

生物质能中生物制氢技术的应用及关键因素

湛含辉, 黄丽霖, 魏燕杰

(湖南工业大学, 湖南 株洲 412008)

摘要: 介绍了生物质能技术的发展应用、生物制氢的发展现状与生物制氢的方法, 并分析了生物制氢中生态因子的影响和金属离子对制氢过程中酶促反应和产氢率的影响。

关键词: 生物质能; 生物制氢; 生态因子; 金属离子; 酶促反应

中图分类号: TE665.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)03-0035-03

The Application and Key Factors of Biohydrogen in the Biomass Energy

Zhan Hanhui, Huang Lilin, Wei Yanjie

(Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Presents the development application of biomass energy, the development state of biohydrogen and the method of biohydrogen. And analyses the effect of ecological factors in biohydrogen and metal ions' influences on the enzymatic reaction and the ratio of hydrogen production.

Keywords: biomass; biohydrogen; ecological factors; metal ions; enzymatic reaction

随着化石燃料的枯竭与温室效应等环境问题的突出, 节能减排和开发新能源成为解决能源危机的主要方式。而原料来源广、可再生的生物质能是仅次于煤炭、石油和天然气的世界第四大能源, 它能在一定程度上减少对大气环境的污染。因此, 生物质能源利用技术的开发对替代或部分替代化石能源、保护生态环境、实现人类社会的可持续发展具有重要意义。

氢能是一种可再生的清洁能源, 单位燃烧的热值高, 燃烧后生成的 H_2O 对环境无污染。从节省能源的角度看, 采用化学反应和电解水制氢不能从根本上解决能源危机问题, 因而生物制氢作为一种环保清洁的能源技术正被人们进行着深入研究与应用。

1 生物质能开发利用技术的发展应用

生物质能是绿色植物通过光合作用吸收 CO_2 和水合成碳水化合物, 并将太阳能转化为化学能而固定下来的一种自然资源, 其主要以沼气、生物柴油、生物

乙醇等形式存在。

沼气利用技术是指有机物在厌氧条件下通过酶的催化作用分解为以甲烷为主的利用技术, 其发酵方式生产的甲烷比直接燃烧、热裂解或气化等过程洁净且节省能源, 但甲烷燃烧仍会释放 CO_2 气体。

生物柴油是动、植物油、餐饮废油等与甲醇或乙醇在催化剂及 $230 \sim 250$ °C温度条件下, 经酯化或酶的催化作用转化而成。因生物柴油中硫的含量少, 使得二硫化物或硫化物的排放量较低, 但有挥发性较差、酯化和催化过程中能耗高和酶转化效率低等问题。

生物乙醇主要包括粮食乙醇和纤维乙醇, 它是将有机底物经酶水解为可发酵性糖, 再被真菌和酵母菌发酵为乙醇和 CO_2 。

目前, 由于玉米乙醇、生物柴油以粮食、油料种子为原料, 须占用大量耕地, 与国家粮食安全存在矛盾, 不可能在我国进行大规模生产。为解除粮食隐患, 以纤维素等非粮生物质原料生产燃料乙醇的技术已投

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876037)

作者简介: 湛含辉(1961-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士后, 主要从事环境工程及水处理技术与设备方面的研究,

E-mail: zhanhhh@263.net

入研究。在纤维乙醇的制取中, 因需大量的纤维素酶、化学药品及后期的废水处理等问题使得其生产成本居高不下, 且纤维吸水性强, 糖化后乙醇浓度低, 从而导致蒸馏环节能耗较大。因此, 以纤维素生物质为原料的新兴生物质能技术(包括纤维乙醇和微生物制氢技术等)正处于研发示范阶段, 可望在未来20年内逐步实现工业化和商业化应用。从长远的发展方向来看, 生物质制氢既可用于燃料电池, 也可成为今后氢燃料的主要来源之一, 因此有较大的发展前景。

2 生物制氢的研究现状与方法

生物制氢在我国的研究发展迅速, 特别是在发酵生物制氢技术方面, 从产氢的机理、细菌的选育、细菌的生理生态学、生物制氢反应设备的研制等方面都进行了大量研究^[1-2]。目前, 大多数研究集中在纯化细菌和细胞固定化技术上, 由于其成本高, 不利于生物制氢的推广使用。

厌氧发酵和光合作用是生物制氢的主要方式。

厌氧发酵制氢是底物在氢化酶的作用下, 通过发酵细菌生理代谢释放分子氢的形式平衡反应中的剩余电子来保证代谢过程的顺利进行。其中主要通过丙酮酸脱羧和辅酶I的氧化与还原平衡调节2种途径产氢。丙酮酸脱羧产氢是氢化酶和铁氧还原蛋白(Fdred)通过一定途径释放脱氢反应中的电子来保持反应平衡, 最终生成 CO_2 、 H_2 、乙酸、乙醇等。辅酶I的氧化与还原平衡调节产氢是还原型辅酶I($\text{NADH}+\text{H}^+$)与一定比例的有机酸发酵相藕联而被氧化为辅酶I(NAD^+), 从而保证代谢过程中 $\text{NADH}+\text{H}^+/\text{NAD}^+$ 的平衡和生物生理代谢过程的正常进行^[3]。

