

我易通

用户名:

密码:

[忘记密码](#)

2008 第四届中国(成都)分布式能源国际研讨会

——推广分布式能源，促进节能减排，加强区域能源供应安全

2008年10月30-31日 四川·成都

论文分类

- 综合
- 能源政策
- 节能新能源
- 热电与供热
- 石油天然气
- 循环流化床
- 煤炭
- 暖通空调
- 能源环保标准
- 项目方案
- 环境保护
- 电力工业
- 水利水电
- 燃气轮机
- 核能
- 化工
- 统计
- 其它

新书推荐



暂无图片

[2007年中国农业机械行业分析及投资咨询报告\(上下卷\)](#)



[可再生能源开发技术](#)



[《中欧热电联产推广、融资机制和中国市场合作潜力研讨会论文集》](#)



[《海峡两岸第二届热](#)

生物制氢技术现状及其发展潜力

《新能源产业专辑》杂志2007年第四期 张全国, 李 刚 [河南农业大学机电工程学院]
2007-10-31

摘要: 清洁的氢能是最有发展前景的替代能源之一, 利用生物质资源的生物制氢成为氢能发展的必然趋势。文章介绍了生物制氢技术原理、特征、现状、障碍以及发展潜力, 综述了目前主要的生物制氢技术进展概况, 指出了光合细菌生物制氢技术具有显著优势, 产氢潜力明显超过藻类制氢和厌氧发酵制氢等技术, 是未来生物制氢技术发展的主导方向之一。

关键词: 氢能; 生物制氢; 光合细菌; 厌氧细菌; 光解水; 现状

Status quo of the technology for biological hydrogen generation?and its developing potential

Zhang Quanguo, Li Gang

(Key Laboratory of Renewable Energy of Ministry of Agriculture, Mechanical and

Electrical Engineering College, Henan Agricultural University, Zhengzhou, 450002, China)

Abstract: Clean hydrogen energy is one of the most perspective replaceable energy resources, and hydrogen generation by using biomass resources becomes an inexorable trend for hydrogen energy development. The technological principle, characteristics, present situation, obstacle and developing

potential for generating hydrogen energy from biomass resources were introduced. The current advances in main biological hydrogen generating technologies were reviewed. The hydrogen generating technology using photosynthetic bacteria is remarkably advantageous in hydrogen generating productivity over other technologies including hydrogen production from aquatic plants, hydrogen production through anaerobic fermentation. The hydrogen generating technology using photosynthetic bacteria will be one of the dominating development technologies for hydrogen generation in the future.

Key words: Hydrogen energy; biological hydrogen generation; photosynthetic bacteria; anaerobic bacteria; photo-hydrolysis; status quo

能源短缺和环境污染是当前社会经济发展所面临的主要问题。自工业革命以来, 以煤炭、石油、天然气为代表的化石能源时代逐步取代了过去以木材、秸秆为主的木质能源时代。近年来, 世界经济的快速发展带来了世界能源需求量的飞速



中国能源网论文库是中国最大的能源专业论文库，现收集论文几千篇，涉及到能源政策、环境保护、电力工业、热电冷联供、燃汽轮机、石油天然气、节能与新能源、循环流化床等多个方面。

敬侯读者对我们的工作提出宝贵意见。

希望作者与我们联系，我们可以免费为作者建立个人主页。

版权声明

增加。来自BP公司最新的报告显示，1973年世界一次能源消费量仅为57.3亿t石油当量，2002、2003、2005年分别达到94.05、97.4、102.24亿t石油当量，而2006年同比增长了2.7%。BP公司预测，按照目前开采量计算，全世界石油储藏量只能开采40年，天然气为65年，煤炭162年[1]。能源短缺成为限制世界经济发展的重要影响因素。尤其是20世纪70年代和80年代两次能源危机以来，解决能源短缺，确保国家能源供给安全已成为各国政府考虑的首要因素，由此带来的利益争夺也成为当今世界部分地区动荡的主要因素[2]。

