

环境生物电化学原理与应用

HUANJINGSHENGWUDIANKHAXUEYUANLIYUYINGYONG

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

谢静怡 李永峰 郑 阳 著
肖鹏飞 审



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

环境生物电化学原理与应用

谢静怡 李永峰 郑 阳 著
肖鹏飞 审

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书共分4篇20章,包括微生物燃料电池概论、微生物燃料电池产电原理、微生物燃料电池应用材料及主要构型、微生物燃料电池主要应用、生物电化学系统基本原理与应用、基于可溶性化合物的电子穿梭、生物电化学系统的电化学分析方法、影响生物电化学系统性能的技术因素、生物电化学系统的复杂反应、双室“发电、除污”耦合工艺的微生物燃料电池简介、双室“发电、除污”耦合工艺的微生物燃料电池实验材料与分析方法、不同阳极对铜盐阴极微生物燃料电池的影响、电镀废水作为阴极的微生物燃料电池性能研究、银离子为电子受体微生物燃料电池的构建与运行、基于生化法互作的微生物燃料电池简介、基于生化法互作的微生物燃料电池实验材料与方法、利用双室微生物燃料电池处理糖蜜废水、利用双室微生物燃料电池处理模拟含银废水、利用双室微生物燃料电池处理模拟铜废水、结论。

本书可作为环境、生物、市政等专业的高等院校高年级本科生和研究生教材,或作为非环境类专业选修、培训教材,同时也可供环境保护部门和企事业单位环境保护管理人员、科技人员及相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境生物电化学原理与应用/谢静怡,李永峰,郑阳著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014.7
(市政与环境工程系列)

ISBN 978-7-5603-4789-9

I. ①环… II. ①谢… ②李… ③郑… III. ①环境生物学 - 电化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①X17②0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 121608 号

策划编辑 贾学斌
责任编辑 苗金英
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 黑龙江省党委党校印刷厂
开 本 787mm × 1092mm 1/16 印张 13.5 字数 322 千字
版 次 2014 年 7 月第 1 版 2014 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-4789-9
定 价 32.00 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 张颖 李永峰

委 员 (按姓氏笔画顺序排列)

马放 王鹏 王文斗 王晓昌 王爱杰

田禹 冯玉杰 刘广民 刘鸣达 刘勇弟

那冬晨 孙德志 李玉文 李盛贤 陈兆波

吴晓芙 汪大永 汪群惠 张颖 张国财

季宇彬 周雪飞 郑天凌 赵庆良 赵晓祥

姜霞 都昌杰 唐利 徐春霞 徐菁利

黄民生 曾光明 楼国庭 蔡伟民 蔡体久

颜涌捷

《环境生物电化学原理与应用》编写人员名单与分工

作 者 谢静怡 李永峰 郑阳

编写分工 李永峰:第1章、第12~20章

郑阳:第2~4章

谢静怡:第5~11章

文字整理和图表制作:张翠兰、王芳

前 言

随着人们对自然的认识不断深入,能源和环保越来越受到重视,尤其是在利用新能源方面。新能源具有无可比拟的优势和发展前景。新型能源——生物燃料,吸引了不少科学家对其进行研究与开发。生物燃料一般是指通过生物资源生产的燃料,主要有乙醇和生物柴油两种,可以替代广泛使用的汽油和柴油,是一种可再生能源。之后,各种各样利用微生物进行产能发电的研究相继开展,微生物燃料电池由此产生。

