



厌氧发酵生物制氢

主编 李永峰 韩伟 杨传平
主审 任南琪



东北林业大学出版社

厌氧发酵生物制氢

主编 李永峰 韩 伟 杨传平

主审 任南琪

东北林业大学出版社

版权专有 侵权必究

举报电话：0451 - 82113295

图书在版编目 (CIP) 数据

厌氧发酵生物制氢 / 李永峰, 韩伟, 杨传平主编.

—哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2012. 11

(东北林业大学优秀学术著作丛书)

ISBN 978 - 7 - 5674 - 0116 - 7

I. ① 厌… II. ① 李… ② 韩… ③ 杨… III. ① 制氢 IV. ①
TQ116.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 279716 号

责任编辑: 张红梅 陈珊珊

封面设计: 刘长友

出版发行: 东北林业大学出版社

(哈尔滨市香坊区哈平六道街 6 号 邮编: 150040)

印 装: 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本: 880mm × 1230mm 1/32

印 张: 10.75

字 数: 270 千字

版 别: 2012 年 11 月第 1 版

版 次: 2012 年 11 月第 1 次印刷

定 价: 31.00

如发现印装质量问题, 请与出版社联系调换。(电话: 0451 - 82113296 82191620)

《市政与环境工程：专著系列》编审委员会

名誉主任委员：任南琪 杨传平

主任委员：周琪

执行主任委员：李永峰

委员(按姓氏笔画顺序排列)：

马放	王鹏	王爱杰	王文斗	王晓昌
冯玉杰	田禹	刘广民	刘鸣达	刘勇弟
刘文彬	孙德志	李玉文	吴晓芙	汪群惠
张颖	郑天凌	那冬晨	季宇彬	李盛贤
周雪飞	陈兆波	赵丹	赵庆良	赵晓祥
姜霞	唐利	徐春霞	徐菁利	黄民生
曾光明	楼国庭	蔡伟民	蔡体久	颜涌捷

《厌氧发酵生物制氢》编写人员名单与分工

主编 李永峰 韩伟 杨传平

主审 任南琪

文字整理和图表制作 王占青 李巧燕 刘瑞娜

王兵 曹逸坤 万松

内 容 提 要

本书介绍了世界能源概况、发展趋势，以及生物能源的应用前景；厌氧生物制氢的3种主要的发酵代谢类型，以及各发酵代谢类型稳定运行的特征；各生态因子，如温度、pH值、生物量等对厌氧发酵制氢产氢效能的影响；着重介绍了通过有机负荷和pH值的变化实现乙醇型发酵的快速启动；厌氧发酵生物制氢的纯培养工艺；生物载体强化对乙醇型发酵的影响；生物制氢反应系统的生物强化技术研究；污泥强化厌氧发酵生物制氢；菌种强化厌氧发酵生物制氢；活性炭载体强化乙醇型发酵产氢效能；UASB反应器发酵制氢系统的启动和运行特征，以及利用BP神经网络对其建模。

本书既可以作为从事环境微生物学、环境科学和环境工程学等专业的硕士生、博士生、科研人员以及高校教师的学习用书，又可以作为相关学科科研人员的参考书。

前 言

能源是人类赖以生存和发展的基础，也是国民经济发展的动力。目前，能源的使用面临诸多问题：一方面是能源资源枯竭问题；另一方面，传统能源使用的过程还会引起全球气候改变、环境污染和生态变异等问题。氢能由于其清洁、高效等突出的优点而在能源界备受青睐。厌氧发酵生物制氢技术具有不消耗矿物资源和低成本等许多优点，是一项符合可持续发展战略的获得氢能的高新技术。因此，对厌氧发酵生物制氢技术的研究成为当今国际上的前沿性研究课题。任南琪教授在国内外率先从事生物制氢的研究，建立了一系列的理论体系和研究方法，试图解决能源的可再生供给问题。

全书共分14章。第1章介绍了世界能源概况、发展趋势，以及生物能源的应用前景；第2章介绍了厌氧生物处理技术的原理以及厌氧生物处理工艺的研究进展和应用；第3章介绍了生物制氢技术的主要研究方向，包括厌氧发酵制氢的产氢机理、厌氧发酵制氢工艺的概述和发展现状；第4章分别介绍了厌氧生物制氢的3种主要的发酵代谢类型，以及各发酵代谢类型稳定运行的特征；第5章介绍了各生态因子，如温度、pH值、生物量等对厌氧发酵制氢产氢效能的影响，着重介绍了通过有机负荷和pH值的变化实现乙醇型发酵的快速启动；第6章为厌氧发酵生物制氢的纯培养工艺；第7章为生物载体强化对乙醇型发酵的影响；第8章为生物制氢反应系统的生物强化技术研究；第9章为污泥强化