化石能源的使用在促进世界经济发展的同时也带来了严重的环境问题，由化石能源过度使用所带来的全球气候变化、酸雨、臭氧层破坏、荒漠化加剧、生物多样性减少已占据21世纪世界所面临十大主要问题中的5个[2]。因此，寻求可再生的清洁能源成为各国政府的重要课题。氢能因其清洁、能量密度高、制取方法多样、原料来源广而成为关注的焦点，美国、加拿大、欧盟、日本等将氢能技术置于社会和经济发展的优先地位，制定了有关氢能发展的国家计划，相继制定了有关氢能的“国家氢能路线图”，并由此提出了“氢能经济”、“氢能社会”的概念[3~5]。为应对能源短缺和改善中国能源消费结构，中国政府也将氢能发展提到战略高度，在制定“氢能发展路线图”的同时提出“摆脱依赖石油的日子，创可持续发展的氢能未来”[6]。

1生物制氢机理

目前，氢气的生产主要有化学法和生物法两种途径。利用化学方法制取氢气是目前较为成熟的制氢技术，其中以天然气、石油为主要原料的高温裂解、催化重整等方式制取的氢气成为工业用氢的主要来源，该方法对化石能源依赖性较大，同时生产过程中还会造成一定的环境污染；电解水制取氢气是目前获取高纯氢气的主要技术方法，虽然该技术摆脱了对化石能源的依赖，但其在生产过程中需要消耗大量的电能作为代价，同时该反应需要在高温、高压或强酸强碱的条件下进行，反应条件苛刻，电解电极昂贵，生产成本较高。目前商业用氢中96%来自于化石燃料进行催化重整，4%来自电解水[7]。

生物制氢是利用生物自身的代谢作用将有机质或水转化为氢气，实现能源产出。1931年，斯蒂芬森等人首次报道了在细菌中含有氢酶的存在后，Nakamura在1937年观察到光合细菌在黑暗条件下的放氢现象；1949年Gest报道了深红螺菌在光照条件下的产氢和固氮现象；随后刘易斯于1966年提出了利用生物制氢的概念[7]。生物制氢作为生物自身新陈代谢的结果，生成氢气的反应可以在常温、常压的温和条件下进行，同时生物制氢可采用工农业废弃物和各种工业污水为原料，原料成本低，可以实现废物利用和能源供给与环境保护多重目标而倍受重视[8,9]。

根据所用的微生物、产氢原料及产氢机理不同，生物制氢可以分为光解水制氢、厌氧细菌制氢、光合细菌制氢等3种类型，其特点如表1所示。

表1 不同生物制氢工艺的特点

项目 优点 缺点

绿藻 以水为原料，太阳能转化率较高 产氢过程需要光照，光强度的影响较大，系统产氢不稳定，同时产生的氧对反应有抑制作用。

蓝细菌 以水为原料，产氢主要由固氮酶完成，可以将大气中的N₂固定 产氢过程需要光照，产氢速率低，产生的氧对固氮酶有抑制作用

厌氧

细菌 不需要光照，可连续产氢，可利用多种有机质做底物，产氢过程为厌氧过程，无氧气限制问题，系统易于实现放大试验 反应需控制pH值在酸性范围内，原料利用率低，产物的抑制作用明显

光合

细菌 产氢效率高，可利用多种有机废弃物作原料，可利用光谱范围较宽，不存在氧的抑制作用 产氢过程需要光照，不易进行放大试验

(1) 光解水制氢是光合生物体在厌氧条件下，通过光合作用分解水，生成有机物，同时释放出氢气。其作用机理和绿色植物光合作用机理相似，在某些藻类和真核生物（蓝细菌）体内拥有PS I、PS II等两个光合中心，PS I产生还原剂用来固定

CO₂, PS II 接收太阳光能分解水产生H⁺、电子和O₂; PS II 产生的电子,由铁氧化还原蛋白携带,经由PS II 和PS I 到达氢酶, H⁺在氢酶的催化作用下形成H₂。其中,利用藻类光解水产氢的系统称为直接生物光解制氢系统,利用蓝细菌进行产氢的系统称为间接光解水产氢系统。藻类的产氢反应受氢酶催化,可以利用水作为电子和质子的原始供体,这是藻类产氢的主要优势。蓝细菌同时具有固氮酶和氢酶,其产氢过程主要受固氮酶作用,氢酶主要在吸氢方向上起作用。蓝细菌也能利用水作为最终电子供体,其产氢所需的电子和质子也来自于水的裂解[10]。

