

## فهرست شکل‌ها

عنوان  
صفحه

شکل ۱-۱: انرژی تجدیدپذیر خورشیدی و انرژی‌های سرچشمه گرفته از آن- [۲].....	۲
شکل ۲-۱: نمایی کلی از چرخه تولید انرژی بر پایه زیست توده [۵].....	۴
شکل ۳-۱: نمایی از فرآیندهای هیدرولیز، تخمیر، اسیدزدایی و متان‌زایی، محصولات و مواد اولیه هر کدام [۵].....	۶
شکل ۴-۱: شمایی از عملکرد پیل سوختی میکروبی [۱۳].....	۱۰
شکل ۵-۱: زنجیره تنفسی درون سلول میکروبی‌ها و پتانسیل کاهش متناظر با هر مرحله [۲].....	۱۶
شکل ۶-۱: انتقال الکترون از سطح خارجی میکروبی به سطح آند توسط مواد واسط درون‌زا و برون‌زا [۲۶].....	۱۸
شکل ۷-۱: انتقال مستقیم الکترون از سطح سلول میکروبی به سطح آند با تماس مستقیم فیزیکی بین آن‌ها [۲۶].....	۲۰
شکل ۸-۱: انتقال الکترون از سطح سلول میکروبی به سطح آند توسط نانوسیم رسانا [۲۶].....	۲۰
شکل ۹-۱: گونه میکروبی از خانواده (الف) ژئوباکتر (ب) شوآنلا و نانوسیم‌های ایجاد شده [۱۳].....	۲۱
شکل ۱۰-۱: شمایی از تفاوت بین پیل سوختی میکروبی و پیل سوختی میکروبی معکوس.....	۲۲
شکل ۱-۲: مقایسه شبیه‌سازی مدل [۸] و نتایج آزمایشگاهی [۹] در غلظت ۱ میلی مولار استات- [۸]..	۳۱
شکل ۱-۳: نمایی از نحوه افزایش الکترون‌های تولید شده از منبع خارجی، تولید انرژی، تکثیر سلول-های جدید فعال و سازوکارهای نابودی آنها [۱].....	۴۰
شکل ۲-۳: شمایی ساده بیوفیلم چسبیده به کاتد و لایه مرزی غلظتی.....	۴۲
شکل ۳-۳: الگوریتم حل معادلات مذکور در فصل سوم.....	۵۶
شکل ۱-۴: تغییرات پتانسیل الکتریکی در طول بیوفیلم در روزهای سوم، ششم، نهم، دوازدهم، پانزدهم و هجدهم.....	۵۸
شکل ۲-۴: تغییرات غلظت سوبسترا در طول بیوفیلم در روزهای سوم، ششم، نهم، دوازدهم، پانزدهم و هجدهم.....	۵۹
شکل ۳-۴: تغییرات جزء حجمی میکروبی‌های فعال در طول بیوفیلم.....	۵۹
شکل ۴-۴: تغییرات ضخامت بیوفیلم با زمان.....	۶۰
شکل ۵-۴: تغییرات دانسیته جریان با زمان.....	۶۰
شکل ۶-۴: تغییرات بازده کلومیکی با غلظت سوبسترا در حجم مایع.....	۶۳
شکل ۷-۴: روند تغییرات چگالی جریان با غلظت سوبسترا در حجم مایع.....	۶۳
شکل ۸-۴: روند تغییرات ضخامت بیوفیلم با غلظت سوبسترا در حجم مایع.....	۶۴
شکل ۹-۴: جمله نرنست-مونود نسبت به پتانسیل کاتد.....	۶۴
شکل ۱۰-۴: تغییرات چگالی جریان با پتانسیل سطح کاتد.....	۶۵
نمودار ۱۱-۴: تغییرات چگالی جریان با زمان در پتانسیل اشباع و غلظت‌های مختلف.....	۶۶
شکل ۱۲-۴: تغییرات چگالی جریان با زمان برای غلظت سوبسترای اشباع و پتانسیل‌های مختلف.....	۶۷
شکل ۱۳-۴: توزیع میکروبی‌های فعال در بیوفیلم، پتانسیل کاتد محدود کننده.....	۶۷
شکل ۱۴-۴: توزیع میکروبی‌های فعال در بیوفیلم، غلظت سوبسترای محدود کننده.....	۶۸
شکل ۱۵-۴: مقایسه نتایج حاصل از مدلسازی با نتایج واقعی. (a) نتیجه حاصل از مدلسازی و (b) نتایج واقعی.....	۶۹

۶۹

## فهرست جدول‌ها

عنوان  
صفحه

جدول ۱-۱: تفاوت بین واکنش‌های انجام شده در بخش آند و کاتد پیل سوختی میکروبی و پیل سوختی میکروبی معکوس.....	۲۲
--	----

جدول ۴-۱: مقادیر عددی پارامترها برای حالت مرجع ..... ۵۸

جدول ۴-۲: محدوده تغییرات پتانسیل سطح کاتد و غلظت سوبسترا در حجم مایع ..... ۶۲

## فصل اول

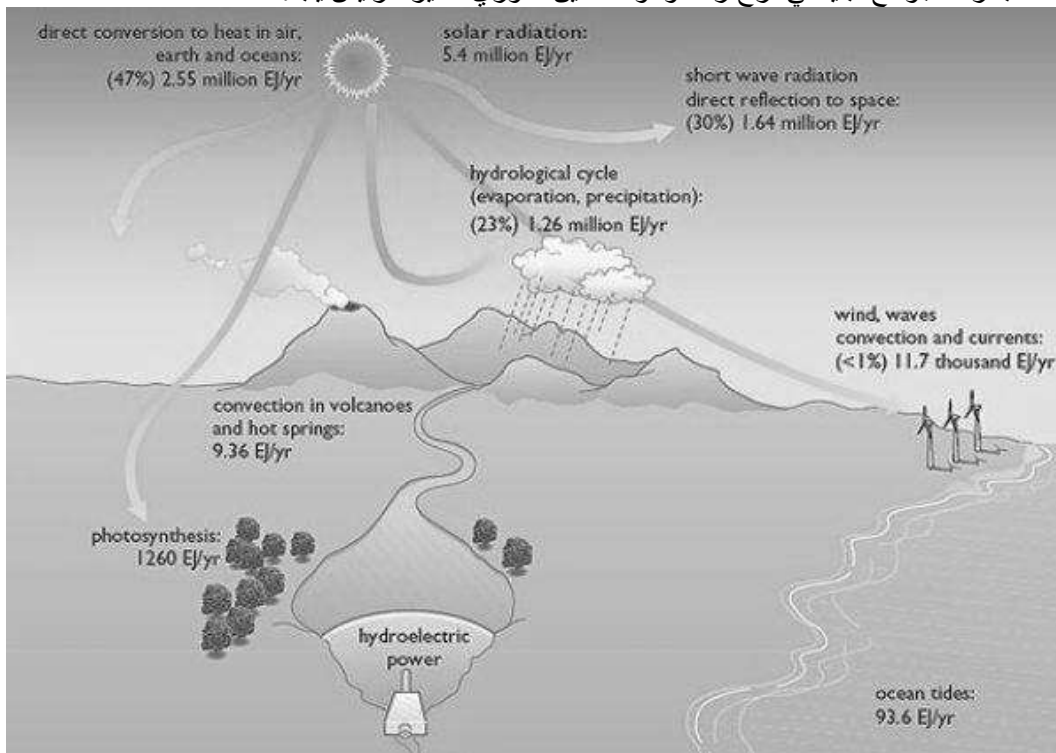
### بررسی اهمیت موضوع و مفاهیم علمی مرتبط با آن