厌氧发酵生物制氢；第10章为菌种强化厌氧发酵生物制氢；第11章介绍了活性炭载体强化乙醇型发酵产氢效能的研究；第12章介绍了UASB反应器发酵制氢系统的启动和运行特征，以及利用BP神经网络对其建模；第13章、14章介绍了氢气的储运、纯化和氢气的制造方法。本书是我国该领域的第一部专著。王占青补充了全书的部分内容，博士岳莉然、焦安英、韩伟、陈红、刘晓晔、王东阳，硕士聂荣涛、王婧婧、姜颖、万松、王璐、郭子瑞、孙艺、韩博、刘琨为本书的形成进行了大量的实验研究和付出了巨大努力，向他们表示感谢。杨传平教授撰写第1章、李永峰教授撰写第2章至第12章、韩伟博士撰写第13章至第14章。全书分别由东北林业大学、上海工程技术大学和香港城市大学的专家们完成。本书谨献给李永峰教授的父亲李兆孟先生(1929年7月11日—1982年5月2日)。

本书的出版得到“东北林业大学优秀专著出版基金(2010)”和“上海市科委重点科技攻关项目(No. 071605122)”“上海市教委重点课程建设项目(S2007010004)”“上海市教委重点科研项目(07ZZ156)”国家“863”项目(No. 2006AA05Z109)和国家“973”项目(No. 2007CB512608)的技术成果和资金的支持，特此感谢！

本书是编者在百忙之中完成，由于时间和水平的有限，编者对书中内容的疏漏与不足，深表歉意，并请读者不吝赐教。

编者

2012年12月

目 录

1 生物能源	(1)
1.1 能源	(1)
1.2 生物能源	(14)
参考文献	(29)
2 厌氧生物处理技术及工艺	(31)
2.1 厌氧生物处理概述	(31)
2.2 有机物的厌氧生物降解过程	(33)
2.3 厌氧生物处理技术的发展概况	(34)
2.4 厌氧生物处理工艺进展	(36)
2.5 厌氧生物发酵制氢的研究进展及应用	(45)
参考文献	(49)
3 生物制氢原理	(51)
3.1 发酵法生物制氢技术的特点	(51)
3.2 厌氧发酵生物制氢的产氢机理	(53)
3.3 厌氧发酵法生物制氢工艺概述	(56)
3.4 厌氧发酵生物制氢技术的发展现状	(67)
参考文献	(76)
4 厌氧生物制氢的发酵类型及其运行特征	(78)
4.1 乙醇型发酵及其运行特征	(80)
4.2 丁酸型发酵及其运行特征	(86)
4.3 丙酸型发酵及其运行特征	(91)
4.4 混合酸发酵产氢途径	(95)
4.5 本章小结	(96)

参考文献	(97)
5 厌氧发酵生物制氢系统的混合培养工艺	(99)
5.1 厌氧发酵生物制氢的生态因子分析	(100)
5.2 乙醇型发酵和丁酸型发酵的产氢能力及运行稳定性 分析	(107)
5.3 乙醇型发酵制氢工艺快速启动的定向调控	(113)
5.4 本章小结	(127)
参考文献	(129)
6 厌氧发酵生物制氢的纯培养工艺	(131)
6.1 纯培养发酵法生物制氢工艺	(131)
6.2 纯菌种 R3 厌氧发酵生物制氢	(136)
6.3 厌氧发酵连续流纯菌种 R3 生物制氢	(142)
6.4 纯菌种 R3 连续流生物制氢	(143)
6.5 底物浓度变化对反应器的影响	(148)
6.6 本章小结	(152)
参考文献	(153)
7 生物载体强化对乙醇型发酵的影响	(155)
7.1 生物载体强化技术在生物制氢领域的应用	(155)
7.2 生物强化技术的应用现状	(158)
7.3 CSTR 生物制氢反应器悬浮生长系统的运行特性 ...	(161)
7.4 生物载体强化附着生长系统乙醇型发酵制氢工艺的 定向调控	(170)
7.5 有机负荷对厌氧发酵制氢系统产氢效率的影响	(178)
7.6 小结	(189)
7.7 生物强化技术在其他领域的应用	(190)
参考文献	(191)
8 生物制氢反应系统的生物强化技术研究	(195)
8.1 生物强化的主要控制参数	(196)

