

文章编号 1001-8166(2004)增-0542-05

生物制氢：工程应用问题

李永峰,任南琪,丁杰,林海龙,郑国香,崔有贵
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要 对生物制氢的工程实践应用的研究进行了评论性的回顾。讨论了各种生物制氢系统的特点和优劣,重点讨论了厌氧发酵生物制氢系统的工艺流程与设计、工程控制参数与发酵调控、燃料电池及其衔接、产氢速率与产量的提高技术对策等许多技术问题。乙醇型发酵生物制氢理论(双碳发酵产氢学说或理论)指导下发酵法生物制氢工艺已建立起来,分别进行了小试、中试。

关键词 生物制氢;发酵法制氢;工艺设计;速率与产量;工程控制

中图分类号 TQ920.1 文献标识码 A

0 前言

尽管生物制氢系统已有 30 多年的时间^[1],但是距离工业化生产和商业利用还相差甚远,所涉及的问题包括生物制氢系统是否能够实现规模化生产,生物制氢工艺能否与氢燃料电池技术相整合,以供实际生产发电之用。这些问题不但困扰着生物制氢研究者,而且困扰着燃料电池的工程师们。以光分解和光合成为代表的生物制氢工艺,由于氢的转化率和太阳能转化率较低,工业化生产设备和光源问题,制约了生物制氢技术的发展。我们从 20 世纪 90 年代就开始了发酵法生物制氢技术的研究。直到 2002 年以后,发酵法生物制氢在国际上才引起广泛的注意^[2-4]。与光裂解和光合成法生物制氢技术相比,发酵法生物制氢技术在许多方面表现出更多的优越性:目前的研究表明,发酵产氢菌种的产氢能力要高于光合产氢菌种,而且发酵产氢细菌的生长速率一般比光解产氢生物要快;发酵法生物制氢无需光源,不但可以实现持续稳定产氢,而且反应装置的设计、操作及管理简单方便;制氢设备的反应容积可达到足够大,从而可以从规模上提高单台设备的产氢量;可生物降解的工农业有机废料都

可能成为发酵法生物制氢生产的原料,来源广且成本低廉;兼性的发酵产氢细菌更易于保存和运输。所以,发酵法生物制氢技术较光解法生物制氢技术更容易实现规模化的工业性生产。本文在进行比较各种生物制氢系统优劣的基础上,着重讨论了发酵法生物制氢工程的工程实践问题。

1 生物制氢系统的比较

不同生物制氢系统之间的比较主要观察产氢能力的大小,即产氢量和产氢速率的值的变化。生物制氢系统间产氢速率的大小变化很大,光照依赖型的生物制氢系统(光合成生物制氢系统,光降解生物制氢系统和光和一发酵杂交生物制氢系统 3 种类型) H_2 分子合成速率低于 $1\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$,发酵生物制氢系统的产氢速率差异很大,个别案例产氢速率极高(表 1)。

总而言之,以光照为基础的生物制氢工艺不能够以足够的速率生产氢气来满足一定规模的能源需求。但这并不意味着这些系统没有开发的价值和潜力。在适度的能源需求上,可以开发这些系统。以绿藻为代表的光和生物制氢系统可以从水中制造氢气,太阳能转化率比树木和作物高 10 倍,缺点是需

收稿日期 2004-04-10。

* 基金项目 国家杰出青年科学基金项目“发酵法生物制氢生理生态学与工程技术的研究”(编号:50125823);国家“863”研究项目“有机废水发酵法生物制氢技术生产事发性示范工程”(编号:G2003AA515030)资助。

作者简介 李永峰(1961-),男,黑龙江人,副教授,研究方向为污水处理与环境生物技术。E-mail: lhi2003@cn.yahoo.com

要光能制造氢气,氧气危害制氢系统;以蓝细菌为代表的降解有机物生物制氢系统可以从水中制造氢气,主要利用固氮酶生产氢气,并从大气中固定 N_2 ,缺点是固氮酶可以被移走,需要太阳光照和在 H_2 中混有30%左右的 O_2 和一定量的 CO_2 阻碍固氮酶的活性。以红细菌光异养型微生物为代表的水—汽交换反应固定CO的生物制氢系统也可以从水中制造氢气,不需要光照,产氢率较高,氢化酶不受 O_2 的阻碍,生物产气含有 CO_2 等气体,光和—发酵杂交