#### ۱-۱ مقدمه

منابع انرژی رو به زوال سوخت‌های فسیلی، جامعه رو به توسعه انسانی را در آینده‌ای نه‌چندان دور دچار کمبود سوخت می‌سازند. با رشد سریع جمعیت و رسیدن آن به مرز ۱۰ میلیارد نفر تا ۵۰ سال دیگر نیاز به منابع پایان‌ناپذیر سوخت افزایش خواهد یافت [۱]. بر اساس تخمینی از رشد جمعیت و رشد اقتصادی همراه با آن و با در نظر گرفتن روند رشد تقاضای انرژی، میزان تقاضای انرژی در سال ۲۰۵۰ میلادی ۲۷ تراوات و در سال ۲۱۰۰ میلادی ۴۳ تراوات خواهد بود [۲]. بنابراین اگرچه نفت، گاز طبیعی و ذغال سنگ در کوتاه مدت می‌توانند نیاز انرژی را برآورده نمایند، ولی در دهه‌های آتی و با پیشی گرفتن تقاضای نفت از عرضه آن، نمی‌توانند به عنوان یک گزینه مناسب مطرح شوند. در نتیجه با توجه به اینکه منابع سوخت‌های فسیلی رفته رفته در حال کاهش است حتی در صورت یافتن منابع جدید نفت و یا افزایش بهره‌برداری از مخازن موجود، مشکل مهم تغییرات آب و هوایی نه تنها حل نمی‌شود، بلکه تشدید نیز خواهد شد. بدون شک رهاسازی کربن ذخیره شده در سوخت‌های فسیلی، غلظت دی‌اکسید کربن را در جو افزایش می‌دهد؛ انباشتگی گازهای گلخانه‌ای در سال‌های اخیر سبب شده که دمای متوسط جهانی از دماهای پیش از تاریخ نیز فراتر رفته و منجر به ذوب یخ‌های طبیعی و افزایش سطح دریاها بشود [۲]. بنابراین حتی جایگزینی نفت و گاز با سوخت‌های دیگری مانند ذغال‌سنگ، هیدرات متان و قطران ذغال‌سنگ نیز منجر به رهاسازی گاز دی‌اکسید کربن بیشتر به جو، تشدید نمودن آسیب‌های زیست محیطی و شتاب بخشیدن به تغییرات آب و هوایی می‌گردد. بنابراین از این دیدگاه ما به روشی برای تولید انرژی نیازمندیم که با نرخ بیش از ۱٪ در هر قرن گاز دی‌اکسید کربن را به جو وارد ننماید. بزرگ‌ترین چالش پیش رو این است که علاوه بر برآورده نمودن نیاز رو به رشد انرژی، مسئله نثر گازهای گلخانه‌ای نیز به طور همزمان برطرف گردد.

در نتیجه نگرانی‌های انتشار پیوسته و در حال افزایش دی‌اکسید کربن به اتمسفر و همچنین وسعت آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی که زندگی در کره خاکی را دچار مشکل ساخته است، نیاز به منابع انرژی از منابع تجدیدپذیر با حداقل تأثیر منفی زیست محیطی را افزایش می‌دهد [۳]. در این ارتباط قوانین سخت گیرانه تر زیست محیطی وضع گردیده و اعتبارهای مالی بالایی برای پژوهش در زمینه بهره‌برداري از انرژی‌های نو تصویب گردیده است [۱].

گزینش جایگزین‌های مناسب، ارزان قیمت و تمیز برای سوخت‌های فسیلی، به هر ترتیب یک ضرورت آشکار است. انرژی‌های تجدیدپذیری مانند انرژی خورشیدی، باد، زمین گرمایی و انرژی حاصل از زیست توده گزینه‌های مناسبی به شمار می‌آیند. در این بین انرژی خورشیدی یک منبع انرژی مناسب و جذاب می‌باشد، زیرا علاوه بر تجدیدپذیری به میزان زیادی نیز در دسترس می‌باشد. ولی به علت وجود مشکلات فنی و اقتصادی، در حال حاضر نمی‌توان در کوتاه مدت به طور کامل به این انرژی متکی بود. در حدود ۲۰۰ تراوات از ۱۷۰۰۰۰ تراوات انرژی خورشیدی تابیده شده، به انرژی باد تبدیل می‌گردد؛ در حالی که از این میزان ۶۷ تراوات از طریق چرخه‌های آبی به انرژی آب و ۱۰۰ تراوات نیز از طریق فتوسنتز به شکل زیست توده ذخیره می‌گردد [۴]. نمایی از این امر در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. بخشی از فناوری‌های مرتبط با این انرژی‌ها مانند توربین‌های بادی، سدهای برقی، صفحات خورشیدی و فرایندهای تولید اتانول و متان از زیست توده در سال‌های اخیر توسعه یافته‌اند ولی با این حال، با رشد جوامع، بایستی نرخ رشد و توسعه این فناوری‌ها نیز افزایش یابد.



شکل ۱-۱ انرژی تجدیدپذیر خورشیدی و انرژی‌های سرچشمه گرفته از آن [۲].

## ۲-۱ چرخه انرژی تجدیدپذیر بر پایه زیست توده

همان گونه که پیش از این نیز اشاره شد، انرژی خورشیدی و انرژی‌هایی که از آن سرچشمه می‌گیرند، یک راهکار مناسب برای رفع چالش‌های انرژی و محیط زیست در دراز مدت می‌باشند. ولی این امر کاملاً به چگونگی دریافت و استفاده از این انرژی بستگی دارد. خورشید در تمام روز و در تمام نواحی به شکل یکنواخت نمی‌تابد. بنابراین صفحات خورشیدی می‌توانند نیاز برق را در طول روز مرتفع سازند، ولی بدون وجود روش مناسبی برای ذخیره‌سازی این انرژی، نمی‌توان از آن به عنوان منبع اصلی تأمین انرژی در تمام مدت شبانه روز استفاده کرد.

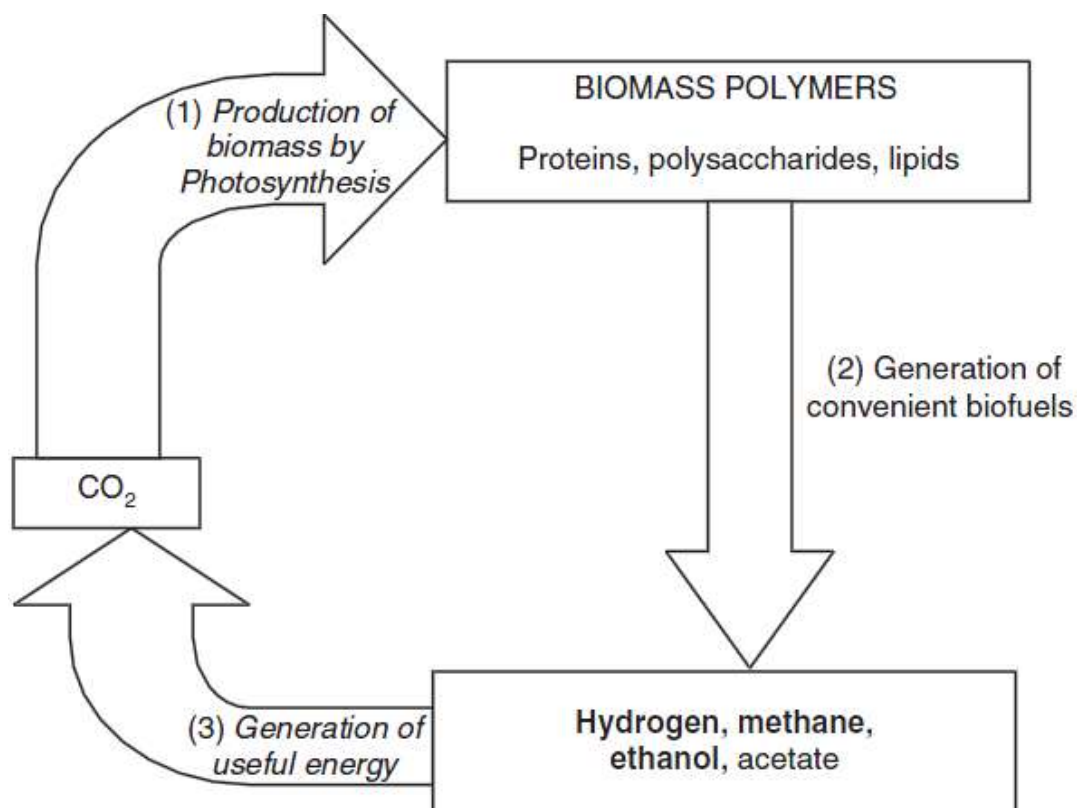
انرژی زیست توده شکلی از انرژی خورشیدی گرفته شده می‌باشد که در آن انرژی خورشیدی جهت فرآوری و نقل و انتقال راحت‌تر به صورت فشرده در زیست توده ذخیره شده است. این ذخیره سازی از طریق فرآیند فتوسنتز و جذب انرژی نور خورشید در پیوند مولکول‌های آلی زیست‌توده‌ها انجام می‌گیرد.