8.2	生物强化的作用效果分析	(205)
8.3	本章小结	(213)
	参考文献	(214)
9	污泥强化厌氧发酵生物制氢	(216)
9.1	强化污泥的工程控制	(217)
9.2	强化污泥的研究装置	(217)
9.3	强化污泥对产气量及产氢量的影响	(218)
9.4	强化污泥对液相末端产物的影响	(219)
9.5	强化污泥对化学需氧量(COD)去除率的影响	(220)
9.6	强化污泥对 pH 值和 ORP 的影响	(221)
9.7	本章小结	(222)
	参考文献	(223)
10	菌种强化厌氧发酵生物制氢	(225)
10.1	产氢菌的投加方式对强化发酵菌群产氢的影响 ..	(226)
10.2	本章小结之一	(231)
10.3	发酵生物制氢反应器的产氢菌生物强化作用 研究	(231)
10.4	本章小结之二	(239)
	参考文献	(240)
11	活性炭载体强化乙醇型发酵产氢效能的研究	(242)
11.1	非固定化 CSTR 系统的产氢运行操作	(243)
11.2	固定化 CSTR 系统的产氢运行效能	(250)
11.3	本章小结	(259)
	参考文献	(260)
12	UASB 生物制氢	(262)
12.1	UASB 生物制氢反应器的启动	(262)
12.2	UASB 生物制氢反应器稳定运行的特征	(268)
12.3	基于 BP 神经网络的 UASB 系统建模	(274)

12.4	本章小结	(282)
	参考文献	(284)
13	氢气的制备、纯化	(286)
13.1	氢气的制备	(286)
13.2	氢气的纯化	(304)
	参考文献	(307)
14	氢气的储运	(309)
14.1	氢气的储存	(309)
14.2	氢气的储存技术	(310)
14.3	储氢合金的优缺点	(312)
14.4	非金属氢化物储存	(313)
14.5	储氢研究动向	(315)
14.6	氢气的运输	(320)
14.7	氢气运输小结	(324)
	参考文献	(331)

1 生物能源

本章提要：本章主要阐述了世界能源的现状、目前能源的供求趋势及利用现状。人类目前对石油等化石能源的开采方式不能最大限度地利用储备，造成了极大的资源浪费。同时传统的能源使用方式已造成了环境问题以及人类健康问题。本章从能源的角度出发，对现阶段的新能源作了详细的介绍，包括各种能源的特点以及利用前景等，重点介绍 21 世纪的生物能源——氢能及其发展情况。

1.1 能源

能源是人类活动的物质基础，在某种意义上讲，人类社会的发展离不开优质能源的出现和先进能源技术的使用。在当今世界，能源的发展，能源和环境，是全世界、全人类共同关心的问题，也是我国社会经济发展的重要问题。

1.1.1 世界能源概况

据统计，1995 年末世界煤炭探明可采储量为 10 316.1 亿吨，储产比为 228，其中美国的探明可采储量最多，为 2 405.58 亿吨，占世界总储量的 23.3%；中国探明的可采储量 1 145 亿吨，人均可采储量只有 94.5 吨，低于世界人均水平可采储量 180.5 吨。1995 年末世界石油探明储量 1 383 亿吨，储产比低于世界人均可采储量 23.9。1995 年末世界天然气探明储量 139.7 万亿立方米，储产比为 64.7 年，其中探明储量最多的国家是俄罗斯，

为 48.1 万亿立方米，占世界总储量的 34.5%。中国探明储量为 1.7 万亿立方米，占世界总储量的 1.4%，居世界第 16 位，人均可采储量为 4 万立方米，远低于世界人均可采储量 2.08 万立方米。

核能是一种十分重要的清洁能源，利用核能发电是代替煤和石油化石燃料的一个重要途径。世界上的核能资源比较丰富，根据 1987 ~ 1989 年的统计，市场经济国家铀资源探明量为 235.6 万吨，储产比 64 年；中央计划经济国家铀资源探明量为 333 万 ~ 837 万吨。由于核能发电的成本较高，以及核设施的安全性问题，目前大多数国家对核能的利用持十分谨慎的态度。全球核电装机容量在 2002 年开始持续减少，美国能源部预测，全球核电装机容量在今后 20 年内，将减少一半。

