



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02156024.2

[43] 公开日 2004年6月23日

[11] 公开号 CN 1506465A

[22] 申请日 2002.12.11 [21] 申请号 02156024.2  
[71] 申请人 中国科学院化学研究所  
地址 100080 北京市海淀区中关村北一街2号  
[72] 发明人 刘光臻 张永芳 沈建权 陈 申

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 周国城

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称 利用工业有机废水生物制氢的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种氢气的制备方法，特别涉及一种利用工业有机废水，通过微生物的作用，制备氢气的方法；该方法是在一般制氢设备中，以工业有机废水为原料，于无氧的条件下，加入生物制氢发酵液进行发酵制氢。本方法是在常温、常压下制备氢气，制氢成本低廉，不但制备了清洁能源氢气，还处理了工业有机废水。本发明原料来源广泛，代谢产物单纯，具有工业产氢的实用性。

1. 一种利用工业有机废水生物制氢的方法，其特征在于，该方法包  
5 括：

(1) 制备利用工业有机废水生物制氢的培养液

将工业有机废水置于密闭透明容器中，用氮气或二氧化碳气体置换容  
器中的空气，在室温条件下加入生物制氢发酵液进行发酵反应，得到利  
用工业有机废水生物制氢的培养液；

10 (2) 制备利用工业有机废水生物制氢的发酵液

将(1)制备的培养液在无氧的条件下移入制氢反应器中继续进行室  
温发酵，同时加入工业有机废水进行发酵，发酵过程在无氧条件下进  
行，得到利用工业有机废水生物制氢的发酵液。

(3) 利用工业有机废水制备氢气

15 在无氧的条件下，让工业有机废水连续地流入盛有(2)制备的发酵  
液的制氢反应器中，在15~55℃的温度范围内进行发酵制氢，这样就  
可大量的制备氢气。

(4) 提取氢气

20 将(3)于制氢反应器中制备的氢气，通过气体分离装置，以获得纯  
氢气。

2. 如权利要求1所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其特征在  
于，所述工业有机废水的COD浓度在1000~150000 mg/L范围内。

3. 如权利要求1所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其特征在  
于，其中制备氢气的反应温度优选为25~35℃。

25 4. 如权利要求1所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其特征在  
于，当管径为 $\phi 20\text{cm}$ 时，所述工业有机废水以0.02~0.15cm/s的速度连续  
地流入制氢反应器中。

5. 如权利要求1所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其特征在  
于，其中在制备利用工业有机废水生物制氢的培养液和发酵液时的发酵  
30 反应时间均为2~4个月。

## 利用工业有机废水生物制氢的方法

5

### 技术领域

本发明涉及一种氢气的制备方法，特别是一种利用工业有机废水制备氢气的方法。

10 背景技术

目前作为主体的矿石燃料储量有限，而且燃烧时产生CO<sub>2</sub>和氮、硫等的氧化物，这些物质一旦排放到大气中，都是影响人类生存环境的大气污染物。为了促使经济与环境协调发展，实施可持续的发展战略，需要寻求能源合理利用的新途径。开发并转而应用其他可再生的新能源已在世界范围形成共识，这就使氢气成为各国科研人员一致公认的理想开发对象。

氢气在燃烧时只产生水，是一种能够实现污染零排放的清洁能源。作为二十一世纪人们所能够利用的一种能源，它的位置举足轻重。自然界中几乎没有氢气存在。传统的制氢方法有水电解法、合成气转化法、天然气转化法等，这些方法耗能过大，制氢的成本很高。因此，利用能够生产出氢气的微生物来制氢，是一种无污染且经济有效的好方法。

生物制氢是1938年由M. Mickelson和C. H. Werkman提出来的。能够产生氢气的微生物，根据微生物生长所需能量来源，大体上可分为两大类：一类是利用有机物生长的非光合微生物（以下称厌氧型氢气生成细菌），厌氧型氢气生成细菌通常利用有机物生存，并把有机物分解成有机酸、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>；另一类是利用光能生长的光合微生物（以下称光合细菌），光合细菌通常利用有机酸生存，并把有机酸分解成H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>。这两大类氢气生成细菌，都是厌氧型氢气生成细菌。利用光合细菌通过有机酸制氢的研究在七十、八十年代就已形成了一个体系。由于原料来源有

