

# 微生物燃料电池原理与应用

WEISHENGWURANLIAODIANCHIYUANLIYUYINGYONG

高等学校“十二五”规划教材



市政与环境工程系列研究生教材

主编 徐功娣 李永峰 张永娟  
主审 冯玉杰

 哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十二五”规划教材  
市政与环境工程系列研究生教材

# 微生物燃料电池原理与应用

主 编 徐功娣 李永峰 张永娟  
主 审 冯玉杰



哈尔滨工业大学出版社

## 内 容 简 介

本教材可分为两大部分:概论、微生物燃料电池结构、MFC 材料、耦合型生物燃料电池、细胞外产电微生物、微生物燃料电池的发电原理、电池能量的计算、传质与扩散过程、微生物电解池、MFC 在废水处理中的应用、MFC 的其他应用、MFC 的发展前景。

本书可作为市政工程、环境科学、环境工程、生命科学等基础与应用学科的高年级本科和研究生教材或相关专业的培训教材,也可以供科研工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

微生物燃料电池原理与应用 / 徐功娣,李永峰,张永娟主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2012. 11  
ISBN 978 - 7 - 5603 - 3740 - 1

I. ①微… II. ①徐… ②李… ③张… III. ①微生物燃料电池-高等学校-教材 IV. ①TM911.45

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 171439 号

策划编辑 贾学斌  
责任编辑 张 瑞  
出版发行 哈尔滨工业大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006  
传 真 0451 - 86414749  
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>  
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂  
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16.5 字数 400 千字  
版 次 2012 年 11 月第 1 版 2012 年 11 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 3740 - 1  
定 价 35.00 元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 市政与环境工程系列研究生教材编审委员会

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	那冬晨	吴晓芙
汪群惠	张颖	郑天凌	季宇彬	李盛贤
周雪飞	陈景文	陈兆波	赵丹	赵庆良
赵晓祥	姜霞	唐利	徐功娣	徐春霞
徐菁利	黄民生	曾光明	楼国庭	蔡伟民
蔡体久	颜涌捷			

## 《微生物燃料电池原理与应用》编写人员与分工

主 编 徐功娣 李永峰 张永娟

副 主 编 王籽人 谢静怡 孙彩玉

主 审 冯玉杰

编写人员 李永峰(东北林业大学):第1章~第2章;

李永峰 周鑫(东北林业大学):第3章;

徐功娣(海南省琼州学院):第4章~第6章;

李永峰 王籽人(东北林业大学):第7章;

孙彩玉(东北林业大学):第8章;

李永峰 董义兴(东北林业大学):第9章;

谢静怡(东北林业大学):第10章;

张永娟(东北林业大学):第11章~第12章;

文字整理与图表制作:冯可心、罗亚婕、吴明艳、李琦、倪红、张玉、吴忠珊、赵浩男、梁乾伟

# 前 言

能源是人类生存和发展的重要物质基础,亦是当今国际政治、经济、外交关注的焦点。中国经济社会持续快速发展,离不开能源保障。从宏观的角度看,当前能源存在两大主要问题:一是能源的有限性,即在经济快速增长下突出的能源短缺问题;二是能源的污染性,即由能源生产和使用过程所带来的对环境的严重影响。在这种情形下,研发对环境无害的、非石油类的可再生能源和新的能源供给方式是未来能源发展的主要思路。2008年,《对中国能源问题的思考》一书提出特色新型能源发展道路,其中主要包括多元发展和清洁环保两大内容。

自工业革命以来,水处理问题一直困扰着发达国家和发展中国家。污水处理能耗大、运行管理费用高,因此尽管其社会效益和环境效益显著,但经济效益并不明显,是一项投入大、产出少的行业。因此,降低污染物的产量以及减少对资源的索取是建设可持续发展社会的先决条件。如何找到一种既能净化水体,又能产生能量的新型污水处理方法受到广泛的关注。

近些年,微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell,简称MFC)被一批又一批的研究者研究和开发,并已经在实验室中逐渐成型,被人们所熟知。生活和工业废水中含有丰富的有机物,可以作为MFC的原料来源,在处理废水的同时可以直接获得电能,因此对MFC的研究已经成为治理和消除环境污染,开发新能源的一种很有效的途径。目前,虽然该技术仍处于实验室阶段,需要不断提高其性能,但考虑到其广阔光明的应用前景,完全有理由相信其在当今能源危机和环境问题日益严重的形势下,无疑是一项非常有前景、有发展的技术。本书详细地为读者介绍了MFC的结构、材料、原理及其应用,希望大家能对MFC有进一步的了解。本书也可作为研究者的参考资料。

使用本书的学校可免费获得电子课件,如有需要,可与李永峰教授联系(mr\_lyf@163.com)。本书的出版得到东北林业大学主持的“上海市重点科技攻关项目(071605122)”和海南省琼州学院主持的“海南省自然科学基金(510209)及校学科带头人和博士基金项目(qyxb201102)”的技术成果和资金的支持,特此感谢。由于编者业务水平和编写经验有限,书中难免存在不足之处,诚望有关专家、老师及同学们在使用过程中随时提出宝贵意见,使之更臻完善。