光合作用制氢是利用藻类和光合细菌直接将太阳能转化为氢能。在光合成生物制氢、光分解生物制氢、光合异养菌水气转化反应和光发酵生物制氢4种光合制氢途径中, 光发酵生物制氢的产氢量相对于其它3种途径高。它是通过光子捕获得光合作用后的能量将电荷分离产生高能电子, 并形成ATP, 而高能电子产生Fdred, 固氮酶利用ATP和Fdred将氢离子还原为氢气^[4]。

相对于厌氧发酵制氢, 光合制氢由于光合产氢细菌生长速度慢、光转化效率低和光发酵设备设计困难等问题而不易实现其实际应用。因此, 厌氧发酵制氢是更具有发展潜力、更理想的制氢方法^[5], 但是产氢量和产氢率仍是需要解决的问题。

3 生物制氢中生态因子的影响

生物制氢通过微生物在适宜环境中生长并吸收营养物质来完成新陈代谢, 最终代谢出产能物质。因此, 微生物的生长过程需要适宜的生态因子。

在制氢反应中pH、金属离子、C/N等生态因子会影响产氢率和产氢稳定性。pH值的影响与细胞内 NADH/NAD^+ 动态平衡和产氢菌的生理条件有关。蒲贵兵等^[6]的研究表明, pH值低于4会抑制产氢菌的生长及产氢过程。王勇等^[7]在研究中发现, Fe单质能提高代谢活性、产氢能力和诱导发酵类型。0.1 mg/L Ni^+ 有利于激活Ni-Fe氢化酶, 增加产氢率和产氢量^[8]。发酵中C/N可稳定产氢过程, 但高的C/N会抑制光合细菌中固氮酶的活性, 影响产氢量^[9]。不同的接种物和底物的产氢量也不同。过高的底物浓度不影响絮凝体颗粒内物质的传质率, 但易造成底物转化不完全和增加细胞内总有机酸的含量, 使得细胞活性降低^[10]。光合发酵时还需考虑 NH_4^+ 对反应的抑制作用和光强度的影响, 增加光强度有利于产氢量, 但对有机酸的消耗比率和光的转化效率有负面影响^[11]。针对生物制氢中pH和 NH_4^+ 等生态因子的优化问题, 有学者提出暗、光发酵联合制氢。暗发酵细菌能强降解大分子有机物, 去除抑制光合细菌的氨, 但发酵液中有有机酸易使pH值下降导致产氢量降低, 而光合细菌可进一步分解有机酸释放出 H_2 ^[12]。因此, 优化生态因子来保持产氢稳定性和提高产氢率是生物制氢的关键。

4 金属离子对生物制氢中酶促反应的影响

在众多生态因子中, 金属离子作为重要的生态因子之一参与生物制氢中的酶促反应。在丙酮酸脱羧产氢和辅酶I的氧化还原产氢中, Fe^{2+} 能促进脱氢酶活性, 提高产氢能力^[13]。洪天求等^[14]认为, Na^+ 能活化酶蛋白的催化基因或辅酶、底物分子的基因, 加快催化速度, 诱导并参与体系的电子或质子传递, 催化体系发生氧化还原反应。因此, 金属离子在维持细胞生长的同时还能够提高生物制氢中酶的催化活力。

在酶蛋白中, 由于含有 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等亲水基团, 使得金属离子能结合多肽键的不稳定部分, 并中和细胞内离子或酶水解后的负电荷离子来稳定蛋白活性。金属离子还可参与催化反应, 其催化作用与酸催化作用相似, 有些金属离子可带上多个正电荷, 作用比质子强。有些金属离子还会发生络合效应, 能将底物固定到酶上, 使得底物充分被酶水解。金属离子还可参与ATP的水解, 稳定细胞壁和激活蛋白酶。一些氢化酶中有特别的质子和电子的传递通道, 使得酶催化氧化还原反应得以持续进行^[15-16]。因此, 金属离子对生物制氢的酶促反应具有重要意义。

5 结语

作为可再生的生物质能燃料有利于环境保护和解

决能源危机, 而环保清洁的生物制氢是通过发酵或光合微生物的作用, 将有机物分解获得氢气。文章论述了优化控制生态因子是保持产氢过程稳定性和提高产氢量的关键, 特别是金属离子在生物制氢中能够维持细胞生长, 并参与其中的酶促反应影响酶活力, 进而对产氢率有一定的影响。

参考文献:

- [1] 李冬敏, 陈洪章, 李佐虎. 生物制氢技术的研究进展[J]. 生物技术通报, 2003(4): 1-5.
Li Dongmin, Chen Hongzhang, Li Zuohu. Research and Development of Hydrogen Production by Biological Technology[J]. Biotechnology Bulletin, 2003(4): 1-5.
- [2] 左宜, 左剑恶, 张薇. 利用有机厌氧发酵生物制氢的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 97-99.
Zuo Yi, Zuo Jian'e, Zhang Wei. Review of Research on Biological Hydrogen Production by Anaerobic Fermentation of Organic Waste[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(1): 97-99.
- [3] Thaur R k, Jungerman K, Decher K. Energy Eonservation in Chemitrophic Anaerobic Bacteria[J]. Bacterial Rev., 1997, 41: 100-180.
- [4] 柯水洲, 马晶伟. 生物制氢研究进展(I)产氢机理与研究动态[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 1001-1005.
Ke Shuizhou, Ma Jingwei. Progress of Biological Hydrogen Production (I) Mechanism and Development[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(9): 1001-1005.
- [5] 李永峰, 任南琪, 史英. 有机废水生物制氢的连续流发酵工艺[J]. 能源工程, 2004(6): 24-27.
Li Yongfeng, Ren Nanqi, Shi Ying. Continuous Flow Fermentation Technology of Biohydrogen Production with Organic Wastewater[J]. Energy Engineering, 2004(6): 24-27.
- [6] 蒲贵兵, 孙可伟. 厌氧发酵产氢的关键生态因子强化研究进展[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2007, 21(4): 42-48.
Pu Guibing, Sun Kewei. Development of Key Ecological Factors Enhancement on Anaerobic Fermentative Hydrogen Production Process[J]. Journal of Beijing Union University: Natural Sciences, 2007, 21(4): 42-48.
- [7] 王勇, 任南琪, 孙寓姣. Fe对产氢发酵细菌发酵途径及产氢能力影响[J]. 太阳能学报, 2003, 24(2): 222-226.
Wang Yong, Ren Nanqi, Sun Yujiao. Analysis of the Ferment Process and Pro-Hydrogen Ability of Pro-Hydrogen and Ferment Bacterium Influenced by Fe[J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2003, 24(2): 222-226.
- [8] Wang Jianlong, Wan Wei. Influence of Ni²⁺ Concentration on Biohydrogen Production[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 8864-8868.
- [9] 王勇, 孙寓姣, 任南琪, 等. C/N对细菌产氢发酵类型及产氢能力的影响[J]. 太阳能学报, 2004, 25(3): 375-378.
Wang Yong, Sun Yujiao, Ren Nanqi, et al. Effect of C/N on Bacterium Pro-Hydrogen Ferment Type and Pro-Hydrogen Ability[J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2004, 25(3): 375-378.
- [10] 樊耀亭, 李晨林, 侯红卫, 等. 天然厌氧微生物氢发酵生产生物氢气的研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 370-374.
Fan Yaoting, Li Chenlin, Hou Hongwei, et al. Studies on Biohydrogen Production by Biohydrogen Fermentation of Natural Anaerobic Microorganism[J]. China Environmental Science, 2002, 22(4): 370-374.
- [11] Zhu H G, Wakayama T, Asada Y, et al. Hydrogen Production by Four Cultures with Participation by Anoxygenic Phototrophic Bacterium and Anaerobic Bacterium in the Presence of NH₄⁺[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2001, 26: 1149-1154.
- [12] Liu G, Shen J. Effects of Culture Medium and Medium Conditions on Hydrogen Production from Starch Using Anaerobic Bacteria[J]. J. Biosci Bioeng, 2004, 98(4): 251-256.
- [13] 刘晶晶, 龙敏南. 氢酶结构及催化机理研究进展[J]. 生物工程学报, 2005, 21(3): 348-353.
Liu Jingjing, Long Minnan. Recent Advances on the Structure and Catalytic Mechanism of Hydrogenase[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2005, 21(3): 348-353.
- [14] 洪天求, 郝小龙, 俞汗青. Na⁺离子浓度对厌氧发酵产氢气影响的实验研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(5): 270-275.
Hong Tianqiu, Hao Xiaolong, Yu Hanqing. Tentative Research on Effect of Sodium Ion Concentration on Hydrogen-Generation by Anaerobic Fermentation of Sucrose[J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(5): 270-275.
- [15] Sébastien Dementin, Valérie Belle, Stéphanie Champ, et al. Molecular Modulation of NiFe Hydrogenase Activity[J]. Int J. Hydrogen Energy, 2008, 33: 1503-1508.
- [16] Jean-Francois Capon, Frédéric Gloaguen, Francois Y Pétilon, et al. On the Electrochemistry of Diiron Dithiolate Complexes Related to the Active Site of the [FeFe]H₂ase[J]. C. R. Chimie, 2008, 11: 842-851.

(责任编辑: 廖友媛)