本书较全面、系统地阐述了微生物燃料电池。第1章从能源需求及全球气候变化的严峻性、生物燃料电池的应用、微生物燃料电池的分类、MFC技术的产生以及应用等方面概述了微生物燃料电池;第2章主要从MFC电子转移机制、群落分析、电压和电流的研究、阳极电位和酶电位以及设定电位时的群落与酶的作用、能量的产生与计算、库仑效率和能量效率、极化曲线与功率密度曲线、内阻及其测量方法几个方面研究产电原理;第3章主要介绍MFC的主要构型和应用材料;第4章对用于污水处理以及其他应用的MFC做了简要的介绍,并对其应用前景进行了分析。第5章从基本原理、确定基质、测量指标和性能指标等方面简述生物电化学系统;第6章在分析生物电化学系统基本原理的基础上,对系统内环境氧化还原介体进行了较为综合的研究,主要对外源性氧化还原介体、内源性氧化还原介体,以及溶解性氧化还原介体的鉴定方法和穿梭的影响作用进行了研究;第7章主要介绍了循环伏安法、塔菲尔曲线法和电化学交流阻抗图谱3个电化学分析方法;第8章分别从材料选择、应用于污水处理、放大实验设计等方面分析了限制因素;第9章介绍了有机物氧化作用、硫化物转化作用、化学催化阴极。第10章主要对包括双室耦合工艺的微生物燃料电池的研究背景、现状等方面进行简介,分析双室耦合工艺微生物燃料电池的研究内容和意义;第11章回顾双室耦合工艺微生物燃料电池的反应机理,对其实验装置、配备、接种、启动、参数测定和性能评价进行简要的说明;第12章主要研究了不同阳极材料对系统内阻、有机物降解作用等方面的影响,并对以重金属离子为MFC电子受体的可行性做了理论探讨;第13章着重研究不同阴极电子受体的电池性能和废水的处理效果;第14章主要研究不同银离子初始浓度对电池性能的影响。第15章介绍了基于生化法互作的微生物燃料电池处理工艺;第16章对工艺的实验装置、配备、参数测定、性能评价等方面进行简述;第17章对工艺处理糖蜜废水后的结果进行分析对比,讨论系统的性能和处理能力;第18章对工艺处理模拟含银废水后的结果进行分析对比,讨论系统的性能和处理能力;第19章对工艺处理模拟铜废水后的结果进行分析对比,讨论系统的性能和处理能力;第20章对基于生化法互作的微生物燃料电池处理工艺的研究结果进行总结和分析。本书围绕着生物燃料电池,对其原理、分类、性质、应用等方面进行了阐述,重点讲述了微生物燃料电池,并对其相关工艺进行分析

研究。本书由东北林业大学和上海工程技术大学的专家们撰写。其中部分章节取自硕士研究生姜颖、张永娟的硕士论文,以及岳莉然、韩伟、焦安英、陈红的博士论文。

诚望各位读者在使用过程中提出宝贵的意见,同时使用本教材的学校可免费获取电子课件。可与李永峰教授联系(dr_lyf@163.com)。本书的出版得到黑龙江省自然科学基金(No. E201354)、上海市科委重点技术攻关项目(No. 071605122)、上海市市教委重点科研项目(No. 07ZZ156)和国家“863”项目(No. 2006AA05Z109)的技术成果和资金的支持,特此感谢!

由于时间紧张以及编者水平有限,书中有未尽之处还请读者指正。

编 者

2014年1月

市政与环境工程系列丛书(本科)

建筑水暖与市政工程 AutoCAD 设计	孙 勇	38.00
建筑给水排水	孙 勇	38.00
污水处理技术	柏景方	39.00
环境工程土建概论(第3版)	闫 波	20.00
环境化学(第2版)	汪群慧	26.00
水泵与水泵站(第3版)	张景成	28.00
特种废水处理技术(第2版)	赵庆良	28.00
污染控制微生物学(第4版)	任南琪	39.00
污染控制微生物学实验	马 放	22.00
城市生态与环境保护(第2版)	张宝杰	29.00
环境管理(修订版)	于秀娟	18.00
水处理工程应用实验(第3版)	孙丽欣	22.00
城市污水处理构筑物设计计算与运行管理	韩洪军	38.00
环境噪声控制	刘惠玲	19.80
市政工程专业英语	陈志强	18.00
环境专业英语教程	宋志伟	20.00
环境污染微生物学实验指导	吕春梅	16.00
给水排水与采暖工程预算	边喜龙	18.00
水质分析方法与技术	马春香	26.00
污水处理系统数学模型	陈光波	38.00
环境生物技术原理与应用	姜 颖	42.00
固体废弃物处理处置与资源化技术	任芝军	38.00
基础水污染控制工程	林永波	45.00
环境分子生物学实验教程	焦安英	28.00
环境工程微生物学研究技术与方法	刘晓焯	58.00
基础生物化学简明教程	李永峰	48.00
小城镇污水处理新技术及应用研究	王 伟	25.00
环境规划与管理	樊庆铤	38.00
环境工程微生物学	韩 伟	38.00
环境工程概论——专业英语教程	官 滢	33.00
环境伦理学	李永峰	30.00
分子生态学概论	刘雪梅	40.00
能源微生物学	郑国香	58.00
基础环境毒理学	李永峰	58.00
可持续发展概论	李永峰	48.00
城市水环境规划治理理论与技术	赫俊国	45.00
环境分子生物学研究技术与方法	徐功娣	32.00