编 者

2012年4月20日

# 目 录

第 1 章 概论 .....	1
1.1 能源需求 .....	1
1.2 能源危机及全球气候变化的严峻性 .....	4
1.3 废物资源化技术 .....	7
1.4 微生物燃料电池的发展历程 .....	16
1.5 燃料电池及微生物燃料电池的基本分类 .....	17
1.6 微生物燃料电池的基本特点 .....	21
第 2 章 微生物燃料电池结构 .....	26
2.1 微生物燃料电池结构概述 .....	26
2.2 五种结构不同的 MFC .....	28
2.3 间接 MFC 和直接 MFC .....	33
2.4 不同阴极 MFC .....	36
第 3 章 微生物燃料电池电极材料 .....	44
3.1 阳极材料 .....	45
3.2 阴极材料 .....	49
3.3 质子交换膜 .....	52
3.4 阴阳极电解液 .....	59
3.5 微生物燃料电池的底物 .....	60
3.6 总结与展望 .....	62
第 4 章 耦合型生物燃料电池 .....	63
4.1 耦合型生物燃料电池的国内外研究进展 .....	63
4.2 污染控制过程的原理和特点 .....	67
4.3 系统的生物催化反应动力学 .....	70
4.4 过程燃料产物的分离与纯化 .....	75
4.5 耦合型生物燃料电池的电极、质子交换膜和电解质的问题 .....	78
4.6 电子传递与电极反应 .....	81
4.7 耦合型生物燃料电池模型的建立与系统优化 .....	83
4.8 系统的结构、设计、组装、操作与评价 .....	87
第 5 章 细胞外产电微生物 .....	91
5.1 简介 .....	91

5.2	电子转移的机制 .....	92
5.3	细菌的形态结构与生理特点 .....	94
5.4	群落分析 .....	101
5.5	将 MFC 作为工具研究胞外产电菌 .....	105
5.6	微生物驯化与鉴定 .....	105
5.7	微生物电解池产氢与传统产氢方法的比较 .....	114
<b>第 6 章</b>	<b>发电原理与效能 .....</b>	<b>116</b>
6.1	微生物燃料电池的原理 .....	116
6.2	间接微生物燃料电池 .....	117
6.3	直接微生物燃料电池 .....	119
6.4	微生物燃料电池的材料研究 .....	126
6.5	微生物燃料电池的模型研究 .....	132
6.6	微生物燃料电池应用概况 .....	133
<b>第 7 章</b>	<b>电池能量的计算 .....</b>	<b>135</b>
7.1	电压和电流的计算 .....	135
7.2	MFC 热力学分析和能量效率 .....	137
7.3	库仑效率 .....	140
7.4	极化曲线及功率密度曲线 .....	144
7.5	内阻 .....	149
7.6	阴极电位损失 .....	152
7.7	反应器的化学和电化学分析 .....	154
7.8	MFC 中微生物的分析 .....	155
<b>第 8 章</b>	<b>微生物燃料电池中的传质与扩散过程 .....</b>	<b>159</b>
8.1	微生物燃料电池中的传质与扩散过程的现代研究方法 .....	159
8.2	微生物燃料电池中的传质与扩散过程 .....	161
8.3	强化传质与扩散材料的制备与种类 .....	163
8.4	生物多孔电极、电解质与隔膜间的传质扩散 .....	166
<b>第 9 章</b>	<b>微生物电解池 .....</b>	<b>169</b>
9.1	操作原理 .....	169
9.2	微生物电解池系统 .....	174
9.3	氢气产率 .....	177
9.4	氢气回收率 .....	179
9.5	能量回收 .....	181
9.6	氢损失 .....	195
9.7	MEC 与 MFC 系统的差异 .....	197
<b>第 10 章</b>	<b>MFC 在废水处理中的应用 .....</b>	<b>207</b>
10.1	概述 .....	207

10.2	MFC 在污水处理厂的应用 .....	209
10.3	MFC 处理有机废水的研究 .....	213
10.4	MFC 在各种环境污染治理中的应用 .....	216
<b>第 11 章</b>	<b>MFC 的其他应用</b> .....	<b>221</b>
11.1	基于 MFC 技术的生物传感器 .....	221
11.2	沉积物 MFC .....	226
<b>第 12 章</b>	<b>MFC 的发展前景</b> .....	<b>233</b>
12.1	MFC 的研究现状及前景 .....	233
12.2	MFC 的应用现状及前景 .....	242
<b>参考文献</b>	.....	<b>253</b>



# 第 1 章 概 论

## 1.1 能源需求

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。纵观人类社会发展的历史,人类文明的每一次重大进步都伴随着能源的改进和更替。能源的开发利用极大地推动了世界经济和人类社会的发展。过去 100 多年里,发达国家先后完成了工业化,消耗了地球上大量的自然资源,特别是能源。当前,一些发展中国家正在步入工业化阶段,能源消费增加是经济社会发展的必然趋势。但由于世界能源产地与能源消费中心相距较远,特别是随着世界经济的发展、世界人口的剧增和人民生活水平的不断提高,世界能源需求量持续增大,由此导致对能源的争夺日趋激烈,环境污染日益加重,环保压力持续加大。

