	镍离子对光合细菌产氢过程的影响	216
3.3.3	锌离子对光合细菌产氢过程的影响	218
3.3.4	光合生物制氢过程中金属离子添加量的正交试验优化	220
3.3.5	小结	220
3.4	反应器形态及操作方式对光合生物制氢过程的影响	220
3.4.1	光合细菌生产菌种连续培养装置及运行性能	221
3.4.2	不同搅拌方式及水力停留时间对光合生物制氢过程的影响	233
3.4.3	小结	249
3.5	本章总结	250
	主要参考文献	250
4	光合生物制氢原料预处理技术	253
4.1	秸秆与粪便预混预处理技术	253
4.1.1	不同因素对预混预处理效果的影响	254
4.1.2	基于响应面法的预混预处理技术优化	256

4.2 秸秆类生物质微生物预处理技术	265
4.2.1 单菌种微生物预处理技术	267
4.2.2 双菌种微生物预处理技术	272
4.2.3 多菌种微生物预处理技术	278
4.3 秸秆类生物质的超微化粉碎预处理技术	281
4.3.1 超微预处理工艺的单因素实验优化	282
4.3.2 超微预处理工艺的多因素实验优化	285
4.3.3 小结	286
4.4 秸秆类生物质球磨粉碎及酶解糖化耦合预处理技术	287
4.4.1 不同球磨时间高粱秸秆的酶解反应速率变化	288
4.4.2 不同粉碎时间高粱秸秆粉体的酶解动力学参数	291
4.4.3 几种反应因素对酶解糖化效果的影响	293
4.4.4 高粱秸秆酶解反应工艺的响应面法试验优化	296
4.4.5 纤维素酶回收利用技术研究	302
4.4.6 小结	305
4.5 秸秆类生物质原料的乙酸预处理技术	306
4.5.1 乙酸预处理工艺的单因素优化	307
4.5.2 乙酸预处理工艺的多因素试验优化	312
4.5.3 小结	317
4.6 本章总结	318
主要参考文献	318
5 光合生物制氢反应器及系统研究	320
5.1 环流罐式光合生物制氢反应器	320
5.1.1 环流罐式光合生物制氢反应器设计思路	320
5.1.2 环流罐式光合生物制氢反应器主体设计过程	322
5.1.3 环流罐式光合生物制氢反应器运行模式	326
5.1.4 基质的输送及反应液的混合特性研究	326
5.1.5 生化反应器光能采集传输系统设计	331
5.1.6 环流罐式反应器温控系统的设计	334
5.1.7 环流罐式光合生物制氢反应器的运行试验	339
5.1.8 小结	347
5.2 太阳能光合生物连续制氢装置研究	348
5.2.1 太阳光聚焦传输系统研究	349
5.2.2 利用畜禽粪便污水的太阳能光合生物连续制氢系统结构设计	363
5.2.3 光合生物制氢系统的传光性能	366
5.2.4 小结	371

5.3 太阳能光合细菌连续制氢系统研制	372
5.3.1 光合细菌连续制氢系统设计的指导思想及设计方案	372
5.3.2 光源选择及聚光传输系统设计	376
5.3.3 光合细菌连续制氢系统反应器及辅助单元设计	386
5.3.4 消泡剂的添加对光合细菌连续制氢系统运行的影响	401
5.3.5 光合细菌连续制氢系统的启动特性研究	404
5.3.6 以葡萄糖合成底物为原料时系统运行特性研究	414
5.3.7 连续制氢系统最适粪便污水产氢底物的选择	427
5.3.8 光合细菌连续制氢试验系统以牛粪为原料的产氢运行特性	430
5.3.9 小结	436
5.4 太阳能光合生物连续产氢自控系统研究	438
5.4.1 太阳能光合生物连续产氢自控系统组成及其工作原理	438
5.4.2 太阳能光合生物连续产氢过程自动控制系统的特性	440
5.4.3 太阳能光合生物连续产氢自控系统的设计要求	441
5.4.4 太阳能光合生物连续产氢温度控制系统的研发	442
5.4.5 太阳能光合生物连续产氢 pH 控制系统的研发	452
5.4.6 太阳能光合生物连续产氢流量控制系统的研发	461
5.4.7 太阳能光合生物连续产氢供光单元控制系统设计	468
5.4.8 太阳能光合生物连续产氢系统太阳能利用单元部分的参数确定	471
5.4.9 太阳能光合生物连续产氢总体控制系统设计	473
5.4.10 太阳能光合生物连续产氢自控系统优化设计	481
5.4.11 太阳能光合生物连续产氢自控系统运行试验	482
5.4.12 产氢系统整体系统的运行	499
5.4.13 小结	501
5.5 本章总结	502
主要参考文献	505