市政与环境工程系列研究生教材

城市水环境评价与技术	赫俊国	38.00
环境应用数学	王治楨	58.00
灰色系统及模糊数学在环境保护中的应用	王治楨	28.00
污水好氧处理新工艺	吕炳南	32.00
污染控制微生物生态学	李建政	26.00
污水生物处理新技术(第3版)	吕炳南	25.00
定量构效关系及研究方法	王 鹏	38.00
模糊-神经网络控制原理与工程应用	张吉礼	20.00
环境毒理学研究技术与方法	李永峰	45.00
环境毒理学原理与应用	郜 爽	98.00
恢复生态学原理与应用	魏志刚	36.00
绿色能源	刘关君	32.00
微生物燃料电池原理与应用	徐功娣	35.00
高等流体力学	伍悦滨	32.00
废水厌氧生物处理工程	万 松	38.00
环境工程微生物学	韩 伟	38.00
环境氧化还原处理技术原理与应用	施 悦	58.00
基础环境工程学	林海龙	78.00
活性污泥生物相显微观察	施 悦	35.00
生态与环境基因组学	孙彩玉	32.00
产甲烷菌细菌学原理与应用	程国玲	28.00
环境生物电化学原理与应用	谢静怡	32.00

目 录

第 1 篇 微生物燃料电池

第 1 章 概论	1
1.1 能源需求及全球气候变化的严峻性	1
1.2 生物燃料电池的应用	3
1.3 微生物燃料电池的分类	4
1.4 MFC 技术的产生	8
1.5 MFC 技术的应用	10
1.6 MFC 技术的其他应用	12
第 2 章 MFC 产电原理	17
2.1 MFC 电子转移机制	17
2.2 MFC 群落分析	21
2.3 MFC 中的电压与电流	25
2.4 基于热力学关系的最大电压	26
2.5 阳极电位和酶电位以及设定电位时的群落与酶的作用	29
2.6 MFC 能量的产生与计算	30
2.7 库仑效率和能量效率	32
2.8 极化曲线与功率密度曲线	34
2.9 MFC 的内阻及其测量方法	39
第 3 章 MFC 应用材料及主要构型	42
3.1 MFC 应用材料	42
3.2 MFC 主要构型	50
第 4 章 MFC 应用	57
4.1 MFC 用于污水处理	57
4.2 基于 MFC 技术的其他应用	68
4.3 MFC 未来应用前景	74