地球上的水力资源也是比较丰富的。目前全世界已经查明的可开发资源每年共计 9.8 万亿千瓦时，1988 年统计已经开发利用了 21.3%。中国探明的可开发水能资源为每年 1.92 万亿千瓦时，人均拥有量低于世界人均拥有量每年 1 888 千瓦时。而且，中国水能资源开发利用的程度很低，1990 年仅为 6.6%，远低于世界水能资源总的开发程度的 21.3%。此外，世界上存在的其他可再生能源和新能源，包括生物质能、风能、太阳能、地热能和海洋能等，据估计可能开发量相当于 100 亿吨标准煤，比目前全世界各种能源的总产量还要多。因此可以预见，依靠先进的科学技术，可再生能源和新能源开发将有可能满足人类可持续性发展战略的要求。

以下是目前世界能源的消费状况。

(1) 由于经济发展和人口增长的影响，世界一次能源消费量不断增加，随着世界经济规模的不断增大，世界能源消费量持续增长。根据统计，1973 年世界一次能源消费量仅为 57.3 亿吨，而 2007 年已达到 111.0 亿吨油当量，在 30 多年内能源消耗总量

翻了一番，年均增长率为 1.8% 左右。

(2) 世界能源消费呈现不同的增长模式，发达国家增长速率明显低于发展中国家。过去 30 多年来，北美、中南美洲、欧洲、中东、非洲及亚太六大地区的能源消费总量均有所增加，但是经济、科技与社会比较发达的北美洲和欧洲两大地区的增长速度非常缓慢，其消费量占世界总消费量的比例也逐年下降，北美由 1973 年的 35.1% 下降到 2007 年的 25.6%，欧洲地区则由 1973 年的 42.8% 下降到 2003 年的 26.9%。其主要原因，一是发达国家的经济发展已进入到后工业化阶段，经济向低能耗、高产出的产业结构发展，高能耗的制造业逐步转向发展中国家；二是发达国家高度重视节能与提高能源使用效率。

(3) 世界能源消费结构趋向优质化，但地区差异仍然很大。自 19 世纪 70 年代的产业革命以来，化石燃料的消费量急剧增长。初期主要是以煤炭为主，进入 20 世纪以后，特别是第二次世界大战以来，石油和天然气的生产与消费持续上升，石油于 20 世纪 60 年代首次超过煤炭，跃居一次能源的主导地位。虽然 20 世纪 70 年代世界经历了两次石油危机，但世界石油消费量却没有丝毫减少的趋势。此后，石油、煤炭所占比例缓慢下降，天然气的比例上升。同时，核能、风能、水力、地热等其他形式的新能源逐渐被开发和利用，形成了目前以化石燃料为主和可再生能源、新能源并存的能源结构格局。2007 年，在世界一次能源消费总量中石油占 35.6%、煤炭占 28.6%、天然气占 25.6%。非化石能源和可再生能源虽然增长很快，但仍保持较低的比例，只占 12.0%。

由于中东地区油气资源最为丰富、开采成本极低，故中东能源消费的 97% 左右为石油和天然气，该比例明显高于世界平均水平，居世界之首。在亚太地区，中国、印度等国家煤炭资源丰富，煤炭在能源消费结构中所占比例相对较高，其中中国能源结

构中煤炭所占比例高达 68%，故在亚太地区的能源结构中，石油和天然气的比例偏低（约为 47%），明显低于世界平均水平。除亚太地区以外，其他地区石油、天然气所占能源消费比例均高于 60%。

1.1.2 世界能源的供求趋势及利用现状

人类对能源的利用主要有三大转换：第一次是煤炭取代木材等成为主要能源；第二次是石油取代煤炭而居主导地位；第三次是在当今世界，在石油逐渐枯竭的状况下向多能源结构的过渡转换。

18 世纪前，人类只限于对风力、水力、畜力、木材等天然能源的直接利用，尤其是木材，在世界一次能源消费结构中长期占据首位。蒸汽机的出现加速了 18 世纪开始的产业革命，促进了煤炭的大规模开采。到 19 世纪下半叶，出现了人类历史上第一次能源转换。1860 年，煤炭在世界一次能源消费结构中占 24%，1920 年上升为 62%。从此，世界进入了“煤炭时代”。