生物制氢系统可以利用来源广泛的底物,和可利用的光谱广泛,缺点是需要光照进行氢气生产,发酵液容易引起环境污染;发酵法生物制氢系统可以利用不同的碳源(淀粉、纤维素、半纤维素、木质素、蔗糖等),因此可以利用不同的碳源原材料,并可以产生有价值的丁酸、乳酸、乙酸作为副产品,缺点是发酵液的排放有污染环境的可能, CO_2 存在于气体中;离体氢酶生物制氢系统是酶工程的一种,还需要进一步的开发研究。

表1 不同生物制氢系统产氢速率的比较

Table 1 Comparison of the rate H_2 synthesis by different technology

生物制氢系统	生物氢分子合成速率		引文
	(文献)	(换算)	
光合成生物制氢系统	4.67 mmol H_2 / (L · 80h)	0.07 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
光分解生物制氢系统	12.6 nmol H_2 / μ g protein / h	0.355 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
光合—发酵杂交生物制氢系统	4.0 ml H_2 / (mL · h)	0.16 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
水气交换反应生物制氢系统	0.8 mmol H_2 / g cdw / min	96.0 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
离体氢酶生物制氢系统	11.6 mol H_2 / 1 mol 葡萄糖		转引自文献[2]
厌氧发酵生物制氢系统			
Mesophilic 纯菌	21.0 mmol H_2 / (L · h)	21.0 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
Mesophilic 不祥	1600.0 H_2 / (m ³ · h)	64.5 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
Mesophilic 不祥	3.0 H_2 / (L · h)	121.0 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
Thermophilic 不祥	198.0 mmol H_2 / (L · 24h)	8.2 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
Extreme thermophilic 纯菌	8.4 mmol H_2 / (L · h)	8.4 mmol H_2 / (L · h)	转引自文献[2]
活性污泥法	36 mL H_2 / (g 菌 · h)		引自文献[5]
活性污泥法	5.4 mol / kg COD		引自文献[6]

2 发酵生物制氢系统的工艺设计与流程

2.1 工艺设计

2.1.1 活性污泥法生物制氢

活性污泥法利用生物厌氧产氢—产酸发酵过程制取氢气,同时可以作为污、废水的二相厌氧生物处理工艺的产酸相。污泥接种后进行驯化,发酵废水为废糖蜜,辅助加入N/P配置而成的作用底物,使反应器进入乙醇型发酵状态,进行连续流的氢气生产^[5-8]。反应器采用任南琪^[5]发明的完全混拌式生物制氢反应器。

2.1.2 固定化细胞生物制氢

细胞固定化技术就是将细胞包埋在天然的或者合成的人工载体上,Zhu等^[10]、Yokoi等^[11]、Kumar等^[12]分别报道了利用琼脂凝胶、多孔玻璃珠、椰子壳纤维等包埋 *Rhodobacter sphaeroides*,

Enterobacter aerogenes, *Enterobacter cloacae*等菌株的产氢试验,产氢率都有所提高。王相晶^[9]系统全面的研究了产氢发酵细菌的细胞包埋技术,间歇试验和连续流实验的菌株B49产氢试验表明都可以提高氢气的转化率和产氢速率,缩短水利停留时间。在连续流产氢试验运行中,固定化产氢细菌B49通过自身的调节作用可以在低pH条件下产氢,pH保持在3.9左右。包埋剂为PVA-海藻酸钙,利用 Na_2CO_3 将饱和硼酸和 $CaCl_2$ 的pH值调到6.7左右。以减轻低pH条件下对微生物的影响,此法可以有效地防止PVA凝胶成球时的粘结现象,而且增加了海藻酸钙的机械强度^[9]。反应器采用硫化床、膨化床、固定填充床、搅拌槽等。

2.2 工艺流程的几个问题

2.2.1 反应底物或物料

为了连续制氢的目的,反应底物(物料)应该达

到一定的标准。碳水化合物是可持续利用的资源,具有充分的浓度来有利于发酵转化和能量转换,最低限度的预处理和低成本。碳水化合物是发酵法生物制氢最有利的碳源,在理论上1 mol葡萄糖(主要指六碳同聚物或淀粉和纤维素的多聚物)通过以乙酸为末端代谢产物的途径可以产生理论值4 mol H_2 ,而以丁酸为末端产物时,可以产生2 mol H_2 。任南琪等^[5, 6, 8]利用糖厂废蜜废水连续运行生物制氢反应器获得了连续制氢生产的小试和中试实验结果。Lay^[13]和 Yokoi等^[14]利用淀粉废水生产氢气分别获得了2.14 mol H_2 / mol六碳糖和2.7 mol H_2 / mol葡萄糖。