### 1.1.1 世界能源的消费现状及特点

#### 1. 受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扩大,世界一次能源消费量持续增长。1990 年世界生产总值为 26.5 万亿美元(按 1995 年不变价格计算),2000 年达到 34.3 万亿美元,年均增长 2.7%。根据《2004 年 BP 世界能源统计》数据,1973 年世界一次能源消费量仅为 57.3 亿吨油当量,2003 年已达到 97.4 亿吨油当量。这 30 年间,世界一次能源消费量年均增长率为 1.8% 左右。

#### 2. 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后,石油和天然气的生产消费持续上升,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,煤炭、石油所占比例缓慢降低,天然气的比例上升。同时,核能、风能、水力能、地热能等其他形式的新能源逐渐被开发和利用,形成了以化石燃料为主和可再生能源、新能源并存的能源格局。

#### 3. 世界能源消费呈现不同的增长模式,发达国家增长速度明显低于发展中国家

过去 30 年来,北美洲、中南美洲、欧洲、中东、非洲及亚太等六大地区的能源消费总量均有所增加,但是经济、科技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,北美洲由 1973 年的 35.1% 下降到 2003 年的 28.0%,欧洲则由 1973 年的 42.8% 下降到 2003 年的 29.9%。经济合作与发展组织(OECD) 成员国能源消费量占世界总消费量的比例由 68.0% 下降到 55.4%。其主要原因是:①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移

至发展中国家;②发达国家高度重视节能与提高能源使用效率。

#### 4. 世界能源仍比较丰富,但能源贸易及运输压力增大

根据“2004年BP世界能源统计”数据,截止到2003年底,全世界剩余石油探明可采储量为1565.8亿吨,其中,中东地区占63.3%,北美洲占5.5%,中南美洲占8.9%,欧洲占9.2%,非洲占8.9%,亚太地区占4.2%。2003年世界石油产量为36.97亿吨,比上年度增加3.8%。通过对比各地区石油产量和消费量可以发现,中东地区需要向外输出约8.8亿吨,非洲和中南美洲的石油产量也大于消费量。

### 1.1.2 世界能源的发展趋势

根据美国能源信息署(EIA)最新预测结果,随着世界经济的发展,未来世界能源需求量将持续增加,预计2020年将达到128.89亿吨油当量,2025年将达到136.50亿吨油当量,年均增长率为1.2%。每一次能源利用的里程碑式发展,都伴随着人类生存能力与社会进步的巨大飞跃。因此,能源的发展直接影响着人类的发展史。几千年来,在人类的能源利用史上,大致经历了这样四个里程碑式的发展阶段:原始社会火的使用,先祖们在火的照耀下迎来了文明社会的曙光;18世纪蒸汽机的发明和利用,大大提高了生产力,引发了工业革命;19世纪电能的利用,促进了社会经济的发展,改变了人类的生活面貌;20世纪以核能为代表的新能源的利用,使人类进入了原子的微观世界,开始利用原子内部的能量。

未来的人类社会依然要依赖于能源,依赖于能源的可持续发展。因此,我们必须现在就要很清楚地了解地球上的能源结构和储量,发展可开发的能源利用技术,才能使人类的生存得到永久维持。事实上,进入21世纪后,根据人类目前的技术可开发的能源已面临严重不足的局面,煤、石油和天然气等矿石燃料资源日益枯竭,甚至不能维持几十年。伴随着世界能源储量分布集中度的日益增大,对能源的争夺将日趋激烈,争夺的方式也将更加复杂,因能源争夺而引发冲突或战争的可能性依然存在。因此,必须寻找可持续的替代能源。

面对以上挑战,未来世界能源的发展趋势将向多元化、清洁化、高效化、全球化和市场化方向发展。

### 1.1.3 中国能源的特点、消费现状与发展趋势

中国是当今世界上最大的发展中国家,是目前世界上第二大能源生产国和消费国。能源供应持续增长,为经济社会的发展提供了重要的支撑。能源消费的快速增长,为世界能源市场创造了广阔的发展空间。中国已经成为世界能源市场不可或缺的重要组成部分,在维护全球能源安全上,正在发挥着越来越重要的积极作用。

能源是能源发展的基础。新中国成立以来,不断加大能源的勘查力度,组织开展了多次资源评价。具体而言,中国的能源有以下特点:

(1)能源总量比较丰富。中国拥有较为丰富的化石能源,但已探明的石油、天然气资源储量相对不足,油页岩、煤层气等非常规化石能源储量潜力较大。中国拥有较为丰富的可再生资源,其中水力资源理论蕴藏量折合成成年发电量为6.19万亿千瓦时,相当于世界水力资源量的12%,列世界首位。