(2) 厌氧细菌产氢是利用厌氧产氢细菌在黑暗、厌氧条件下将有机物分解转化为氢气。目前认为厌氧细菌产氢过程可通过丙酮酸产氢途径、甲酸分解产氢途径、通过NADH/NAD⁺平衡调节产氢途径等三条途径实现,丙酮酸产氢途径和甲酸分解产氢途径有时也称为氢的直接产生途径[11],即葡萄糖首先通过EMP途径发酵形成丙酮酸、ATP和NADPH;丙酮酸通过丙酮酸铁氧化还原蛋白氧化还原酶被氧化成乙酰辅酶A、CO₂和还原性铁氧化还原蛋白,或者通过丙酮酸甲酸裂解酶而分解成乙酰辅酶A和甲酸,生成的甲酸再次被氧化成CO₂,并使铁氧化还原蛋白还原;最后,还原性铁氧化还原蛋白还原氢酶,所形成的还原性氢酶当质子存在时便使质子还原生成氢气。

(3) 光合细菌制氢是利用光合细菌在厌氧条件下通过光照将有机物分解转化为氢气。光合细菌是一类原始的古细菌,在光照条件下可以将有机酸转化为分子氢。自1949年美国生物学家Gest首次证明光合细菌(*Rhodospirillum rubrum*)在光照条件下的产氢现象后,大量的研究表明,光合细菌产氢是与光合磷酸化偶联的固氮酶的放氢作用下产生的。光合细菌只含有一个光合中心,且电子供体是有机物或还原态硫化物,所以光合磷酸化过程不放氧,且只产生ATP而不产生NAD(P)H。与绿藻和蓝细菌相比,这种只产氢不放氧的特性,可大大简化生产工艺,不存在产物氧气和氢气分离问题,也不会造成固氮酶的死活[11]。

2 生物制氢技术现状及其障碍

氢能已成为两次能源危机后各国政府能源政策的支持重点,而生物制氢技术被公认为未来替代能源中最有应用前景的主要技术,成为目前世界能源科学技术领域的研究热点,促进了生物制氢技术的诸多进展。

作为生物制氢技术中研究最早的制氢途径,藻类(蓝细菌)能直接利用水和太阳光进行产氢,被认为最具有前途的制氢途径,也是目前生物制氢中研究最多的技术。目前,美国、日本、欧盟、中国等在藻类分子生物学、耐氧藻类开发、促进剂等技术领域取得了突破性进展,并开发了各式生物反应器,完成了藻类制氢从实验室逐步走向实用的转化[13~16]。但在藻类的产氢过程中同时伴随着氧的产生,反应产生的氧气除了能与生成的氢气反应外,还是氢酶活性的抑制剂,从而影响系统的产氢速率;同时当光强较大时,其主要进行CO₂的吸收并合成所需的有机物质。因此,藻类产氢不稳定且易被其副产品氧气所抑制[17],[18]。与藻类相似,蓝细菌在产氢的同时也会产生氧气,而氧是固氮酶的抑制剂。通过基因工程改变藻类的基因提高藻类的耐氧能力是目前的主要研究内容,并已取得了一些进展[19]。