第 2 篇 生物电化学原理

第 5 章 生物电化学系统基本原理与应用	78
5.1 基本原理	78
5.2 基质与污水	84

5.3	测量指标和性能指标	86
5.4	应用	88
第6章	基于可溶性化合物的电子穿梭	91
6.1	氧化还原中介穿梭体	91
6.2	有关氧化还原介体的早期实验及研究发现	91
6.3	外源性氧化还原介体	92
6.4	内源性氧化还原介体	93
6.5	溶解性氧化还原介体的鉴定方法	95
6.6	溶解性氧化还原介体穿梭的影响作用	96
第7章	生物电化学系统的电化学分析方法	97
7.1	循环伏安法	97
7.2	塔菲尔曲线	98
7.3	电化学交流阻抗图谱	99
第8章	影响 BES 性能的技术因素	106
8.1	材料选择的限制因素	106
8.2	BES 应用于污水处理时的限制因素	111
8.3	放大实验设计限制因素	113
8.4	设计时的应对措施	114
第9章	生物电化学系统的复杂反应	116
9.1	有机物氧化作用	116
9.2	硫化物转化作用	119
9.3	化学催化阴极	123

第3篇 双室“发电、除污”耦合工艺的微生物燃料电池的研究

第10章	微生物燃料电池简介	128
10.1	研究背景	128
10.2	微生物燃料电池简介	129
10.3	研究现状及应用前景	136
10.4	课题研究的内容及意义	139
第11章	实验材料与分析方法	140
11.1	MFC 的反应机理	140
11.2	实验装置	141
11.3	实验配备	142
11.4	MFC 的接种与启动	144
11.5	MFC 参数测定方法及性能评价	144
11.6	本章小结	149

第 12 章 不同阳极对铜盐阴极 MFC 的影响	150
12.1 引言	150
12.2 实验内容	151
12.3 以重金属离子为 MFC 电子受体的理论探讨	151
12.4 结果与讨论	152
12.5 本章小结	155
第 13 章 电镀废水作为阴极的 MFC 性能研究	156
13.1 引言	156
13.2 实验内容	156
13.3 不同阴极电子受体的电池性能研究	156
13.4 MFC 对废水的处理效果	159
13.5 本章小结	160
第 14 章 银离子为电子受体 MFC 的构建与运行	161
14.1 实验内容	161
14.2 结果与讨论	161
14.3 本章小结	164

第 4 篇 基于生化法互作的微生物燃料电池同步处理两种废水技术

第 15 章 绪论	165
15.1 课题背景	165
15.2 MFC 的原理	166
15.3 MFC 的分类	166
15.4 阳极产电微生物	170
15.5 阴极氧化剂	171
15.6 课题研究的内容及意义	173
第 16 章 实验材料与方法	174
16.1 实验装置	174
16.2 实验配备	174
16.3 MFC 参数测定方法及性能评价	176
16.4 本章小结	181
第 17 章 利用双室 MFC 处理糖蜜废水	182
17.1 引言	182
17.2 实验内容	182
17.3 结果与讨论	182
17.4 本章小结	185

第 18 章 利用双室 MFC 处理模拟含银废水	186
18.1 引言	186
18.2 实验内容	186
18.3 结果与讨论	187
18.4 本章小结	190
第 19 章 利用双室 MFC 处理模拟含铜废水	191
19.1 引言	191
19.2 结果与讨论	192
19.3 本章小结	196
第 20 章 结语	197
参考文献	199

第 1 篇 微生物燃料电池

第 1 章 概 论

当今地球上的人口数量急剧增长,目前已超过 60 亿,并预计在 2050 年将达到 94 亿,尤其是中国人口将增长至 20 亿左右,在这样一个巨大压力下,中国的能源需求变得越来越紧张,化石燃料难以维持经济的快速发展,加之当今严峻的气候变化形势,使得可持续发展的步伐异常艰难,因此,如何采用适当的方法来缓解能源需求和环境、资源等压力是当前重要的使命。

1.1 能源需求及全球气候变化的严峻性

能源需求,顾名思义,就是人们对能源的一种需求,即消费者在各种可能的价格水平下愿意并且能够购买的商品数量。能源需求是一种派生需求,是由人们对社会产品、服务的需求而派生出来的一种特殊要素。在过去的一个世纪里,化石燃料是支撑工业和经济发展的有利支柱,然而毫无疑问,当今的化石燃料难以满足整个世界的经济发展需求。石油预计将在未来的 100 年或者更久以后枯竭,但是,在未来的 10 年内,即在 2015 ~ 2025 年之间,石油的需求量将超过石油的产出量,造成这种结果的重要原因就是人类能源需求的增长以及能源和资源的不合理浪费。