شکل ۱-۲ نمایی کلی از چرخه انرژی تجدید پذیر بر پایه زیست توده را نشان می‌دهد. در این شکل، میکروارگانیسم‌ها زیست توده را به سوخت تبدیل می‌نمایند. این چرخه شامل سه بخش اصلی است:

- تولید زیست توده توسط نور خورشید و فتوسنتز
- تولید سوخت زیستی مناسب
- تولید انرژی مفید از سوخت زیستی

در این چرخه، فتوسنتز انرژی خورشیدی را گرفته و طی یک فرآیند کاهشی با حضور دی‌اکسید کربن، زیست توده را به شکل گیاه و جلبک ایجاد می‌نماید [۵]. در واقع در این مرحله انرژی خورشیدی به شکل انرژی پیوندهای مولکولی در مواد آلی تشکیل دهنده گیاهان و جلبک‌ها ذخیره می‌گردد. در بیشتر موارد زیست توده‌ای که به عنوان منبع سوخت زیستی به کار می‌رود، از پلیمرهایی شامل پروتئین‌ها، لیپیدها و پلی ساکاریدها ساخته شده است. این پلیمرهای پیچیده معمولاً برای استفاده مستقیم در تولید انرژی مناسب نیستند [۵]؛ زیرا شکستن و تجزیه آن‌ها به سختی صورت می‌گیرد. بنابراین یک سری واکنش‌های میکروبیولوژیکی جهت تبدیل زیست توده به سوخت زیستی مناسب مانند متان، هیدروژن و اتانول مورد نیاز است. استات نیز یک سوخت زیستی مفید به شمار می‌آید. این سوخت‌ها دارای ساختار مولکولی ساده‌تر بوده و به سهولت اکسید می‌گردند. فرآیند تبدیل زیست توده به سوخت‌های زیستی شامل مجموعه‌ای از فرآیندهای هیدرولیز، تخمیر، اسیدزایی و متان‌زایی می‌باشد که در قسمت‌های آتی به آن‌ها پرداخته می‌شود. میکروارگانیسم‌ها می‌توانند در هر کدام از این فرآیندها حضور داشته باشند.

سوخت‌های نهایی می‌توانند پس از جمع‌آوری، با اکسیژن واکنش داده و انرژی مفید تولید نمایند [۵]. این فرآیند در واقع همان اکسیداسیون سوخت زیستی می‌باشد که در نهایت منجر به تولید انرژی مفید می‌گردد. این اکسیداسیون شامل سوزاندن سوخت زیستی و تولید گرما و یا اکسیداسیون مستقیم آن‌ها در پیل سوختی و بازیابی انرژی به شکل جریان الکتریکی است. دی‌اکسید کربن تولید شده طی سوخت و ساز میکروبی و فرآیند اکسیداسیون سوخت‌های زیستی نیز توسط فرآیند فتوسنتز بازیافت شده و بنابراین فرآیندهای بر پایه زیست توده از دیدگاه تولید کربن اضافی خنثی می‌باشند.



شکل ۲-۱: نمایی کلی از چرخه تولید انرژی بر پایه زیست توده [۵].

### ۳-۱ تولید زیست توده توسط فرآیند فتوسنتز

فتوسنتز یک واکنش بیوشیمیایی است که انرژی نور را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند. مواد اولیه برای فتوسنتز آب و دی‌اکسید کربن است که تشکیل دهنده بخش نخست در چرخه شکل ۲-۱ می‌باشد. یک واکنش فتوسنتز برای تولید گلوکز در زیر مشخص شده است.



اگرچه واکنش ۱-۱ از نظر ترمودینامیکی نامطلوب است، ولی اندام‌های فتوسنتزی در سلول‌های زیستی انرژی نور را گرفته و انرژی لازم برای انتقال الکترون از آب به دی‌اکسید کربن (به ازای هر مول گلوکز ۲۸۷۰ کیلوژول انرژی) را تأمین می‌نمایند [۵].

با توجه به طبیعت واکنش فتوسنتزی (واکنش ۱-۱) و مصرف انرژی نور خورشید در آن، می‌توان گفت که هدف کلیه سامانه‌های تولید انرژی از زیست توده، به جلوگیری و بردن واکنش فتوسنتزی در جهت عکس آن می‌باشد. روش به دست آوردن انرژی از زیست توده به نوع زیست توده بستگی دارد.

### ۴-۱ هیدرولیز و تخمیر

هیدرولیز نخستین گام در تبدیل زیست توده‌هایی مانند پساب‌ها و پسماندهای کشاورزی به سوخت‌های زیستی ارزشمند می‌باشد. طی فرآیند هیدرولیز، جامدات آلی و مولکول‌های بزرگ پلیمری به مولکول‌های قابل حل و قابل نفوذ در سلول‌های زیستی تبدیل می‌شوند. در این فرآیند، میکروارگانیسم‌ها آنزیم‌هایی را تولید می‌نمایند که پلیمرهای بزرگ مانند پروتئین‌ها و لیپیدها را به مونومرها و ساختارهای کوچکتر تبدیل می‌نمایند [۵]. این دسته از مولکول‌های کوچکتر برای سوخت و ساز میکروبی در مراحل بعدی مفید و قابل استفاده می‌باشند.

فرآیند تخمیر نیز با بازآرایی پیوندهای مولکولی و شکستن آن‌ها به محصولات کوچکتر، سوخت‌های زیستی را تولید می‌نماید. مجموعه فرآیندهای هیدرولیز و تخمیر در شکل ۳-۱ مشاهده می‌گردد.

محصولات فرآیند تخمیر می‌تواند شامل اسیدهای چرب فرار، الکل‌های ساده، استات، هیدروژن و دی‌اکسید کربن باشند. در صورت تشکیل اسیدهای چرب فرار و الکل‌ها، در گام بعدی استات، هیدروژن و دی‌اکسید کربن توسط فرآیند اسیدزایی تولید می‌گردند. برای مثال اتانول از تخمیر مستقیم شکرها مانند گلوکز طبق واکنش زیر به دست می‌آید [۵].