厌氧细菌产氢由于不依赖光照,在黑暗条件下就可进行产氢反应,容易实现产氢反应器的工程放大试验,加之厌氧细菌能利用多种有机物质作为制氢反应原料,可使多种工农业有机污水得到洁净化处理,有效地治理了环境污染,同时还产生洁净的氢气,使工农业有机废弃物实现了资源化利用,也被认为是较为理想的产氢途径,引起了国内外氢能科技工作者的青睐,尤其是中国在厌氧产氢细菌选育、产氢机理和工程技术等方面取得了令人瞩目的研究进展。但在研究中发现,该途径存在厌氧细菌在发酵制氢过程中的产氢量和原料利用率均比较低等问题。其主要原因是:从厌氧产氢菌细胞生存的角度看,丙酮酸酵解主要用以合成细胞自身物质,而不是用于形成氢气,这是自然进化的结果;其次,反应过程中所产生氢气的一部分在氢酶的催化下被重新分解利用,降低了氢的产出率。同时在厌氧细菌的发酵产氢过程中pH 值必须在酸性范围以抑制产甲烷菌等氢营养菌的生长,但当pH<4时,产氢菌的生长及产氢过程都受到明显的抑制。对厌氧细菌连续发酵产氢工艺系统而言,产氢代谢途径对氢分压敏感且易受末端产物抑制,当氢分压升高时,产氢量减少,代谢途径向还原态产物的生产转化。CO₂ 的浓度也会影响厌氧细菌产氢速率和产氢量,同时在连续的厌氧细菌产氢过程中,产氢细菌不能利用乙酸、丙酸、丁酸等小分子有机酸,造成有机酸的积累而对产氢细菌形成抑制作用。虽然乙酸对产氢细菌没有毒害作用,但大量乙酸积累会限制能源转化率的提高,制约了厌氧细菌产氢工程技术的进一步应用与发展[18]。

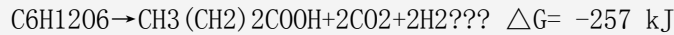
光合细菌作为一类古细菌产氢现象广泛存在于自然界,可以使用自然界中各种有机物质作为生长底物,曾被广泛应用于有机废水的降解处理。产氢现象作为光合细菌的一种特有生理特征,近几年才被能源科学界所关注,并逐渐成为能源科学技

术领域的一个研究热点。但光合细菌在产氢过程中对光照的高度依赖性限制了光合细菌制氢技术的发展。一般根据光合细菌产氢稳定性对光照强度和光照连续性的要求，常常光合细菌制氢工艺中采用消耗电能或其它化石能源的人工光源技术，技术经济均不合理，市场应用前景黯淡，同时还由于光合细菌在生长过程中色素的分泌以及反应溶液本身的色浊度影响了光在反应溶液的均匀分布，降低了光能的利用率，增加了光合细菌制氢工艺的能耗和制氢成本。

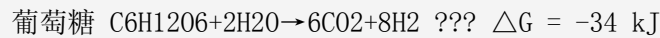
3生物制氢技术的发展潜力

产氢细菌（藻）的产氢能力是生物制氢技术向实际工程技术转化的重要评价指标常见有机物生物制氢工艺的方程及其反应的吉布斯自由能变化（ ΔG ）表示为[17, 20]：

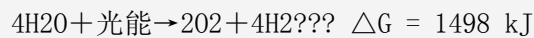
厌氧细菌产氢工艺：



光合细菌产氢工艺：



光解水产氢工艺：



虽然从产氢反应的吉布斯自由能变化规律上 可以看到厌氧细菌发酵产氢十分有利，它们能从产氢反应中获得比光合细菌产氢更多的自由能，然而厌氧细菌分解有机物的速率缓慢及不彻底，显著降低了产氢速率和产氢量，1mol葡萄糖理论上只能产生2~4mol的氢气。

在产氢反应的吉布斯自由能变化规律上，光解水藻类产氢大致与厌氧细菌发酵产氢相似，能从产氢反应中获得比光合细菌产氢更多的自由能。但由于藻类的光解水产氢在原理上受氢酶中介以及氧的抑制效应，其产氢体系很不稳定，不利于有效提高光解水工艺的产氢速率和产氢量。

在光合细菌产氢反应中，从产氢反应的吉布斯自由能变化规律上可以看到，虽然只能获得少量的自由能，甚至要付出大量自由能，但光合细菌可以通过光合磷酸化获得足够的ATP使反应能有效地进行，理论上光合细菌可以将1mol葡萄糖转化为12mol的氢气[21]。显而易见，发展光合细菌制氢技术的关键是光照技术问题，而合适的光源选择和降低光照能耗成为解决光合细菌制氢工艺中的两大关键技术，利用太阳能作为光源的光合细菌制氢技术因能从根本上解决光照能耗和制氢成本等问题引起了能源界的特别关注，具有较强的技术可行性和潜在的发展前景。