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严重的全球性环境问题，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已经成为危害人类健康的重要因素之一。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可以看到（见图 1.1），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。

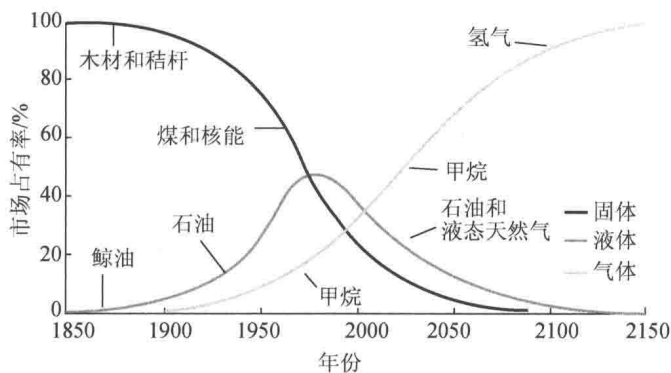


图 1.1 1850~2150 年全球能源供应趋势

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

产生少量的氮化氢，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水电解法制氢、矿物燃料制氢、生物质制氢、其他含氢物质制氢以及化学法制氢等。

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 4.5~5.5kW·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生物质热化学转换制氢：是指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 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黄的研究”,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:生物法制氢是指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各国科学家的广泛重视。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。

生物制氢技术的特点及分类如下。

1.2.1.1 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。

1.2.1.2 生物制氢技术的分类

1) 光解水制氢

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。

2) 厌氧暗发酵有机物制氢

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。许多厌氧微生物在氯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比较低。许多国家的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

源增加了氢气产量。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·min)。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 BHU1-4, 研究表明其中 BH1 和 BH4 两株菌在印度赤道高温天气下具有较好的产氢效果。Tanisho 等研究了 *Enterobacter aerogenes* 产氢的工艺条件, 发现不断排出液相中的 CO₂ 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 NH₄Cl 和 KNO₃ 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香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。

3) 光合细菌有机物制氢

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 O₂、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 H₂), 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 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和固氮作用。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 BHU1-4, 研究表明, BH1 和 BH4 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^[43]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、张小东等对红假单胞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·H 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; 抗氧化氢化酶的开发; 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
暗发酵制氢	10×10 ³ ~15×10 ³	33 ^f	可利用多种废弃物资源; 反应器易操作, 无须灭菌; 固定化混合培养可得到较高产气量	产生大量的副产物; COD 去除率较低; 不同反应器间存在差异	对代谢限制因素进行代谢工程改良; 两步法制氢系统能够产生更多能量, 降低 COD

注: a 脱硫绿藻和蓝细菌

b 太阳光光能转化率

c 参考文献 (Eroglu, 1999) 和 (Kim, 2006)

d 低光照度下的产氢效率

e 基质(有机酸)转化效率, 不计算光能的利用

f 4 mol H₂ mol⁻¹ 葡萄糖, 理论上产氢量可达 12mol。产氢速率和产氢量之间呈反比关系, 所以高容积产气率的高效反应器往往产气量较低。