(2)人均能源拥有量较低。中国人口众多,人均能源拥有量在世界上处于较低水平。煤炭和水力资源的人均拥有量相当于世界平均水平的50%,石油、天然气资源的人均拥有

量仅为世界平均水平的1/15左右。

(3)能源贮存分布不均衡。中国能源分布广泛但不均衡,煤炭资源主要贮存在华北、西北地区,水力资源主要分布在西南地区,石油、天然气资源主要贮存在东、中、西部地区 and 海域。大规模、长距离的北煤南运、北油南运、西气东输、西电东送,是中国能源流向的显著特征和能源运输的基本格局。

(4)能源开发难度较大。与世界相比,中国煤炭资源地质开采条件较差,大部分储量需要井式开采,极少量可供露天开采。石油、天然气资源地质条件复杂,埋藏深,勘探开发技术要求较高。未开发的水力资源多集中在西南部的高山深谷,远离用电负荷中心,开发难度和成本较大。

随着中国经济的较快发展和工业化、城镇化进程的加快,能源需求量不断增长,中国现阶段的能源状况突出表现在以下几方面:

(1)资源约束突出,能源效率偏低。中国的优质能源相对不足,制约了供应能力的提高;能源分布不均,也增加了持续稳定供应的难度;经济增长方式粗放,能源结构不合理,能源技术装备水平低和管理水平相对落后,导致单位国内生产总值能耗和主要耗能产品能耗高于主要能源消费国家的平均水平,进一步加剧了能源供需矛盾。

(2)能源消费以煤炭为主,环境压力加大。煤炭是中国的主要能源,以煤炭为主的能源结构在未来相当长的时期内难以改变。煤炭消费是造成煤烟型大气污染的主要原因,也是温室气体排放的主要来源。相对落后的煤炭生产方式和消费方式,加大了环境保护的压力。这种状况持续下去,将给生态环境带来更大的压力。

(3)市场体系不完善,应急能力有待加强。中国能源市场体系有待完善,能源价格机制未能完全反映资源的稀缺程度、供求关系及环境成本。能源勘探开发秩序需进一步规范,能源监管体制有待健全。煤矿生产欠账较多,电网结构不够合理,石油储备能力不足,有效应对能源供应中断和重大突发事件的预警应急体系有待进一步完善和加强。

中国有自己的国情,中国能源储量结构的特点及中国经济结构的特色,决定了可预见的中国能源的未来发展趋势。中国以煤炭为主的能源结构不大可能改变,中国能源消费结构与世界能源消费结构的差异将继续存在,这就要求中国的能源政策,包括能源的基础设施建设、勘探生产、利用,环境污染控制和利用海外能源等方面的政策应有别于其他国家。由于中国人口多,能源特别是优质能源有限,所以应特别注意依靠科技进步和政策引导来提高能源效率,寻求能源的清洁化利用,积极倡导能源、环境和经济的可持续发展。

为保障能源安全,中国一方面应借鉴国际先进经验,完善能源法律法规,建立能源市场信息统计体系,建立我国能源安全的预警机制、能源储备机制和能源危机应急机制,积极倡导能源供应在来源、品种、贸易、运输等方式的多元化,提高市场化程度;另一方面应加强与主要能源生产国和消费国的对话,扩大能源供应网络,实现能源生产、运输、采购、贸易及利用的全球化。

## 1.2 能源危机及全球气候变化的严峻性

### 1.2.1 能源危机

今天,几乎所有的工业化国家都面临着两个关系到可持续发展的挑战:①保证令人满意的长期能源供应和减少人类活动带给环境的影响;②能源利用与环境的可持续发展已成为关系到人类未来生存与文明延续的一个重要问题。

据统计,世界人口已经突破 65 亿,比 19 世纪末期增加了 2 倍多,而能源消费量却增加了 16 倍多。无论是“节约能源”、“利用太阳能”、“打更多的油井或气井”,还是“发现更多更大的煤田”,能源的供应始终跟不上人类对能源的需求。当前世界能源消费以化石能源为主,其中中国等少数国家是以煤炭为主,其他国家大部分则是以石油与天然气为主。按目前的消耗量,专家预测石油、天然气最多只能维持不到半个世纪,煤炭也只能维持一二百年。所以不管是哪一种常规能源结构,人类面临的能源危机都日趋严重。

### 1.2.2 能源与环境

能源的开发利用与环境污染有直接关系。因此,弄清能源与环境的内在联系及其发展变化规律,对于科学地认识和利用能源,促进国民经济的蓬勃发展,有着重要的现实和理论意义。

造成环境污染危机的因素是多方面的,但人类对能源特别是煤炭、石油、天然气的直接燃烧,则是最主要的根源。科学研究发现,不同种类的矿物质能源在直接燃烧时释放的有害物数量不尽相同,有害物对环境的污染程度和对人类的危害程度也是不同的。当煤炭、石油、天然气等化石能源直接燃烧时,会产生出二氧化硫( $\text{SO}_2$ )、烟尘、氮氧化物、烃类、痕量元素和二氧化碳( $\text{CO}_2$ ),而生物质能(如薪柴、秸秆等)主要产生  $\text{CO}_2$  等有害物,这些产物又能互相作用生成比它们本身危害大几倍甚至几十倍的有毒物质。