4光合生物制氢技术研究进展

国内外近几年已开始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实验研究，其中以河南农业大学农业部可再生能源重点开放实验室的研究进展最具代表性。在国家自然科学基金、国家863计划、教育部博士点基金和国际合作等项目资助下，对利用粪便污水作为原料的高效光合产氢菌群的筛选与培养、产氢工艺条件、固定化方法、太阳自动跟踪采光及光导纤维导光系统、太阳能光合产氢细菌光谱耦合特性等关键理论与技术问题进行了较系统的深入研究，并取得了一些重要进展[22~27]。

(1) 在选育以畜禽粪便为原料的光合产氢菌种方面取得了重要进展。从具有代表性的6个地点获得24个典型样品，按照各类光合细菌的生长条件和营养需求，从培养基组成、pH值、光照时间和周期、培养温度、厌氧状态几个方面设计出相应的培养基和培养条件，对光合细菌进行了广泛地富集和分离，获得33株光合细菌，并按照猪粪的成分特点，对其进行了猪粪、相关小分子有机酸和产氢能力研究，筛选出7株具有极高的原料转化效率的光合产氢菌株。

(2) 研制成功带有自动跟踪太阳且可调滤光的太阳能高效聚焦采集系统，并开

展了该系统的光传输与光谱耦合性能优化研究。为了提高太阳能利用率,已研制出菲涅耳透镜聚光型的太阳能光导采光系统,采用菲涅耳透镜聚光方式把太阳光聚集在焦点上,并把光导纤维置于焦点上,经由可调滤光器可选择性滤波后,通过光导纤维输入光合生物反应器内,实现太阳光的高效传输。同时,分别对筛选出的7株光合细菌进行了太阳光吸收光谱实验研究,提出不同太阳光波段下的生长特性和以猪粪污水为底物的产氢特性的相关关系,探索了太阳能光合生物制氢过程的光传输与光谱耦合性能以及进一步提高太阳能光合生物制氢效率的途径。

(3) 研制成功具有较高表面积和体积比的新型环流罐式光合生物制氢反应器,并系统地研究了光在反应器中传输过程的衰减特性。依据光合产氢细菌的生长和代谢特性,研制的环流罐式光合生物制氢反应器具有能够利用较高的光照表面积与体积比而减弱光合细菌细胞和畜禽粪便污水的相互遮光效应、通过控制反应液的循环流量使细菌周围产生“闪烁效应”、有效改善光的传播途径和质量等特性,并能对光合制氢反应条件进行自动控制,使光合细菌处于最佳的生长条件和代谢条件下,通过温度、光照度、pH值、底物浓度、不同接种量、溶氧水平等等的优化控制,使光转化效率和氢气产率都能达到最佳。

(4) 较系统地研究了太阳能光合生物制氢过程的热动力学特性,揭示生物制氢过程的热动力学特性对光合细菌产氢酶活性和产氢速率的影响规律,用热动力学的方法对光合产氢菌生长代谢过程中产热规律进行分析,获得太阳能光合产氢菌生长代谢的热动力学信息,研究光合生物制氢体系的温度场分布,建立表征太阳能光合生物制氢过程热动力学特征的模型,优化光合产氢菌的最佳生长代谢温度和能流工艺条件,为进一步开展光合生物反应器的设计和规模化生产运行试验研究提供了科学参考和理论依据。

5 结 论

氢能作为最具有发展潜力的清洁能源将在未来社会的经济发展中发挥重要作用。生物制氢技术因能在常温、常压的自然环境条件下完成产氢过程成为氢能技术发展的新生力量。生物制氢在利用有机废弃物进行制氢过程中降解了有机废弃物,达到了资源利用和能源产出的双重目标。从几种生物制氢技术比较情况看,具有较强产氢能力的光合产氢技术具有不产生对产氢酶有抑制作用的氧气、工艺简单、可利用太阳能以及能量利用率高等优点,只需解决某些工程技术问题便会实现生产技术的产业化。因而,太阳能光合生物制氢技术是一种最具发展潜力的生物制氢方法。