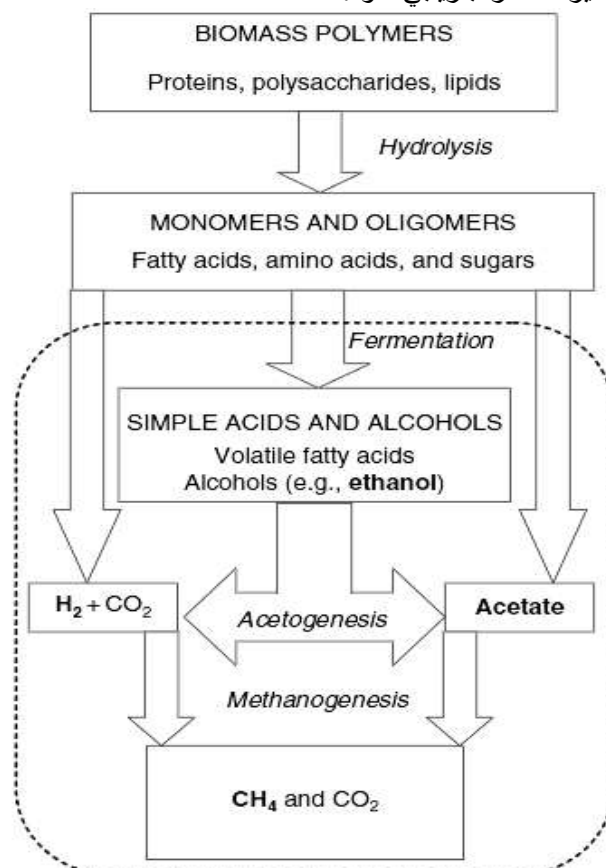


همان‌گونه که در شکل ۳-۱ مشخص است، متان در آخرین مرحله فرآیندهای زیست‌شناختی و طی فرآیند متان‌زایی تولید می‌گردد. میکروبهایی که در فرآیند متان‌زایی شرکت می‌کنند، متان‌زاه<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند. این میکروب‌ها شامل دو دسته می‌باشند که یکی از آن‌ها هیدروژن تولیدی و دیگری استات تولیدی از فرآیندهای تخمیر و اسیدزایی را به متان تبدیل می‌نمایند. این واکنش‌ها به ترتیب در زیر آمده‌اند:



با توجه به شکل ۳-۱، می‌توان گفت تمام الکترون‌های محصولات تخمیر از طریق هیدروژن و استات در نهایت به متان با عدد اکسیداسیون ۴- منتقل می‌شوند.

با احتراق گاز متان تولید شده می‌توان، انرژی منتقل شده به آن را آزاد نمود. علاوه بر این امر می‌توان با اکسیداسیون مستقیم محصولات پیش از متان مانند استات و هیدروژن در پیل‌های سوختی، انرژی و الکترون‌های ذخیره شده را بازیابی نمود.



شکل ۳-۱: نمایی از فرآیندهای هیدرولیز، تخمیر، اسیدزایی و متان‌زایی، محصولات و مواد اولیه هر کدام [۵].

<sup>1</sup> Methanogens

## ۵-۱ نیاز به منابع آب و تصفیه پسابها

در کنار بحران انرژی و محیط زیست، بحران آب و کمبود منابع آن نیز از مسائل مهم پیش روی جوامع است؛ لذا حفاظت از منابع آب شیرین جهت برآورده سازی نیاز افزاینده جوامع بسیار حیاتی است و بیش از این نمی توان منابع نهفته آبی را هدر داد. برای مثال پساب های صنعتی و خانگی در همه جا وجود دارند و منبع نهفته ای از آب و انرژی به شمار می آیند.

پساب ها یک منبع ارزشمند قابل بازیافت آب می باشند. اگرچه آنها شامل مواد خطرناک و آلوده ای برای محیط زیست و سلامت عموم می باشند، ولی در حدود ۹۹٪ آنها را آب تشکیل می دهد؛ لذا ایجاد و توسعه فناوری هایی برای تصفیه و جداسازی مواد آلوده پساب ها و ورود مجدد پساب های تصفیه شده به شبکه توزیع آب یک امر ضروری به نظر می رسد.

از طرفی پساب ها به شکل مواد آلی زیست تخریب پذیر، حاوی انرژی می باشند؛ این در حالی است که ما به جای بازیابی آن، انرژی اضافی را جهت تصفیه و جداسازی مواد آلاینده پساب به کار می گیریم.

تخمین زده می شود که پساب های خانگی و پساب صنایع فرآوری غذایی در آمریکا حاوی ۱۷ گیگاوات انرژی باشند. این مقدار تقریباً معادل میزان انرژی است که در حال حاضر برای کل زیرساخت های آبی در آمریکا مصرف می شود [۲]. بنابراین اگر بتوان این میزان انرژی را بازیابی نمود، زیرساخت های آبی از لحاظ انرژی خودکفا خواهند شد.

تاکنون فناوری های مختلفی جهت تصفیه پساب ها به وجود آمده اند که معروف ترین و پرکاربردترین آنها تصفیه زیست شناختی به روش لجن فعال می باشد. این فرآیند قادر است تقاضای اکسیژن زیستی<sup>۲</sup> بالاتر از ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر را به کمتر از ۵ میلی گرم بر لیتر کاهش دهد. با گندزدایی بیشتر می توان تا ۹۹/۹۹۹٪ باکتری های موجود را حذف نمود [۴]. فناوری های پیشرفته تصفیه نیز مانند میکرو فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف آلاینده هایی به کار می روند که طی تصفیه های عادی و مرسوم از بین نمی روند. در این فرآیندها تنها با صرف انرژی، مواد آلاینده و خطرناک از پساب جدا شده ولی انرژی نهفته در آن بازیابی نمی گردد. در راستای بازیابی همزمان آب و انرژی از پساب ها، فرآیند هضم بی هوازی با تولید متان می تواند یک گزینه مناسب باشد. با این وجود این فرآیند به دمای بالا (۳۶ درجه سانتی گراد)، زمان اقامت بالا و پساب هایی با غلظت زیاد نیاز دارد.

با توجه به مطالب عنوان شده، برای مدیریت بهینه منابع آب و انرژی، ایجاد و توسعه فناوری های قابل بازیابی همزمان آب و انرژی از پساب ها و یا زیست توده هایی با محتوی آب بالا باشند، ضروری به نظر می رسد.

از دیگر فرآیندهایی که مواد آلی موجود در پساب ها و یا زیست توده ها را اکسید کرده و ضمن حذف از پساب ها، تولید انرژی می نماید، فرآیند پیل سوختی میکروبی است که در یک دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در ادامه ابتدا به معرفی پیل سوختی و انواع آن پرداخته و پس از آن پیل های سوختی میکروبی را دنبال می کنیم.

## ۶-۱ پیل سوختی

انرژی الکتریکی تولید شده به وسیله پیل های سوختی<sup>۳</sup> از جمله انرژی های مطرح است، که به دلیل بازدهی بسیار بالا و عدم آلاینده گی محیط زیست و نیز مصرف هیدروژن به عنوان سوخت، در حال حاضر راه حل مناسبی جهت عبور از تنگنای انرژی و آلودگی محیط زیست می باشد. گاز هیدروژن را می توان از منابع انرژی تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر به دست آورد. امروزه استفاده از گاز طبیعی اقتصادی ترین روش تولید هیدروژن است [۱].