到目前为止,大多数研究者们利用成本较高的纯底物,除任南琪等^[5]之外,他们都很少利用较低成本的固体废弃物和废水,然而要真正达到可持续的工艺就必须满足可持续利用的底物来进行再生的能源生产,这应当包括含糖作物,如甜菜,甘蔗,甜高粱,以淀粉为基础的作物,如玉米和小麦,以木质素和纤维素为基础的植物,如饲料草和 *Miscanthus*。发酵生物质进行氢气生产,因其具有强竞争力的底物,诸如农作物和植物,因而比酵母发酵范围较窄的底物进行乙醇生产具有更大的优势,成本较低,能量获得率高。

2.2.2 污泥接种与快速启动

Clostridium 种的氢产量比好氧菌要高出很多,任南琪生物制氢反应器中分离到的一些特殊菌种具有更高的产氢能力。分子生物学鉴定表明它们属于一类新的种属。一般来说,他们采用接种厌氧污泥和好氧污泥进行驯化,采用或不采用预先对污泥进行热处理的方法。有人认为加热处理污泥可以加速启动。

2.2.3 工程监测

氧化还原电位是一个有用的在线监测参数,氧化电位的升高常常与丁酸生产向丙酸生产的转换联系在一起,在反应器启动期,氧含量的作用是关键的因素。pH值控制系统可以监测酸产量的速率,通过投入碱来完成。此外,也应当监测可溶性底物的有机物含量(TOC, COD等)。

2.2.4 产物抑制

在液相中的氢分压是影响氢气生产的关键因素之一。通过 N_2 的吹脱来降低液相中的溶解氢可以增加反应器中68%的氢气产量。

3 反应系统生态因子与工程控制参数

产酸相乙醇型发酵的出现是生物发酵产氢的最

佳运行状态的标志,因此,产酸相乙醇型发酵的最佳控制参数,同时也是有机废水发酵法生物制氢的最佳控制参数。

3.1 温度

温度对产氢酸发酵有显著影响,当温度调节在35~38范围时,反应器中的厌氧活性污泥和微生物菌群具有最强的发酵与繁殖速度,其有机物酸化率及产气率达到最大。对发酵末端产物组成温度几乎没有影响^[5, 6]。

3.2 pH值

产酸发酵细菌对pH值的变化十分敏感,即便是对于稳定性较强的乙醇型发酵,当反应器内pH值在一定范围内变化时,也会造成其微生物生长繁殖速率及代谢途径发生一些改变,使其代谢产物发生相应的变化。pH值在4.0~5.0范围内,发酵末端产物中以乙醇、乙酸含量最高,呈现典型的乙醇型发酵。在4.4 < pH < 5.0时,末端产物中亦含有一定含量的丙酸和乳酸,它们潜藏着使后续处理单元产甲烷相丙酸积累,造成酸化使其运行失败的可能性。当4.0 < pH < 4.5时,发酵产物以乙醇、乙酸、丁酸为主,都是理想的目的副产物。若pH < 4.0,由于有机酸的大量积累可使反应器出现过酸状态,此时其酸化率、产气率急骤下降,细菌的产氢生理生化代谢过程受到严重抑制。因此,乙醇型发酵的最佳pH值应为4.0~4.5。

3.3 氧化还原电位

厌氧微生物的生存要求较低的氧化还原电位(Eh值)环境的原因,是它们的一些脱氢酶系包括辅酶I、铁氧还蛋白和黄素蛋白等要求低的Eh值环境才能保持活性。生境中的氧化还原电位可受多方面因素的影响。第一,氧化还原电位受氧分压的影响,氧分压高,氧化还原电位高;氧分压低,氧化还原电位低。第二,微生物对有机物的氧化及代谢过程中所产生的氢、硫化氢等还原性物质,会使环境中的Eh值降低。第三,环境中的pH值也能影响氧化还原电位。pH值较低时,氧化还原电位高;pH值高时,氧化还原电位低。

可以采取加入还原剂如抗坏血酸、 H_2S 或含巯基(-SH)的化合物(如半胱氨酸、谷胱甘肽等)以降低反应体系中的氧化还原电位值。如果要得到高的氧化还原电位值,最好的办法是通空气,提高氧的分压,也就提高了Eh值。

3.4 水力停留时间(HRT)