以美国为例,美国每年的能源消耗约为 1.1×10^{15} J,并以 $3.34 \text{ TW} \cdot \text{h}$ 的速度递增,而全世界每年的耗能约为 $13.5 \text{ TW} \cdot \text{h}$ 。也就是说,占世界人口仅为 5% 的美国使用着占世界 25% 的能源。另外,我们假设美国平均每人每年消耗 11.1 kW 或 $97 \text{ MW} \cdot \text{h}$ 的能源,然而这并不是日常生活的能源消耗,因为其中工业生产、交通运输、各种能量转移等各种形式的热损失及循环使用需消耗更多的能量。

毫无疑问,现今天然气和煤依然是主要的能量来源,但很明显,这种状况在未来难以维持。化石燃料中碳的释放使得空气中的 CO_2 等温室气体的排放量大幅度增加,如图 1.1 所示,自 2000 年以后, CO_2 排放量趋于直线上升。寻找新的石油资源,增加现有石油资源的开采率,使用其他化石燃料如沥青砂、页岩油均无法解决气候变化带来的对能源需求的严峻挑战。

温室气体排放带来的危害,如:气候异常、海平面升高、冰川退缩、冻土融化、河冰迟冻与早融、中高纬生长期季节延长、动植物分布范围向极区和高海拔区延伸、某些动植物数量减少、一些植物开花期提前等等,甚至会危害人类健康。这些危害不容小觑,为此,我们需要一个全新的解决方案,来同时解决能量产出和 CO_2 的释放问题。我们必须开发一个全新的

能量平台,在确保产生足够能量的同时降低 CO₂ 的释放。我们的目标是在保证 CO₂ 排放底线的同时满足 2050 年的能量需求。为此,我们想到了几种方案,包括核裂变、生物质能源和太阳能。

(1)核裂变(Nuclear fission),又称核分裂,是指由重的原子(主要是指铀或钚)分裂成较轻的原子的一种核反应形式。原子弹以及裂变核电站或是核能发电厂的能量来源都是核裂变。铀是一种可替代煤、天然气等的珍贵能源,它之所以珍贵,是因为它的储量有限,据估计,铀的总产电量为100 TW·h,假如我们利用铀产生 10 TW·h 的电能,那么铀矿将在 10 年内枯竭,而且,这还不包括开采铀矿给环境和人类带来的损失,以及长期储存核废物导致的不安全因素。因此,这种方案是不科学的。