دامنه استفاده از پیل های سوختی بسیار گسترده است، به عنوان مثال از آنها در زیر دریایی ها، سفینه های فضایی، کشتی ها و هواپیماها می توان استفاده کرد و یا آنها را در وسایل نقلیه، مانند اتوبوس ها، کامیون ها و سواری ها به کار برد. در روستاها و مناطق دورافتاده که امکان استفاده از شبکه

<sup>2</sup> Biological Oxygen Demand (BOD)

<sup>3</sup> Fuel Cells



برق سراسری وجود ندارد (روستاها) می‌توان از آن‌ها به مثابه نیروگاه استفاده کرد. همچنین می‌توانند منبع تأمین نیروی برق پایدار برای مناطق حساسی نظیر بانک‌ها، مراکز معاملات سهام، بیمارستان‌ها و مراکز رایانه‌ای باشند [۶].

از سال ۱۸۳۹ میلادی که اصول کار فناوری پیل سوختی توسط سر ویلیام گرو، دانشمند انگلیسی کشف شده است، تا به امروز قریب به ۱۷۰ سال می‌گذرد اما هیچگاه به اندازه دو دهه اخیر این فناوری مورد توجه قرار نگرفته است. دلایل متعددی برای توجیه و تفسیر این موضوع ذکر می‌گردد؛ اما در مجموع می‌توان این دلایل را در سه بخش زیر جداگانه تقسیم نمود [۷]:

۱- در حالیکه مصرف سوخت‌های فسیلی مانند نفت، گاز و زغال سنگ به عنوان اولین منبع انرژی در جهان، کماکان در حال افزایش است، ماهیت پایان‌پذیری و تجدیدناپذیری این منابع و کاهش آن، حرکت به سمت انرژی‌های جایگزین را سرعت می‌بخشد. در این بین پیل سوختی فناوری است که در عین بازدهی بسیار بالا نسبت به فناوری‌های رقیب در تبدیل سوخت‌های فسیلی به انرژی، این قابلیت را دارد که از منابع انرژی تجدیدپذیر و نو مانند آب، زیست توده و هر ماده‌ای که دارای عنصر هیدروژن و یا ترکیبات آن باشد استفاده و تولید انرژی نماید.

۲- اثرات نامطلوب زیست محیطی انرژی‌های فسیلی موجود در وسایل حمل و نقل (به ویژه خودرو) و نیروگاه‌های برق، معضلات فراوانی را برای جوامع ایجاد نموده است. به همین منظور هر روز فضای استفاده از این منابع انرژی و فناوری‌های تبدیل آنها در دنیا کاهش یافته و استفاده از فناوری‌های سبز مانند پیل سوختی به عنوان یکی از گزینه‌های تولید انرژی پاک و حرکت به سمت توسعه پایدار بیشتر رواج می‌یابد.

۳- کاهش مسائل و مشکلات فنی و جایگزینی مواد ارزان قیمت، کاهش قیمت تمام شده پیل سوختی را به دنبال داشته و زمینه تجاری سازی این فناوری را مهیا نموده است. به عنوان مثال پیشرفت‌های فناوری در حوزه نانوفناوری، باعث کاهش میزان استفاده از فلزات گران‌بها در ساختار الکتروود پیل سوختی شده است. نقشه راه کشورهای پیشرو در توسعه این فناوری در ده سال آینده، بیانگر رقابتی شدن پیل سوختی با فناوری‌های رقیب می‌باشد.

## ۷-۱ تعریف پیل سوختی

پیل سوختی دستگاهی الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی حاصل از واکنش‌های شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. انرژی حاصل در پیل‌های سوختی ناشی از تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی است. عملکرد پیل‌های سوختی مانند باتری نیست که انرژی را در خود ذخیره کند، بلکه در پیل‌های سوختی حالتی از انرژی به حالت دیگر تبدیل شده و در طی آن مواد داخل پیل مصرف نمی‌شوند. چگالی انرژی تولیدی در باتری کمتر از پیل سوختی می‌باشد. توان تبدیلات الکتروشیمیایی در باتری‌ها بعد از چندین بار شارژ شدن و تخلیه شارژ، کاهش می‌یابد، در حالیکه در پیل‌های سوختی چنین مشکلی وجود ندارد. به عنوان مثال توده پیل‌های سوختی کارکرده در یک خودرو قابل انتقال به خودرو جدید می‌باشد [۸].

## ۸-۱ انواع پیل سوختی

- پیل سوختی پلیمری
- پیل سوختی قلبیایی
- پیل سوختی اسید فسفریک
- پیل‌های سوختی اکسید جامد
- پیل سوختی متانولی
- پیل سوختی سرامیکی پروتونی
- پیل سوختی روی - هوا

- پیل‌های سوختی اسید فرمیک
- پیل سوختی الکتروگالوانیزه
- پیل سوختی کربنات مذاب
- پیل‌های سوختی میکروبی<sup>۴</sup>
- پیل‌های سوختی میکروبی معکوس<sup>۵</sup>

به دلیل اهمیت پیل‌های سوختی میکروبی و پیل‌های سوختی میکروبی معکوس، در ادامه به بررسی آنها پرداخته می‌شود.

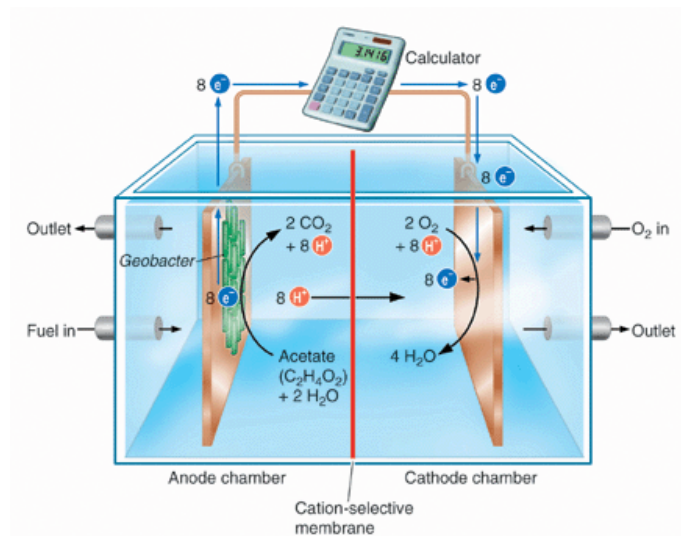
### ۹-۱ پیل سوختی میکروبی

فرآیند پیل سوختی میکروبی در یک دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند مواد آلی موجود در پساب‌ها و یا زیست توده‌ها اکسید شده و ضمن حذف از پساب‌ها، تولید انرژی می‌نمایند. بنابراین از دیدگاه بازیابی همزمان آب و انرژی یک فناوری جذاب و جالب توجه به شمار می‌آید. شکل ۱-۴، نمایی کلی و ساده از فرآیند پیل سوختی میکروبی را نشان می‌دهد. به طور کلی پیل‌های سوختی میکروبی همانند دیگر پیل‌های سوختی از دو محفظه جدا از هم آندي و کاتدي تشکیل شده‌اند. این دو محفظه توسط غشاء تبادل یون که بین آنها قرار دارد، از نظر فیزیکی از یکدیگر جدا شده‌اند. در هر محفظه یک الکتروود قرار دارد که از طریق یک مدار خارجی و یک مقاومت الکتریکی خارجی به یکدیگر متصل شده‌اند. مایع موجود در محفظه آند، آنولیت و مایع موجود در محفظه کاتد، کاتولیت نامیده می‌شود. واسطه عبور یون‌ها، شامل غشاء و محیط مایع بر سر راه آن‌ها، نیز الکتروولیت نام دارد. در یک پیل سوختی میکروبی، میکروارگانیسم‌های موجود در محفظه آندي طی یک نیم واکنش افزایشی، مواد آلی موجود در آنولیت را شکسته و جریانی از الکترون‌ها را تولید می‌نمایند که با عبور از مراحل سوخت و ساز سلولی در میکروب‌ها، برای آن‌ها انرژی تولید می‌نمایند. مواد آلی موجود در واقع همان سوبسترا (سوخت) پیل را تشکیل می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۱-۴ نیز مشخص است، با اکسید شدن سوبسترا درون توده میکروبی جریانی از الکترون‌ها، پروتون‌ها و دي اکسید کربن تشکیل می‌شود. الکترون‌ها پس از خروج از سلول میکروبی به سطح آند منتقل شده و از طریق الکتروود آند وارد مدار خارجی می‌گردند و با عبور از مقاومت الکتریکی خارجی توان الکتریکی تولید می‌نمایند. در این‌جا جریان الکتریکی معرف میزان و تعداد الکترون‌های تولید شده در واحد زمان و اختلاف پتانسیل الکتریکی نیز بیانگر انرژی قابل حمل توسط هر بار الکتریکی می‌باشد.