有机物进入生物制氢反应器后,在各种微生物

体作用下水解、发酵产酸,同时释放 H_2 和 CO_2 ,有机物在反应器中的停留时间直接制约着这一代谢过程。停留时间过短,产酸发酵过程进行得不充分,停留时间过长,会影响反应器效能的发挥。试验运行中可观察到出水中有大量细菌絮体流出。大量菌种的流失,最终必然会导致反应器产氢量的下降。根据产氢能力和悬浮物截留能力,生物制氢反应器的水力停留时间(HRT)维持在 4~6h 较为适宜^[5,6]。

3.5 搅拌器的速率及功率

搅拌速率对反应速率影响较大,它不但影响混合液的流动状况,决定微生物与底物的接触机会,而且,对代谢速率、气体释放速率及生物发酵途径都有较大影响。第一,转速较低时,污泥絮体易沉于罐底,较轻的絮体及表面吸附气泡的絮体则会上升。由于低转速混合效果较差,底物反应不完全,产氢效率较低。第二,转速适宜时,污泥絮体完全处于悬浮状态,随着搅拌器转速的增加,产氢速率增加,并最终达到最高产氢速率。此时,影响产氢速率的主要因素是絮凝体颗粒的界面层厚度及絮凝体颗粒粒径,当达到最适转速时,界面层厚度很小,且絮凝体粒径减小。第三,转速过高时,产氢速率降低,其原因主要是:当搅拌器超过一定转速后,桨板的剪切力使氢气泡减小,氢气泡浮力相应减小,使之难以向气相迅速释放。特别是对于无挡板的反应器,由于较高转速条件下混合液形成漩流,因此增加了混合液的挟气作用。由于氢气泡小和氢气泡在液相中滞留时间增加,使 H_2 (及 CO_2) 在液相中的摩尔比率增加,这将引起颗粒内 H_2 (及 CO_2) 传质受阻,并进而影响葡萄糖的生物发酵进程及产氢产乙酸作用。李建政^[6]认为搅拌器在转速为 60r/min 时,反应器内的污泥絮体能够完全悬浮,且在 HRT 不小于 5h 的条件下,其污泥持有量能够保持较高水平(20gss/L)。

3.6 碱度

pH 值控制对产氢发酵系统有十分重要的意义,这是因为大量有机挥发酸(VFA)的形成和积累会对微生物产生显著影响。可见当所有碳酸氢盐碱度被形成的 VFA 中和后,pH 即会剧烈降低。所以,为了增加系统的稳定性,特别是在高有机负荷(大于 $30kgCOD/(m^3 \cdot d)$) 运行条件下,对进水碱度进行适度调节是十分必要的。试验结果表明,在高有机负荷运行条件下,进水碱度(以 $CaCO_3$ 计)应大于 300mg/L,则可保证乙醇型发酵的最适 pH 值(4~4.5)值,当进水碱度小于 300mg/L 时,出水 pH 值有

可能降至 4.0 以下,使微生物代谢活力迅速下降,发酵产氢作用将受到极大限制。

调节进水碱度可采用投加 $NaHCO_3$ 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 和石灰等方法,其中以投加石灰乳为佳,因为:第一,石灰价格低廉,可减少生物制氢的生产成本;第二,一定量的 Ca^{2+} 对微生物的代谢有刺激作用,在相同条件下,它可使产氢率提高 15% 以上。

4 产氢速率和产量及其提高技术

氢气的积累抑制生物制氢工艺,过高的氢分压限制了对高浓度底物的利用。利用氮气吹脱,可以显著提高氢气产量。由于 CO 对氢化酶的抑制作用,吹脱气体不应含有 CO ^[2]。在实验室规模的厌氧制氢系统,Voopalalli 和 Stuckey^[15] 采用硅酮膜提取溶解气体,去除 H_2 和 CO_2 。这种方法带来的问题是由于生物膜的建立减少了还原性。Nielsen 等^[16] 采用钯-银膜反应器,利用氮气吹脱模拟生活废水的发酵系统,吹脱掉的气体中,对氢高度选择性,但产氢效率没有研究。磷的限制有利于 H_2/VFA 生产,所以在富含碳水化合物、营养缺乏的底物中投加磷有利于反应进行。Ueno 等^[17] 利用 NH_4Cl 而不是蛋白胨投加到纤维素降解液中,加速了氢气的生产,所以含氮营养液应该投加到缺氮底物中。

5 燃料电池技术问题

燃料电池是一种利用带电离子创造电流的电化学装置。很多类型的燃料电池已经发展起来,其主要差别在于电极的类型、操作条件和电势高低。用在机动车上的燃料电池在 50~100 范围内运行,需要纯 H_2 ,并对 CO 极为敏感。一般而言,对氢气消耗的速率,当产生 1kW 的电时,需要提供 23.9 mol/h 的氢气流。这就需要生物制氢系统提供足够量的氢气产量和速率,这是对生物制氢系统的技术挑战之一。