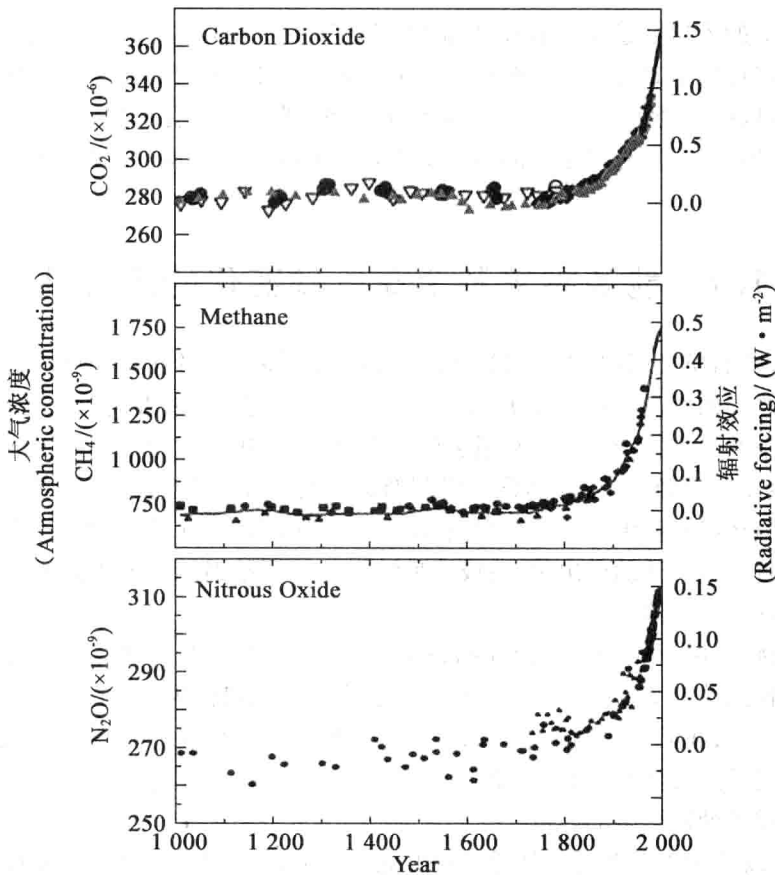


图 1.1 3 种主要温室气体在全球大气中的体积分数

(2)生物质能源(Biomass energy),就是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量形式,即以生物质为载体的能量。它直接或间接地来源于绿色植物的光合作用,可转化为常规的固态、液态和气态燃料,取之不尽、用之不竭,是一种可再生能源,同时也是唯一的一种可再生碳源。它的用途很广泛,也有很多关于生物质能发电方面的研究和技术,包括太阳能技术、地热技术、风能技术、氢能和核能技术等产能。据了解,我国目前每年可开发的生物质能源约合 12 亿 t 标准煤,超过全国每年能源总耗量的 1/3;生物质能源在美国已经超过水电,成为第一大可再生资源,占美国能源消费总量的 4% 以上;瑞典把生物质能源当作“告

别石油”的主要依靠,生物燃气车已遍布全境,60%以上的供热依靠生物质燃料;巴西则成功地利用生物质能源弥补了石油缺乏的先天不足,2009年的甘蔗乙醇替代了56%的汽油。这些都表明生物质能源是很有发展潜力的可再生能源,但它的产电量还不足以替代现有的能源方式,因此还有待继续发展。

(3)太阳能(Solar energy),太阳能一般是指太阳光的辐射能量,在现代一般用作发电。太阳能的利用有被动式利用和光电转换两种方式。太阳能是一种新兴的可再生能源。但是,目前我们每年仅使用了太阳照射地球能量(4.3×10^{20} J)中的一小部分。也就是说,日照不是全天都有,而且各个地区的日照情况也各不相同。因此,我们需要掌握有效的能量储存方法将太阳能作为主要能源供全天使用。

在未来的30多年中,为了取代70%的化石燃料,我们每年需花费1700亿~2000亿美元来寻求新的燃料以及能源技术,在此期间可能有新技术出现来改变这个数字。因此,解决能源和气候问题的最好办法是将大量的投资应用于可再生能源的研究和发展上。

1.2 生物燃料电池的应用

生物燃料一般是指通过生物资源生产的燃料,主要有乙醇和生物柴油两种,可以替代广泛使用的汽油和柴油,是一种可再生能源。生物燃料电池是按燃料电池的原理,利用生物质能的装置,可分为间接型燃料电池和直接型燃料电池。在间接型燃料电池中,由水的厌氧酵解或光解作用产生氢等电活性成分,然后在通常的氢-氧燃料电池的阳极上被氧化。

在直接型燃料电池中,有一种氧化还原蛋白质作为电子,由基质直接转移到电极的中间物。如利用N,N,N',N'-四甲基-P-苯氨基二胺作为介质,由甲醇脱氢酶和甲酸脱氢酶所催化的甲醇的完全氧化作用,可用来产生电流。虽然生物燃料电池在实验阶段已可提供稳定的电流,但工业化应用尚未成熟。