从人类利用能源的方式方法来考察,能源的加工程度、利用方式不同,对环境的污染也大不相同。中国对煤炭的加工使用大体有:原煤、洗选煤、精选煤、炼焦、液化、汽化等。加工深度越浅,污染越严重。例如,对原煤进行洗选加工,则烟尘和  $\text{SO}_2$  的排放量可大大减少。

能源的利用方式决定着污染方式。从污染源的情况看,有点污染、线污染和面污染三种,它们都与不同的利用方式相联系。点污染主要有各种燃煤、燃油锅炉和工业窑炉,其中最严重的是火电厂;线污染主要是汽车和燃煤机车,城市中以汽车为主,它们走一线,污染一线;面污染主要是城市工业集中区和数以万计的各式家用炉灶,构成大面积的面污染。

### 1.2.3 能源对环境的污染

随着世界能源消费量的增大, $\text{CO}_2$ 、氮氧化物、灰尘颗粒物等环境污染物的排放量逐年增大,带来的主要后果是:酸雨、温室效应和臭氧层破坏。其来源主要有三个方面:①煤、石油等化石能源的燃烧;②汽车排放的尾气;③工业生产(如各种化工厂、炼焦厂等的生产)产生的废气。

化石能源对环境的污染和对全球气候的影响将日趋严重。据 EIA 统计,1990 年世界 CO<sub>2</sub> 的排放量约为 215.6 亿吨,2001 年达到 239.0 亿吨,2010 年为 277.2 亿吨,预计 2025 年将达到 371.2 亿吨,年均增长 1.85%,这将使大气和水资源遭受严重污染。大气中主要的四种污染物是:氮氧化物(如 NO 与 NO<sub>2</sub>)、SO<sub>2</sub>、各种悬浮颗粒物、一氧化碳(CO)。

由于社会制度及人类对大自然认识的局限性,滥用与浪费能源是使环境不断恶化的主要根源。全世界范围的环境污染主要表现在以下几个方面:

(1) 大气污染。通过锅炉、窑炉、冶炼、内燃机、化工生产等把燃料的化学能转化为热能时,会向大气排放大量粉尘、硫氧化物、氮氧化物、碳氢化物、CO 等污染物,在不利的地形下会形成危害环境的化学烟雾。

(2) 水污染。包括家庭生活污水、工业废水、农业排水及船舶弃污,是威胁环境的第二大污染。与能源消耗有直接联系的前三者是水体与土壤污染的主要根源,而后者是与石油船舶运输分不开的,并且是非常严重的污染。

(3) 废渣垃圾污染。由消耗能源生产出来的工业用品,在生产过程或消耗过程中若不注意回收利用,而以工业废渣或垃圾形式任意倾倒或堆放,会造成生态平衡遭到严重破坏的后果。

(4) 噪声污染。随着现代化工业交通设备向大型化、高速化、大功率化方向发展,空气动力性噪声、机械噪声和电磁噪声随之而来。很明显,噪声本身就是各种不同频率与声强无规律组合的声能源,这与能源的滥用和浪费是分不开的。

(5) 热污染。在利用热能转换为机械能的热机中,或在化工、冶炼等过程中,由于没有注意热平衡或余热利用,往往通过冷却系统向周围环境排放大量热能,不仅浪费能量,使局部地区生态失调,还造成了热污染的严重后果。

(6) 金属污染。一些深藏在岩石圈中的金属,由于生产上的需要而进行能源消耗提炼。在提炼与使用过程中,人们往往以为其是微量的而任意将其排放到大气、水体或土壤表层,日积月累造成某些金属或其化合物的含量超过维持生态平衡的极限,形成金属污染。一些不合理的开采既不珍惜花费能量所换来的得之不易的有限矿产资源,又造成了环境污染。

以上这些都说明能源浪费与环境污染有着紧密相连的关系。

#### 1.2.4 全球气候变化的严峻性

全球气候变化是人类迄今面临的最大的环境问题,也是 21 世纪人类面临的最复杂的挑战之一。最近 10 多年来,气候变化问题被列为全球十大环境问题之首。人们已切身感受到冰川融化、干旱蔓延、作物生产力下降、动植物行为发生变异等气候变化带来的后果。全球气候变化已对全球生态系统以及社会经济系统产生明显的影响,并将继续造成深远而巨大的影响,其中不少影响是负面的或是不利的。

##### 1. 气候变化对植被的影响

由于 CO<sub>2</sub> 浓度、温度和降水的变化,全球各生态系统的生物生产力将会受到影响。一般地讲,CO<sub>2</sub> 浓度升高,温度变暖,降水增加会有利于植物生长。但由于温度和降水变化的不平衡性,生物生产力的变化也是不等的,有的地方生产力可能提高,有的则可能减少。地球表面温度升高,北半球及其以北地区的温度和土壤湿度区域界线将大幅度北移。研究表