الکترون‌های تولیدی پس از عبور از مقاومت (بار) خارجی و از دست دادن انرژی خود از طریق الکتروود کاتد وارد محفظه کاتدي می‌شوند. در آنجا با حضور یون‌های هیدروژن نفوذ کرده از طریق الکتروولیت، و طی یک نیم واکنش کاهش، با یک پذیرنده نهایی الکترون (مانند اکسیژن) ترکیب شده و محصولات نهایی (مانند آب) تولید می‌گردند. پس از طی این مراحل واکنش‌های افزایش/ کاهش تکمیل شده و در نهایت با مصرف سوبسترا انرژی الکتریکی، گاز دي اکسید کربن و آب تولید می‌شود.

<sup>4</sup> Microbial Fuel Cells(MFC)

<sup>5</sup> Reverse microbial fuel cell (R-MFC)



شکل ۱-۴: شمایی از عملکرد پیل سوختی میکروبی [۱۳].

غشاء تبادل یون علاوه بر جداسازی فیزیکی محفظه‌های آند و کاتد و جلوگیری از ترکیب مستقیم گونه الکترون دهنده و الکترون گیرنده، امکان عبور گزینشی یون‌ها را از یک محفظه به محفظه دیگر فراهم می‌آورد. سمت و سوی انتقال این یون‌ها بستگی به نوع غشایی به کار رفته دارد. با توجه به مطالب بالا می‌توان گفت، میکروبهایی که در محفظه آندی رشد می‌کنند، فرآیند انتقال الکترون از مولکول ماده آلی به الکتروود آند را کاتالیز نموده و نقش بیوکاتالیست را برای فرآیند بازی می‌نمایند [۴]. از این رو یکی از مزایای استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی این است که میکروبه‌ها در آن به عنوان کاتالیست خودکفا بوده و پس از غیرفعال شدن، با تکثیر میکروبی، خود به خود جایگزین می‌شوند [۲].

برخی از میکروبه‌ها می‌توانند الکترون ناشی از اکسیداسیون سوبسترا درون سلول خود را پس از طی زنجیره تنفسی به بیرون از سلول خود و در نهایت به یک الکترون گیرنده انتقال دهند. این گونه میکروبه‌ها با عنوان میکروبه‌های برون الکترون‌زا<sup>۶</sup> شناخته می‌شوند [۲] و می‌توانند برای تولید توان الکتریکی در پیل‌های سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گیرند. آن‌ها انرژی مورد نیاز خود را از طریق انتقال الکترون در یک سری واکنش‌های افزایش/کاهش درون سلول خود (زنجیره تنفسی<sup>۷</sup>) به دست می‌آورند. میکروبه‌های موجود در آند به صورت بی‌هوازی تنفس می‌نمایند و لذا باید تا حد امکان از حضور اکسیژن در محفظه آند جلوگیری به عمل آورد. این میکروبه‌ها در محفظه آندی می‌توانند به دو صورت معلق در آنولیت و یا به شکل بیوفلم چسبیده به سطح الکتروود آند وجود داشته باشند. البته طبق پژوهش‌های انجام شده بیوفیلم‌ها نقش اساسی را در کاتالیز نمودن فرآیند واکنش اکسیداسیون در آند بر عهده دارند و در صورت نبود میکروارگانیسم‌های معلق عملکرد سامانه تغییر چندانی نمی‌کند [۱۴؛ ۱۵]. در فرآیند تولید متان از زیست‌توده‌ها، نام‌گذاری به کار رفته برای فرآیند، میکروارگانیسم‌ها و راکتور مربوطه به ترتیب به صورت متان‌زایی<sup>۸</sup> (و یا هضم بی‌هوازی)، متان‌زا و هضم کننده‌های بی-هوازی<sup>۹</sup> می‌باشد؛ به روش مشابه می‌توان فرآیند تولید الکترون از زیست توده را الکترون‌زایی<sup>۱۰</sup> با باکتری‌های برون الکترون‌زا در راکتور پیل سوختی میکروبی نام‌گذاری نمود [۲].

با توجه به شکل ۱-۳، مواد آلی مختلف پیش از تشکیل متان از جمله پروتئین‌ها، اسیدهای چرب، شکرها و استات می‌توانند به عنوان الکترون دهنده و یا سوبسترا (سوخت) در یک پیل سوختی میکروبی

<sup>6</sup> Exoelectrogens

<sup>7</sup> Respiratory chain

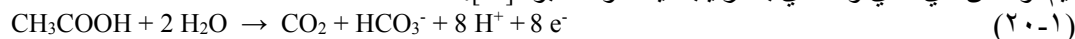
<sup>8</sup> Methanogenesis

<sup>9</sup> Anaerobic digesters

<sup>10</sup> Electrogenesis

مورد استفاده قرار گیرند. پذیرنده‌های الکترون نیز می‌تواند شامل اکسیژن، پتاسیم هگزاسیانو فرات<sup>۱۱</sup> (و یا فریسیانید) و نیترات<sup>۱۲</sup> بوده و در محفظه کاتدی به صورت الکتروشیمیایی و یا بیوالکتروشیمیایی کاهش یابند [۴]. استفاده از فریسیانید به جای اکسیژن در نهایت موجب دستیابی به پتانسیل بالاتر برای پیل می‌گردد [۱۳].

اگر از استات به عنوان الکترون دهنده و از اکسیژن به عنوان الکترون گیرنده نهایی استفاده گردد، نیم واکنش‌های آندی و کاتدی به ترتیب ذیل خواهند بود [۵]:



در صورت کاهش بیوالکتروشیمیایی در کاتد، یک جامعه میکروبی، برای کاتالیز نمودن واکنش انتقال الکترون از الکتروکاتد به الکترون گیرنده مورد نیاز است. در غیر این صورت الکترون‌ها، پروتون‌ها و اکسیژن به کمک یک کاتالیست شیمیایی مانند پلاتین در کاتد ترکیب شده و آب تشکیل می‌گردد.