19 世纪 70 年代，电力代替了蒸汽机，电器工业迅速发展，煤炭在世界能源消费结构中的比重逐渐下降。1965 年，石油首次取代煤炭占居首位，世界进入了“石油时代”。1979 年，世界能源消费结构的比重是：石油占 54%，天然气和煤炭各占 18%，油、气之和高达 72%。石油取代煤炭完成了能源的第二次转换。因此，石油是现在世界上利用最多的能源，并且面临着枯竭的危机。

1995 年世界能源消费总量为 116.9 亿吨标准煤，比 1990 年增加了约 9%。1995 年世界原油消费量比生产量超出了 400 万吨标准煤。在所有的一次能源中，天然气的消费量有显著的增长趋势，1990~1995 年天然气的消费量增加了 18%。1995 年中国的发电量为每年 10 070 亿千瓦时，比 1990 年增加了约 60%。

1996年,世界能源消费总量达119.9亿吨标准煤,比1995年增加了1.1%,比1990年增加了4.3%,比1980年增加了9.2%,一次能源消费结构无太大变化,液体燃料所占比重量大,从1994年的35.8%降至1996年的34.8%;固体燃料从29.7%下降至29.5%;气体燃料从24.2%上升至25.4%;电力消费变化不大,约为10.3%。1996年,世界人均能源消费量为2091千克/人,中国只有1012千克/人,低于世界平均水平。化石燃料的大量利用破坏了生态环境,间接上对人类的发展造成了不良的影响。因此,发展新能源,向多能源结构过渡是当今人类不可避免的能源消费模式。根据国际能源机构(IEA)的预测,世界能源(包括石油、固体燃料、天然气、水力和可再生能源)的总供给量将从1995年的84.5亿吨油当量逐步增加到2020年的128.8亿吨油当量。而能源的总需求量则从1995年的118亿吨油当量增加到2020年的199亿吨油当量。可见世界能源的供需存在着较大的缺口。

由于化石燃料便宜、使用方便、有效,今天人类仍继续依靠化石燃料。另外,石油仍将占世界能源消费的主导地位,天然气的消费将上升到接近煤的消费水平,核动力发电将基本保持在现在的水平。目前,全世界64%的电力来自化石燃料(主要是煤),18%来自水电,17%来自核能,其余不到1%来自其他能源,包括生物质、太阳能、风能和地热等。根据IEA的展望,今后20年的电力发展主要依靠化石燃料;核能的使用将有所下降,并且要由化石燃料来弥补;水电和其他可再生能源将有少量的增加。相对于化石燃料来说,对太阳能、风能和地热能等无污染或污染少的可再生能源,目前对其的使用还仅限于特定情况下,原因是这些能源的价格相对较高,在经济上不具有竞争力。

目前我国能源利用现状如下:

(1) 能源丰富而人均消费量少。

我国能源虽然丰富，但分布很不均匀，煤炭资源 60% 以上在华北，水力资源 70% 以上在西南，而工业和人口集中的南方八省一次能源缺乏。自新中国成立后，能源开发的增长速度比较快，但由于我国人口众多，且人口增长快，造成我国人均能源消费量水平低下。

(2) 能源构成以煤为主，燃煤严重污染环境。

从目前状况看，煤炭仍然在我国一次能源构成中占 70% 以上，成为我国主要的能源。以煤为主的能源构成以及 62% 的燃煤在陈旧的设备和炉灶中沿用落后的技术被直接燃烧使用，成为我国大气污染严重的主要根源。燃煤排放的大气污染物对我国城市的大气污染的危害已十分突出：污染严重、尤其是降尘量大；污染冬天比夏天严重；我国南方烧的高硫煤产生了另一种污染——酸雨；能源的利用率低增加了煤的消耗量。

(3) 农村能源供应短缺。

我国农村的能源消耗，主要包括两方面，即农民生活和农业生产的耗能。我国农村人口多，能源需求量大，但农村所用电量仅占总发电量的 14% 左右。而作为农村主要燃料的农作物秸秆，除去饲料和工业原料的消耗，剩下供农民作燃料的就不多了。即使加上供应农民生活用的煤炭，以及砍伐薪柴、拣拾干畜粪等，也还不能满足其对能源的需求。因此，我国目前的能源利用状况相对落后，形势比较严峻。

1.1.3 世界能源的发展趋势

(1) 非常规能源井喷。

国际油价已经是能源政策、市场反应和技术更新的一个综合体。尽管没有任何一种燃料能够单方面影响国际油价，但是燃料新技术的更新速度以及所涉及的范围和发展步伐使得液态燃料在