明,如果平均温度升高 2 ℃,永冻带的南界将北移 205 ~ 300 km。如果平均温度升高 3 ℃,加拿大永冻土面积将减少 25%。这样必然导致地球植被区域发生变化,这种变化主要表现为森林面积减少,森林类型发生变化,草原面积增加,北方森林的南部将大面积地被温性森林所取代,而温性森林则有不少被草原所取代,全球植被总的生物生产力将下降。整个地球植被将发生较大的地带性变化。这种变化要滞后于气候的变化,可能有数十年的滞后期。

## 2. 气候变化对土壤的影响

全球气候变暖,平均降水量增加,会使土壤微生物和土壤动物的活动加剧,土壤呼吸加快,这就必然导致全球土壤碳库释放 CO<sub>2</sub> 速度的加快,尽管各种生态系统加速的幅度不同,但趋势是一致的。这样将影响碳流,会出现土壤中碳的输入和输出失衡,即输出量大于输入量。全球土壤有机氮库储量也将减少,这同土壤中碳的动态变化相一致,逐渐引起土壤有机质缺乏,致使土壤贫瘠化,其长远效应可能是严重的。另外,气候变化可能影响土壤微生物和土壤动物的分布等,从而影响土壤生物的多样性,而生物多样性的变化又影响土壤中碳和氮的变化。在气候变暖、全球平均降水量增加的情况下,全球枯枝落叶的分解速率会加快。因 CO<sub>2</sub> 浓度升高,光合速率提高,生产力增加,输入到土壤中的枯枝落叶量会增加,但因温度效应,留存于土壤中的枯枝落叶总量相对减少,在海拔较高的山地和高纬度地区,土壤中总枯枝落叶留存量减少得更明显。

## 3. 气候变化对农业生态系统的影响

气候变化引起农业生态系统的组成、结构和功能以及生物多样性发生变化。气候变暖意味着外界向农业生态系统输入了更多的能量,能量的获得为生物多样性提供了更广泛的资源基础,允许更多的物种共存。农业生态系统组成的改变将直接导致其结构和功能的变化。气候变化会影响作物的生理过程、种间相互作用,甚至改变物种的遗传特性。由于不同物种对气候变化的反应有较大差异,所以农业生态系统的种类组成将随全球气候变化而发生显著改变。大气温度升高可能使农业生态系统的呼吸量提高,从而降低整个生态系统的碳的储存量。同时,降水量的改变、海平面的上升也会在很大程度上影响农业生态系统的功能。气候变暖将有利于病菌的发生、繁殖和蔓延,从而使农田生态系统的稳定性降低。

另外,大气中的温室气体的浓度在不断升高,近年来增加速度加快,预计 2030 年 CO<sub>2</sub> 浓度将加倍,这将引起全球气候变化,即地球表面温度升高,全球平均降水量增加,但变化幅度区域差异显著。

### 1.2.5 能源利用与环境的和谐发展

人的主观能动性及创造精神,决定了人类在遵从自然规律、顺应自然变迁的同时,能够能动地改造自然,优化人类生存的环境。这种对客观世界的改造,正是人类的伟大之处。我们应当充分运用人类的这一特性,对自然界予以能动的改造,使之更加壮美,更加适宜于人类的生存、进步和发展。当今社会技术密集、人才密集,应当凭借和充分发挥这一优势,把改造企业所在地及其周边的自然和社会环境,作为自己应尽的义务,积极参与公益性建设,努力营造环境与社会共兴共荣的局面。

尽可能采用先进的工艺技术,实行良性合理开采和利用能源。必须严格遵守环境保护的法律法规,致力于保护环境和合理利用资源,推动绿色能源和环境友好产品的开发利用,并承诺在世界任何地方和任何业务领域对环境保护的态度始终如一。应当把推行清洁生

产作为长期的技术政策,在资源开发的全过程中,实施生态设计管理、投资环境安全评估和清洁生产公众监督,大力发展低污染、低消耗的工艺技术,努力减少污染物排放,多向社会奉献清洁产品,提供绿色服务,以科学的环境管理、优质的环境记录和较低的环境风险,创造能源与环境的和谐局面。

## 1.3 废物资源化技术

解决能源的途径:一是靠发展,二是靠节约。从开发角度来看,除了充分合理地开发地下资源外,另一条路就是从“三废”中挖掘潜力,向“三废”要能源,这方面潜力很大,而且它可以达到投资省、见效快、收益大的目的。

### 1.3.1 厌氧制沼气技术

沼气是沼气微生物在厌氧条件下发酵、分解有机物而产生的一种可燃性气体。其中甲烷( $\text{CH}_4$ )体积分数占55%~70%, $\text{CO}_2$ 占25%~40%,此外还含有少量的氮气( $\text{N}_2$ )、CO、氢气( $\text{H}_2$ )和硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )等。目前用于制取沼气的厌氧工艺很多,其中较为常用的有:上流式厌氧污泥床(UASB)、污泥床滤器(UBF)、两段厌氧消化法、升流式污泥床反应器(USR)、塞流式消化器(HCF)。