2007年,荷兰瓦赫宁根大学环境技术小组开发出了植物微生物燃料电池,它可以连接植物根系和土壤细菌来发电。将一个电极放置到细菌附近吸收电子,通过它产生的电势差生成电流。目前,植物微生物燃料电池每平方米植物可以产生0.4 W的电量,超过了发酵生物质所产生的电量。未来每平方米植物可以产生高达3.2 W的电量。这就意味着1000 m²的植物就可以产生足够的电量满足一个家庭一天使用。这种系统将使用各种各样的植物,包括常见的大米草。英国科学家利用细菌发电,开创清洁能源新出路。这种能够创造出高效能源的生物燃料电池将利用细菌作为发电的介质。在没有电池或不能充电的情况下,这些电池就会派上用场。通过生化反应产生电信号的技术已经得到商业性使用,例如,血液中的葡萄糖生物传感器。而美国俄勒冈州立大学的研究人员利用微生物燃料电池的性能,可直接使污水处理厂的废水产生电力,从而为未来开启了一扇大门,污水处理厂的电力不仅可以自给自足处理污水,还可将多余的电力出售。

美国宾夕法尼亚大学和中国清华大学的最新研究显示,细菌可将污浊的盐水变为饮用水并发电。该研究预示着微生物燃料电池的发展新方向。过去,微生物燃料电池通常被用于发电或以氢气或甲烷的形式储存电力。

利用微生物和污染物发电的应用也有其他形式,比如沼气和甲烷发电,它们的原理是

利用微生物先生成氢气或甲烷,再转化为电能。而这项新研究的突破点在于,微生物在净水过程中,直接产生的便是电能,不需要进行转化。而且,这种系统的原料随处可见,厕所排放物、稻草、酿酒废渣等都可以。

与传统的化学电池技术相比,微生物燃料电池技术具有操作上和功能上的优势。

首先,它将底物直接转化为电能,保证了具有高的能量转化效率。

其次,微生物燃料电池能在常温、常压甚至是低温的环境条件下有效运作,电池维护成本低、安全性强。

第三,微生物燃料电池所产生的废气的主要组分是 CO_2 ,不会产生污染环境的副产物。

第四,微生物燃料电池具有生物相容性,利用人体内的葡萄糖和氧为原料的微生物燃料电池可以直接植入人体。

第五,在缺乏电力基础设施的局部地区,微生物燃料电池可以被广泛应用。在化石燃料日趋紧张、环境污染越来越严重的今天,微生物燃料电池以其良好的性能向我们展示了一个美好的发展前景。

由于整个行业还处于刚刚起步阶段,先期进入的企业一旦确立了技术优势,就能在市场竞争中处于有利地位。随着政策扶持力度的加大和新进入企业的增多,预计未来技术进步的步伐会越来越快。但是,生物燃料电池属于高新技术产业,对进入者资金的要求比较高,整个行业的技术现在还未成熟,需要持续的大投入之后才可能有所回报。总之,尽管还有许多工作有待开展,但生物燃料电池技术的前途光明,将成为新一代的产电系统。

1.3 微生物燃料电池的分类

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)本质上是收获微生物代谢过程中生产的电子并引导电子产生电流的系统。MFC的功率输出取决于系统传递电子的数量和速率以及阳极与阴极间的电位差。由于MFC并非一个热机系统,避免了卡诺循环的热力学限制,因此,理论上MFC是化学能转变为电能最有效的装置,最大效率有可能接近100%。

MFC按作用原理可分为以下几类:

- (1) 将阳极插入海底沉积物中,以海水作为电解质溶液发电。
- (2) 利用嗜阳极微生物还原有机物(如葡萄糖)并发电。
- (3) 发酵产物,如氢、乙醇等,被用于微生物原位发电。

第一种应用于污水处理的可能性较小,而第三种使用贵重金属作为电极催化剂,将生物制氢和燃料电池结合在一起,本书重点讲述第二种,也是目前研究较多的一种。

其基本原理是微生物可以通过各种途径从燃料(葡萄糖、蔗糖、乙酸盐、废水)中获取电子,并将电子从还原性物质(如葡萄糖)转移到氧化性物质(如氧)以获取能量。获得的能量可以按下式计算:

$$\Delta G = -n \times F \times \Delta E$$

式中 ΔG ——获得的能量;

n ——电子转移的数量;