بنابر واکنش‌های ۲۰-۱ و ۲۱-۱، در نهایت و با تکمیل شدن نیم واکنش‌های افزایش و کاهش، استات مصرف شده و دی‌اکسید کربن و یون بی‌کربنات تشکیل می‌گردد و به دلیل وجود اختلاف پتانسیل بین الکترودها، الکترون‌های تولیدی در نیم واکنش ۲۰-۱، به سوی الکتروکاتد جریان می‌یابند. اگرچه دی‌اکسید کربن به عنوان محصول نیم واکنش اکسیداسیون سوپسترا تشکیل می‌گردد، ولی در نهایت با توجه به بخش ۲-۱، نشر کربن خالصی صورت نگرفته است. زیرا دی‌اکسید کربن موجود در زیست توده تجدیدپذیر در اصل از طریق فرآیند فتوسنتز و از جو به دست آمده و پس از تولید دوباره توسط فرآیند فتوسنتز به زیست توده جدید تبدیل می‌گردد [۱۶].

#### ۹-۱- کاربرد پیل سوختی میکروبی

با توجه به چگونگی عملکرد و فرآیند موجود در پیل‌های سوختی میکروبی که در بخش قبل بدان پرداخته شد، کاربردهای گوناگونی را می‌توان برای آن‌ها متصور شد. در ذیل برخی از این کاربردها به اختصار معرفی شده‌اند.

##### ۱-۹-۱- تولید برق

پیل‌های سوختی میکروبی قادرند، انرژی ذخیره شده در پیوندهای شیمیایی درزیست توده‌ها را با کمک میکروارگانیسم‌ها به انرژی الکتریکی تبدیل نمایند. از آن‌جا که این تبدیل انرژی به جای گرما مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌شود، چرخه کارنو با بازده گرمایی محدود (در حدود ۳۰٪) حذف شده و می‌توان مانند سایر پیل‌های سوختی از نظر تئوری به بازده تبدیل انرژی بسیار بالاتری (>۷۰٪) دست یافت [۱۶]. پژوهشگران مقادیر مختلفی را برای بازده بازیابی الکترون (بازده کلومیکی<sup>۱۳</sup>) گزارش کرده‌اند. بوند و لاولی (۲۰۰۳) [۱۴] مقدار ۹۵٪، چادهوری و لاولی (۲۰۰۳) [۱۵] مقدار ۸۰٪، رابی و همکاران (۲۰۰۳) [۱۷] مقدار ۸۹٪ را برای بازده بازیابی الکترون از سوپسترا گزارش نموده‌اند. این مقادیر میزان تبدیل سوپسترای تجزیه شده به الکترون را نشان می‌دهد.

در حال حاضر به علت وجود عوامل هدردهنده پتانسیل، مشکلات فنی و قیمت بالای اجزاء، انرژی الکتریکی حاصل از پیل‌های سوختی میکروبی از لحاظ اقتصادی با روش‌های مرسوم تولید برق قابل رقابت نمی‌باشد. با توجه به پایین بودن توان الکتریکی تولیدی از پیل‌های سوختی میکروبی می‌توان از آن‌ها برای تأمین انرژی دستگاه‌های کوچک و دور از دسترس مانند حسگرهای بی‌سیم، استفاده نمود. پیل‌های سوختی میکروبی با استفاده از زیست توده تولید شده در محل نیز می‌توانند تولید برق نمایند. از این نظر برنامه‌هایی جهت استفاده آن‌ها در سفینه‌های فضایی برای تولید برق و حذف همزمان پسماندهای انسانی فضانوردان در دست اقدام است. علاوه بر این پژوهشگران عرصه پزشکی در نظر دارند، از آن‌ها برای تأمین انرژی اندام‌های بدن با بهره‌گیری از مواد مغذی موجود در بدن استفاده نمایند [۱۶].

<sup>11</sup> K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>

<sup>12</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

<sup>13</sup>Coulombic efficiency

### ۲-۱-۹-۱ تصفیه پساب‌ها

در حال حاضر به نظر می‌رسد، مفیدترین کاربرد پیل‌های سوختی میکروبی در تصفیه پساب‌ها و پسماندها باشد. در واقع پساب‌ها و پسماندهای حاوی مواد آلی زیست تخریب‌پذیر می‌باشند که امکان استفاده از آن‌ها را به عنوان سوخت پیل فراهم می‌آورد.

استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی برای تصفیه پساب‌ها در سال ۲۰۰۴ مورد توجه قرار گرفت. لیو و همکاران (۲۰۰۴) [۱۸] برای اولین بار نشان دادند که می‌توان با استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی در حین تولید هم‌زمان برق به سطح قابل قبولی از تصفیه پساب دست یافت.

اگرچه توان الکتریکی خروجی نمی‌تواند پاسخگویی نیاز یک شهر باشد، ولی به شکل بالقوه‌ای می‌تواند انرژی لازم برای یک واحد تصفیه پساب را تأمین نماید [۲]. این امر نه تنها به علت تولید برق توسط خود پیل سوختی میکروبی بلکه به دلیل صرفه‌جویی انرژی حاصل، با به کارگیری آن‌ها در تصفیه پساب محقق می‌شود. مهم‌ترین صرفه‌جویی انرژی در استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی در تصفیه پساب، حذف انرژی لازم برای هوادهی پساب و دفن لجن‌های جامد به جا مانده می‌باشد. هوادهی در فرآیندهای مرسوم هوایی به تنهایی نمی‌تواند هزینه‌های عملیاتی را تشکیل می‌دهد. چنانچه پیل سوختی میکروبی اساساً یک فرآیند بی‌هوایی است، فرآیند هوادهی در تصفیه پساب حذف می‌گردد. از طرفی میزان تولید میکروارگانیسم‌های فعال در یک فرآیند بی‌هوایی بین ۲۰ تا ۹۰٪ کمتر از میکروارگانیسم‌های تولید شده در یک فرآیند هوایی است [۱۶] و بنابراین از این طریق هزینه‌های مربوط به تصفیه و دفن لجن‌های غیرفعال نیز حذف می‌گردد. بنابراین با استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی در تصفیه پساب، هزینه‌ها به شکل چشمگیری در مقایسه با فرآیندهای مرسوم هوایی کاهش می‌یابند. حذف این هزینه‌ها معادل صرفه‌جویی در مقدار قابل توجهی از انرژی می‌باشد.

لکنون پژوهشگران پساب‌های مختلفی را از جمله پساب‌های صنایع غذایی، پساب صنایع دامی و پسماندهای کشاورزی مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۱؛ ۲۰؛ ۱۹؛ ۱۸]. در برخی موارد نیز حذف آلاینده بر حسب تقاضای اکسیژن شیمیایی تا ۸۰٪ گزارش شده است [۲۰؛ ۱۸].

### ۳-۱-۹-۱ تولید هیدروژن برای دریافت فایده کامل

فرآیند پیل‌های سوختی میکروبی می‌تواند به آسانی تغییر یافته و به جای تولید الکتریسیته، در آن‌ها گاز هیدروژن تولید نمود. سپس می‌توان هیدروژن تولید شده را به شکل‌های مختلف از جمله پیل سوختی هیدروژنی مورد استفاده قرار داد.

تحت شرایط عادی پروتون‌ها و الکترون‌های حاصل از واکنش آندی به محفظه کاتد منتقل شده و با ترکیب با اکسیژن، آب تولید می‌نمایند. تولید هیدروژن از پروتون‌ها و الکترون‌های ایجاد شده از سوخت و ساز میکروبی، از نظر ترمودینامیکی نامطلوب است. برای فائق آمدن بر این مانع ترمودینامیکی بایستی یک پتانسیل خارجی به پیل اعمال کرد. این امر مانند فرآیند الکترولیز آب می‌باشد ولی در یک پیل الکترولیز میکروبی مقدار پتانسیل خارجی مورد نیاز ۱۱۰ میلی‌ولت می‌باشد؛ در صورتی که برای فرآیند الکترولیز آب به ۱۲۱۰ میلی‌ولت پتانسیل خارجی مورد نیاز است [۱۶]. با اعمال این پتانسیل خارجی پروتون‌ها و الکترون‌ها با هم ترکیب شده و گاز هیدروژن به جای الکتروسیته، محصول خروجی فرآیند خواهد شد.