生产沼气的有机物(如农作物的秸秆、青草、树叶及人畜的粪尿等),在一定温度、湿度、酸碱度和密封的条件下,经细菌的发酵分解作用,即可产生沼气(甲烷)。沼气的产生是相当复杂的生理生化过程,起主导作用的是甲烷细菌。沼气池中的细菌按能否产生甲烷可分为两大类:

(1)不产甲烷的芽孢杆菌等细菌,其种类多,数量大,对秸秆、杂草中的大分子有机化合物都要先从它们身上入手,把蛋白质、脂肪、淀粉、果胶,甚至纤维素分解为氨基酸、 $\text{CO}_2$ 等;进而又通过拟杆菌、丙酸杆菌等将有机酸分解成分子更小的甲乙酸、甲乙醇、丁酸等。

(2)甲烷细菌种类少,仅有十多种,不能利用大分子化合有机物满足其生长需要,且在极度厌氧环境才能生长繁殖,因此,很难分离单独培养。而拟杆菌等分解有机酸的产物,正好为甲烷细菌提供了“可口”的食物。甲烷细菌在进食中,或分解酸,或氧化醇,或还原 $\text{CO}_2$ ,就产生了沼气。沼气,其实就是甲烷细菌在进食、生长、繁殖、代谢过程中所排出的“废物”。

根据厌氧发酵底物干物质含量的不同,沼气发酵技术可分为湿法和干法两种:湿法技术的底物干物质质量分数一般小于8%,是液态有机物的处理方法;干法技术的底物干物质质量分数一般在20%以上,是固态有机物的处理方法。

#### (1) 沼气湿法发酵技术

沼气湿法发酵技术具有物料传热、传质效果好,反应器可以在厌氧状态下连续进出料,易于工程放大等优点,被现阶段大中型沼气工程普遍采用;沼气干法发酵技术较难实现在厌氧状态下连续进出料。随着全球能源和环境危机日益加剧,具有容积产气率高、处理过程中不产生污水、自身能耗低等独特优势的沼气干法发酵技术受到了越来越多的关注,近年来在工程化技术方面取得了长足的进步。

## (2) 沼气干法发酵技术

沼气干法发酵是指培养基呈固态,虽然含水丰富,但没有或几乎没有自由流动水的沼气厌氧微生物发酵过程,其发酵的微生物学原理与沼气湿法发酵基本相同。在这个过程中已查明的微生物约有两三百种,这些微生物在有有机物的厌氧分解过程中相互依存,形成一条食物链,其中大多数微生物不直接产生甲烷。

沼气干法发酵的工艺条件主要包括两个方面:一是从工艺上满足厌氧发酵微生物生长繁殖的适宜条件,以达到发酵旺盛、产气量高的目的,包括厌氧环境的形成、原料的预处理、底物碳氮比和干物质含量、发酵温度、pH 值、接种量等参数的合理控制;二是从工艺上满足沼气干法发酵的工程化生产问题。由于沼气干法发酵原料呈固态,在反应器厌氧状态下连续进出料有较大难度,为避免使用高能耗的输送设备,一般采用全进全出的间歇式进出料工艺,在间歇式进出料工艺条件下,能够实现大规模快速进出料的反应器形式和密封结构是工程化研究设计的难点。

沼气干法发酵的过程可分为三个阶段:第一阶段为水解阶段,各种固体有机物通常不能进入微生物体内被其利用,必须在好氧和厌氧微生物分泌的胞外酶、表面酶(纤维素酶、蛋白酶、脂肪酶)的作用下,将固体有机质水解成相对分子质量较小的可溶性单糖、氨基酸、甘油、脂肪酸,这些相对分子质量较小的可溶性物质就可以进入微生物细胞内被进一步分解利用;第二阶段为产酸阶段,各种可溶性物质(单糖、氨基酸、甘油、脂肪酸),在纤维素细菌、蛋白质细菌、脂肪细菌、果胶细菌胞内酶的作用下继续分解转化成低分子物质,如丁酸、丙酸、乙酸及醇、酮、醛等简单的有机物质,同时也有部分  $H_2$ 、 $CO_2$  等无机物被释放;第三阶段为产甲烷阶段,由产甲烷细菌将第二阶段分解出来的乙酸等简单有机物分解成甲烷和  $CO_2$ 。

自 20 世纪 80 年代末 90 年代初开始,随着畜禽养殖业的快速发展,畜禽粪便资源日渐丰富,采用沼气干法发酵技术的沼气池逐渐被进出料方便、产气量相对较稳定的沼气湿法发酵技术取代,沼气干法发酵技术进入缓慢发展时期,但有关研究仍在继续。沼气干法发酵工艺又可以分为连续式和间歇式两种,由于连续性沼气干法发酵工艺太复杂、成本过高,因此未能得到推广。世界上第一个商业运行的间歇式反应器建于荷兰,其 1 kg VS (挥发性固体)可产甲烷 260 L。