F ——法拉第常数,96 485 C/mol;

ΔE ——电子供体和受体间的电势差。

对厌氧菌(或某些兼性菌)来说,无法将电子传递给氧,而将电子转移到 MFC 的阳极上会比把电子提供给其他受体(如硫酸盐)获得更多的能量,因此微生物会选择将电子转移到阳极上,从而实现 MFC 的电流输出。

根据产电原理的不同,MFC 可分为 3 种类型:

(1) 氢 MFC,将制氢和发电有机结合在一起,利用微生物从有机物中产氢,同时通过涂有化学催化剂的电极氧化氢气发电。

(2) 光能自养 MFC,利用藻青菌或其他感光微生物的光合作用直接将光能转化为电能。

(3) 化能异养 MFC,利用厌氧或兼性微生物从有机燃料中提取电子并转移到电极上,实现电力输出,这是目前研究最多的 MFC。

发酵生物制氢技术国内开展得较多,但将生物制氢与燃料电池结合起来的研究还比较缺乏。即在发酵制氢后串联 MFC,可以提高整个过程的能量产率。MFC 可以利用制氢后的发酵产物(如乙酸盐)作为燃料发电。但该组合既无法加速氢气的产生速率也无法增加其产量。如果氢气在产生后能被直接利用发电,则不但可以加速生物制氢进程,而且可以省去昂贵的收集和纯化过程。这是因为氢的积累会减缓其生物合成过程,如果把氢及时从反应器中除去,则可以增加氢的产量。

将发酵制氢和发电有机结合在一起,利用微生物产生氢气,同时通过涂有催化剂的电极氧化氢气进行原位氢发电。化学燃料电池的电极一般使用铂(Pt)作为催化剂,而新研究的 MFC 采用聚苯胺与 Pt 构成多层复合电极,与只涂有 Pt 的电极相比,具有更高的电流密度和更稳定的电流输出。聚苯胺有两个作用:保护铂涂层和加速电子传递。电极上铂催化剂仍存在中毒问题,必须通过周期性施加电压脉冲来再生催化剂。用聚四氟苯胺代替聚苯胺,电化学催化剂复合阳极,既发挥了铂的催化作用,又可以保护电极不被微生物的代谢副产物毒化。

与现有的高效产沼气系统(如 UASB 反应器)相比,MFC 的输出功率只有达到 800 mW/m^2 以上才具有竞争力。达到该功率在理论上完全可行,只需对 MFC 构型和微生物进行优化研究即可。但即使达到这一功率,MFC 仍很难与化学燃料电池相竞争,因为现有的化学燃料电池功率输出皆在 mW/cm^2 数量级上。尽管现在问题很多,但随着生物科技的发展,MFC 和生物制氢技术将和厌氧产沼气技术一样成为可再生能源技术的有机组成部分。

根据阳极区的电子传递方式的不同,微生物燃料电池可分为间接微生物燃料电池(加入氧化还原介体)和直接微生物燃料电池(无氧化还原介体)。

所谓直接微生物燃料电池是指电子从细胞表面直接到电极;如果燃料是在电解液中或其他处所反应,而电子则通过氧化还原介体传递到电极上就称为间接生物燃料电池。直接生物燃料电池的燃料在电极上氧化,电子从燃料分子直接转移到电极上,生物催化剂的作用是催化在电极表面上的反应;间接生物燃料电池中,燃料不在电极上反应,而是在电解液中或其他地方反应,电子则由具有氧化还原活性的介体运载到电极上去。另外,有种系统也被称为间接生物燃料电池,有人利用这种系统采用生物化学方法生产燃料,如发酵法生产乙醇等,再用此燃料供应给普通的燃料电池。

1.3.1 间接微生物燃料电池

微生物电池以葡萄糖或蔗糖为燃料,利用介体从细胞代谢过程中接受电子并传递到阳