参考文献

- [1] 国家发展改革委能源局、国家统计局工交司和BP公司. BP世界能源统计2004, 2005, 2006. 中国能源网
<http://www.china5e.com/search/searchlist.html>.
- [2] 王革华. 能源与可持续发展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 顾 钢. 国外氢能技术路线图及对我国的启示[J]. 国际技术经济研究, 2004. 7 (4): 34-37.
- [4] U.S. Department of Energy. The International Partnership for the Hydrogen economy. <http://www.chinaev.org/html/ggfb/ggfb/iphe-jj.pdf>.
- [5] National Research Council. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs [J]. National Academy Press (Washington DC), 2004.
- [6] 中国科学院可持续发展战略研究组. 中国可持续发展战略报告—建设资源节约型和环境友好型社会[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [7] 毛宗强. 氢能—21世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] Miyake, Schnackenberg M J, Nakamura C, et al. Molecular Handling of Hydrogenase, In: Biohydrogen II, An approach to environmentally acceptable technology [M]. Amsterdam: Elsevier Publishers, 2001.
- [9] Ilgi Karapinar Karapdan, Fikret Kargi. Bio-hydrogen production from waste materials [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38: 569-

[10] Asada Y, Koike Y, Schnackenberg J, et al. Heterologous expression of clostridial hydrogenase in the cyanobacterium *Synechococcus* PCC7942 [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2000(3): 269-278.

[11] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.

[12] 杨素萍, 赵春贵, 曲音波等. 光合细菌产氢研究进展[J]. *水生生物学报*, 2003 (27) 1: 85-91.

[13] Kyriakos Maniatis. Pathways for the production of Bio-hydrogen: Opportunities and Challenges[J]. *IEA Bioenergy*, 2003(3). <http://www.iea.org/Textbase/work/2003/hydrogen/sessionii/Bioen.pdf>.

[14] Melis A, Happe T. Hydrogen production: Green algae as a source of energy[J]. *Plant Physiol.* 2001, 127: 740-748.

[15] IEA. International Energy Agreement on the Production and Utilization of hydrogen: End-of-Term Report: 1999-2004 and Plans: 2004-2009. http://www.ieahia.org/pdfs/HIA_End_of_Term_Report_2004.pdf

[16] University of HAWAII, HAWAII Natural Energy Institute. Report to The U.S. Dept. of Energy Hydrogen Program, 2000.

[17] 朱核光, 史家木梁. 生物产氢技术研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2002, 8 (1): 98-104.

[18] 赵玉山. 细菌产氢[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.

[19] International Hydrogen Bio-producing Technology Forum. Haerbin, China, 2006. 1.

[20] Reith J H, Wijffels R H, Barten H. Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspective of biological methane and hydrogen production [M]. Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003. <http://www.biohydrogen.nl/everyone/20804>.

[21] Nitai Basak, Debabrata Das. The prospect of purple Non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: The present state of the art[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23 (1): 31-42.

[22] 王艳锦. 畜禽粪便污水光合细菌制氢技术研究. [D]河南农业大学硕士学位论文, 2004

[23] 李鹏鹏. 光合生物制氢过程中的固定化细胞技术研究. [D]河南农业大学硕士学位论文, 2005

[24] 原玉丰. 利用畜禽粪便产氢的高效光合生物产氢菌群筛选及其产氢过程初步研究. 河南农业大学硕士学位论文, 2005

[25] 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]河南农业大学博士学位论文, 2005

[26] 王素兰. 光合生物制氢菌群生长动力学与系统温度场特性研究. [D]河南农业大学博士学位论文, 2007

[27] 周汝雁. 环流罐式光合生物制氢反应器及其能量传输过程研究. [D]河南农业大学博士学位论文, 2007

基金项目: 国家自然科学基金项目(50476087、50676029); 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2006AA05Z119); 教育部博士点基金项目(20060466001)

Copyright © 1999-2006 Falcon Power Ltd. All rights reserved. 群鹰公司 版权所有

地址：北京市海淀区北蜂窝8号中雅大厦A座14层 邮政编码：100038

电话：010-51915010,30 传真：010-51915237 Email: china5e@china5e.com

支持单位： 中国企业投资协会|中国动力工程学会| 中国电机工程学会|中国城市燃气协会 承办单位：群鹰公司 免责声明
京ICP证040220号