### 1.3.2 发酵生物制氢技术

18 世纪工业革命以来建立的化石能源体系正面临着两大挑战:第一,化石能源储量日益减小,面临着枯竭的危险;第二,由使用化石能源带来的温室效应、酸雨和粉尘污染等一系列环境问题日益严峻。解决这些问题并实现人类的可持续发展目标,必然离不开可替代的清洁能源,以构筑新的能源体系。在可再生的清洁能源中,可以从自然界广泛存在的生物质中获取的包括氢气、甲烷、乙醇、甲醇和生物柴油等中,氢能是最清洁的、极具潜力的未来替代能源之一。

氢气作为可再生的清洁能源而被人们所接受。氢气在能源转换的电化学和燃烧过程中不产生含碳化合物的散射,而这些含碳化合物是造成环境污染和气候变暖的主要因素。氢能作为一种无污染、可再生的理想燃料,被认为是最有吸引力的石油替代能源。氢气燃料电池和其他氢气利用技术提供了可再生能源利用和可持续能源利用之间的基本联系。



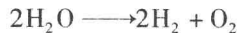
氢气的生物生产主要通过微生物的代谢过程来实现。制造氢气已成为极具吸引力的新的热点研究领域,这主要是因为生物制氢工艺可以利用诸如高浓度有机废水、含碳水化合物物质等一系列可再生资源来生产氢气。然而,相对于日益完备的氢能利用的下游体系,氢气却没有在以可再生资源为原料的生产方面实现突破。目前,氢气还是主要来自化石燃料的重整转化(占氢气来源的96%)和电解水制氢(占4%),这显然未能摆脱原有的化石能源体系。因此,如何可持续地从自然界中获取氢气尤其受到人们的关注。生物制氢是解决这一问题的重要途径之一。

制氢的方法很多,与水分解法或水电解等物理化学法制氢比较,生物制氢主要是通过微生物的作用,分解有机物来获得氢气,成本低廉,更有发展应用前景。生物制氢过程可分为光合生物制氢和厌氧发酵制氢两大类。厌氧发酵制氢的末端产物为有机酸和乙醇,这些代谢产物是光合生物制氢或甲烷发酵可利用的底物。

本章阐述生物制氢各项工艺理论与实践的同时,重点讨论发酵生物制氢的机理。

### 1. 光合制氢

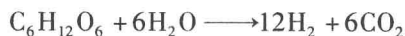
(1) 光合成生物制氢系统。水的光合成是一个可以将太阳能转换成可以利用的、能够储存的化学能的生物学过程,其化学反应方程式为:



光合成的方法对于植物和藻类有着相同的生物学过程,不同之处在于伴随这一过程的是藻类产生了氢而不是含碳物质。光合成涉及光吸收的两个光合成系统:①水裂解和释氧的光系统 II 或 PSII;②生成的还原剂用来  $\text{CO}_2$  还原的光系统 I 或 PSI。在这两个系统中,两个光子(每个系统一个光子)用来从水中转移一个电子和  $\text{CO}_2$  还原或  $\text{H}_2$  的形成。在植物中,因不存在氢化酶系统,所以只有  $\text{CO}_2$  还原的发生;在藻类(原核藻类和真核藻类都是如此)中,因存在氢化酶系统,所以在一定的条件下产生氢分子。

绿藻在厌氧条件下生产氢气。绿藻接种后需要几分钟到几小时的时间,主要过程是在黑暗中需要诱导合成或活化涉及氢代谢的酶类,包括可逆氢化酶系统。氢化酶利用铁氧还原蛋白提供的电子结合  $\text{H}^+$  质子形成和释放氢分子。 $\text{H}_2$  的合成支持持续不断的电子流通过电子传递链的流动,这一过程能够产生 ATP 的合成。

(2) 光合-发酵杂交生物制氢系统。这一生物制氢系统包括光合细菌和非光合细菌,可以强化生物制氢系统的产氢量。多种碳水化合物可以被丁酸梭状芽孢杆菌(*C. butyricum*)消化降解,这种细菌不用光照就可以降解碳水化合物而生产氢。产生的有机酸可以作为光合细菌的底物生产氢。厌氧细菌通过降解碳水化合物获得电子和能量,因为反应仅仅能向负的自由能方向进行,所以由厌氧细菌降解产生的有机酸不可能继续降解合成  $\text{H}_2$ 。利用厌氧细菌,葡萄糖不可能完全地降解形成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。光合细菌可以利用光能克服正向自由能反应,细菌可以利用有机酸生产  $\text{H}_2$ 。这两种细菌的结合不仅可以还原光能满足光合细菌的能量需求,也可以增加  $\text{H}_2$  产量。紫色非硫细菌可生产分子氢,这一过程是固氮菌在缺氮条件下由光能和还原有机物(有机酸)被固氮酶催化形成的:



一般而言,光异养型细菌的产氢率在细胞固定化时比自由存在时要高出许多。因此细胞固定化研究和工艺报道得很多。*Rhodospseudomonas capsulata* 和 *Rhodobacter sphaeroides* 连续培养的产氢率为  $40 \sim 50 \text{ mmol H}_2/(\text{L} \cdot \text{h})$  和  $80 \sim 100 \text{ mL H}_2/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。