机酸，限制了工业化大规模生物制氢。

国际科学界利用有机物发酵后（参与发酵反应的细菌种类各异）可产生氢气的特点，一直在寻求更为经济的生物制氢方法。

#### 发明内容

5 本发明的目的是提供一种利用工业有机废水制备氢气的方法，可以高效地处理废水，同时大量制备氢气。

本发明的另一目的是提供的制备氢气的方法，既可控制环境污染，又可变废为宝，产生新能源，且大大降低制氢成本，其成本远远低于传统的工业制氢方法。

10 为达到上述目的,本发明的技术解决方案是提供一种利用工业有机废水生物制氢的方法，该方法包括：

##### （1）制备利用工业有机废水生物制氢的培养液

将工业有机废水置于密闭透明容器中，用氮气或二氧化碳气体置换容器中的空气，在室温条件下加入生物制氢发酵液进行发酵反应，得到  
15 利用工业有机废水生物制氢的培养液；

##### （2）制备利用工业有机废水生物制氢的发酵液

将（1）制备的培养液在无氧的条件下移入制氢反应器中继续进行室温发酵，同时加入工业有机废水进行发酵，发酵过程在无氧条件下进行，得到利用工业有机废水生物制氢的发酵液。

20 （3）利用工业有机废水制备氢气

在无氧的条件下，让工业有机废水连续地流入盛有（2）制备的发酵液的制氢反应器中，在15~55℃的温度范围内进行发酵制氢，这样就可大量的制备氢气。

##### （4）提取氢气

25 将（3）于制氢反应器中制备的氢气，通过气体分离装置，以获得纯氢气。

所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其工业有机废水的COD浓度在1000~150000 mg/L范围内。

所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其中制备氢气的反应温  
30 度优选为25~35℃。

所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，当管径为 $\phi 20\text{cm}$ 时，所述工业有机废水以 $0.02\sim 0.15\text{cm/s}$ 的速度连续地流入制氢反应器中。

所述的利用工业有机废水生物制氢的方法，其中在制备利用工业有机废水生物制氢的培养液和发酵液时的发酵反应时间都为2~4个月。

5 本发明的基本出发点是：在无氧的条件下，工业有机废水通过细菌的作用产生氢气，通过气体分离装置，可获得99.5%的纯氢气。

本方法的特点是，在密闭透明容器中，加入我们研制开发的生物制氢发酵液（公开号：CN1276430A），使用一般制氢设备，在常温、常压下进行发酵反应，得到利用工业有机废水制备的氢气。

10 利用本发明方法，可将许多种类的工业有机废水连续地送入一般常用的生物制氢设备中，加以处理，即可连续地制得氢气，变废为宝。

本发明方法制备的氢气，由于是使用一般制氢设备，在常温、常压下进行发酵反应的，使工业化生物制氢变得可能，且经济有效。使用本方法制备的生物制氢发酵液与利用厌氧活性污泥（中国专利申请  
15 92114474.1）进行有机废水发酵法生物制氢相比，本发明得到的发酵液中不含有消耗氢气的甲烷生成细菌等厌氧细菌，因此，可大量回收氢气。利用本发明得到的发酵液在制备氢气过程中，其代谢产物单纯，为 $\text{H}_2$ ， $\text{CO}_2$ ，乙酸，丁酸，乙酸、丁酸可直接回收利用。

上述反应均可在室温下进行，随地点或季节的不同，反应温度可随之  
20 变化，一般为 $15\sim 55^\circ\text{C}$ ，多数情况下为 $25\sim 35^\circ\text{C}$ 。在上述反应中，工业有机废水中COD的浓度可以在很大的范围内变化，例如，浓度大则可能操作上相对难一些，而浓度小操作上简单一些，但制氢能力不受到限制。一般在本方法中工业有机废水中COD的浓度在 $1000\sim 150000\text{mg/L}$ 范围内均可连续地制得氢气。工业有机废水连续地流入制氢反应器中的速  
25 度，当管径为 $\phi 20\text{cm}$ 时，根据需要控制在 $0.02\sim 0.15\text{cm/s}$ 。

本发明可以使工业有机废水通过细菌发酵产生氢气。利用本发明提供的制氢方法，既可控制环境污染，又可变废为宝，产生新能源，且大大降低制氢成本，其成本远远低于传统的工业制氢方法，原料来源广泛，且代谢产物单纯，具有工业产氢的实用性。

30 本申请人的研究成果符合国家可持续发展战略的能源政策和环境政

策，表明人类完全能从土地中培育出高效清洁能源。具有广阔的应用前景，显著的经济效益和社会效益。

#### 具体实施方式

##### 5 实施例1

将COD浓度为12500mg/L的啤酒厂废水，以1680升/天的速度连续地流入有效容积700升的制氢反应器中进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵反应温度为34℃，这样每天可产生4.0m<sup>3</sup>的氢气。

##### 10 实施例2

将COD浓度为17000mg/L的啤酒废水，以1680升/天的速度连续地流入有效容积700升的制氢反应器中进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵反应温度为32℃，这样每天可产生5.1m<sup>3</sup>的氢气。