6 结语

尚未见到关于一个连续流的、工业化生产的生物制氢工艺的报道。任南琪等^[5,6] 已经研究清楚发酵法生物制氢工艺,并获得了小试和中试的实验结果。目前正在进行生物制氢生产示范化工程的基地建设,使这一研究方向继续保持领先。发酵法生物制氢工艺至少包括以下几个步骤:从厌氧污泥和耗氧污泥作为种泥,可进行或不进行预处理。工程控制温度在 35~38 之间,pH 值在 4.0~6.0 之

间水力停留时间4~6h。工艺采用富含碳水化合物的底物,并投加充足的P、复杂的N源,并吹脱溶解氢,通过监测气流、气体成分和液相氧化还原电位来防止乙酸—丁酸—氢气代谢途径的偏离,并去除制氢工艺中产芽孢菌的干扰。可以认为,在任南琪等^[6]乙醇型发酵生物制氢理论指导下的发酵法生物制氢技术,是各种生物制氢系统中最有前途的工艺之一。

参考文献(References):

- [1] Pinto F A L, Olga Troshina, Peter Lindblad. A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27: 1209-1215.
- [2] Levin D B Pitt L, Love M. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29: 173-185.
- [3] Hawkes R Dionsdale D L, Hawkes I, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for process optimisation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27.
- [4] You-Kwan Oh, Eun-Hee Seol, Jung Rae Kim, et al. Fermentative biohydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Citrobacter* sp. Y 19 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28: 1353-1359.
- [5] Ren Nanqi (任南琪). Bio-producing H₂ Principles and Controlling Strategy for Organic Wastewater Treatment [D]. Harbin: Harbin University of Architecture and Engineering (哈尔滨建筑大学), 1993 (in Chinese).
- [6] Li Jianzheng (李建政). The Bio-producing hydrogen technology of Organic Wastewater Fermentation [D]. Harbin: Harbin University of Architecture and Engineering (哈尔滨建筑大学), 1999 (in Chinese).
- [7] Li Baikun (李白昆). The Principles of Biohydrogen Production by Heavy Organic Wastewater—mechanism and Ability of Hydrogen-producing Bacterium [D]. Harbin: Harbin University of Architecture and Engineering (哈尔滨建筑大学), 1995 (in Chinese).
- [8] Qin Zhijie (秦智). Controlling Strategy of Fermentation Types and Biocoupling in Bio-hydrogen Production Reactor [D]. Harbin: The Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2003 (in Chinese).
- [9] Wang Xiangjing (王相晶). Physiological Properties and Immobilization Application of Fermentative Hydrogen-producing Bacterial Strain B49 [D]. Harbin: The Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2003 (in Chinese).
- [10] Zhu H, Suzuki T. Hydrogen production from Tofu wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized in agar gels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24: 305-310.
- [11] Yokoi H, Ohkawa T, Hirose J, et al. Hydrogen production by immobilized cells of acidophilic *Enterobacter aerogenes* strain HO-39 [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1997, 83 (5): 481-484.
- [12] Kumar N, Das D. Biological hydrogen production in a packed bed reactor using agroresidues as solid matrices [A]. *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference* [C]. Beijing, 2000. 364-369.
- [13] Lay J J. Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(3): 269-278.
- [14] Yokoi H, Maki R, Hirose J, et al. Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2002, 22: 389-395.
- [15] Vodapalli R K, Stuckey D C. Stability enhancement of anaerobic digestion through membrane gas extraction under organic shock loads [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 73: 153-161.
- [16] Nielsen A T, Amundsson H, Bjorklund, et al. Hydrogen production from organic waste [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26: 547-550.
- [17] Ueno Y, Haruta S, Ishii M, et al. Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost [J]. *Applied Microbiol Biotechnology*, 2001, 57: 555-562.

BIO HYDROGEN : .THE ENGINEERING AND APPLICATIONS

REN Nan-qi, LI Yong-feng, DING Jie, LIN Hai-long,

ZHENG Guo-xiang, CHUI You-gui

(Municipal and Environmental Engineering School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstracts This paper reviewed the progress of the aspects of engineering and application on biohydrogen production. Focus on the design and engineering parameters of fermentative process.

Key words Biohydrogen; Engineering; Applications.