در پیل‌های الکترولیز میکروبی به اکسیژن نیازی نیست و لذا مشکل نشست آن به محل اکسیداسون سوبسترا و کاهش بازدهی از بین می‌رود. علاوه بر این در یک پیل الکترولیز میکروبی، برای مثال به ازای مصرف هر مول گلوکز ۸ تا ۹ مول هیدروژن تولید می‌گردد؛ این در حالی است که در فرآیند تخمیر این مقدار ۴ مول هیدروژن خواهد بود. باسیتی تا حد امکان از عبور سوبسترا از آند به کاتد و عبور هیدروژن در مسیر عکس جلوگیری نمود [۲].

#### ۱-۹-۱-۴ حذف مواد شیمیایی<sup>۱۴</sup>

در اینجا نیز مانند پیل‌های الکترولیز میکروبی، با اعمال یک پتانسیل خارجی به سامانه، یک واکنش غیر خودبخودی در جهت مطلوب و مورد نیاز پیش می‌رود. برای مثال با ثابت نمودن پتانسیل الکترودها در ۰.۵۰۰ میلی‌ولت، می‌توان اورانیوم محلول را به اورانیوم نامحلول تبدیل و آن را مستقیماً در کاتد رسوب داد. همین امر برای تبدیل نیترات به نیتريت نیز کاربرد دارد [۱۳].

#### ۱-۹-۱-۵ حسگرهای زیستی

یکی دیگر از کاربردهای بالقوه پیل‌های سوختی میکروبی، استفاده از آن‌ها در تجزیه و تحلیل و پایش در محلول آلاینده‌ها می‌باشد. به عبارت دیگر، وجود رابطه نسبی بین بازده بازیابی الکترون و قدرت یک پساب، پیل‌های سوختی میکروبی را به عنوان وسیله‌ای برای سنجش آنلاین میزان غلظت و تقاضای اکسیژن زیستی مطرح می‌نماید.

#### ۱-۹-۲ مقایسه پیل‌های سوختی میکروبی با فرایندهای بیواتانول و متان‌زایی

##### ۱-۲-۹-۱ فناوری‌های متان‌زایی و پیل سوختی میکروبی

فرآیند متان‌زایی با قدمت نسبتاً طولانی در استفاده بهینه و مناسب از پسماندهای آلی است. در این فرآیند پسماندهای موجود از منابع کشاورزی و صنعتی از طریق یک جامعه میکروب پیچیده به هیدروژن، استات و سپس به متان تبدیل می‌گردد. جامعه میکروبی در این فرآیند با یک سوخت و ساز میکروبی سبب تولید زیست توده جدید با بازده واقعی میکروبی پایین می‌شود. بنابراین در یک فرآیند متان‌زا با تولید مقدار کم زیست توده میکروبی (لجن فعال)، هزینه تصفیه و دفن آن کاهش شده و بنابراین ۸۰ تا ۹۰٪ الکترون‌های تولیدی زیست توده زیست تخریب پذیر به صورت متان حاصل می‌گردد.

با انجام واکنش متان‌زا، علاوه بر متان، دی‌اکسید کربن نیز تولید می‌گردد. که برخلاف متان به میزان بسیار کمی در فاز مایع حل شده و تولید بی‌کربنات می‌کند. بی‌کربنات تولید شده نقش پرمیوگن الکترون نهایی را از میکروب‌ها بر عهده برد و لذا کارایی خروجی از فرآیند متان‌زایی حاوی ۵۵ تا ۷۵٪ متان است.

با جمع‌آوری و خالص‌سازی متان می‌توان آن را در یک توربین و یا موتور پیستون سوزاند و با بازده متوسط ۳۳٪ تولید برق نمود. از طرفی گاز خروجی از این فرآیند حاوی مقادیری از هیدروژن و هیدروژن سولفید است که در صورت سوختن می‌تواند محصولات جانبی نامطلوبی را تولید نماید. انرژی لازم برای جداسازی این گازها بالا بوده و این امر باعث می‌شود بازده انرژی خالص خروجی از فرآیند کاهش یابد. با توجه به مطالب بخش تولید برق، در یک پیل سوختی میکروبی با کنار زدن چرخه کارنو بازده تبدیل انرژی بسیار بالاتر خواهد بود. علاوه بر این فرآیند متان‌زایی به پساب‌هایی با قدرت بالا نیاز دارند ولی پیل‌های سوختی میکروبی در استفاده از پساب‌های رقیق نیز مشکلی ندارند [۵].

##### ۱-۲-۹-۲ فناوری‌های بیواتانول و پیل سوختی میکروبی

بیشتر باکتری‌های موجود در طبیعت، در طی فرآیند تخمیر شکرها (مانند گلوکز)، علاوه بر الکل (مانند اتانول) استات و هیدروژن نیز تولید می‌نمایند و لذا تبدیل استوکیومتری یک مول گلوکز به دو مول اتانول به ندرت به شکل طبیعی دیده می‌شود. صنایع تولید کننده اتانول برای رفع این مشکل معمولاً از مخمرها<sup>۱۵</sup> استفاده می‌کنند تا بتوانند فرآیند تخمیر را با گزینش پذیری بالاتری به سوی محصول اتانول سوق دهند. استفاده از مخمرها فرآیند را به گستره کوچکی از سویه‌ها محدود می‌نماید.

با موازنه انرژی می‌توان گفت، بازده تولید خالص انرژی از این فرآیند حداکثر ۲۵٪ خواهد بود. اگر ۸۵٪ الکترون‌های موجود در ذرت به اتانول بازیابی گردند، با سوزاندن بیواتانول در توربین و تولید برق با بازده متوسط ۳۳٪، نسبت انرژی الکتریکی خروجی به انرژی ورودی زیست توده به طور متوسط ۳۰٪ خواهد بود [۵].

<sup>14</sup> Bioremediation

<sup>15</sup> Yeasts

پیل‌های سوختی میکروبی برخلاف فرآیند تولید بیواتانول، می‌توانند با استفاده از جوامع میکروبی چندگانه به جای مخمرها، گستره وسیعی از سوبستراها را مورد استفاده قرار دهند. به علاوه با حذف چرخه کارنودر آنها، بازده تولید انرژی نسبت به تولید بیواتانول بسیار بالاتر خواهد بود. علاوه بر مسائل فوق، لزوم به زیر کشت بردن بخش وسیعی از زمین‌های کشاورزی جهت تولید ذرت می‌تواند تبعات زیست محیطی زیادی، از جمله فرسایش خاک، استفاده بیش از حد از آفت‌کش‌ها و رها سازی بیش از حد گاز نیترژن در جو را در پی دارد [۵].

### ۳-۹-۱ بررسی جامعه میکروبی و زنجیره تنفسی در آنها

در برخی از میکروب‌ها، لازم است جهت تبدیل مواد اولیه به محصولات نهایی و تولید انرژی گونه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده به داخل غشای سلولی آنها نفوذ نموده و واکنش‌های بیوالکتروشیمیایی درون سلول‌ها انجام گیرد. ولی میکروب‌های برون الکترون‌زا قادرند گونه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده نامحلول را که نمی‌توانند به داخل سلول وارد شوند، مصرف نمایند. این گونه میکروب‌ها قادرند الکترون‌ها را توسط پروتئین سیتوکروم موجود در غشای خود، به بیرون سلول انتقال داده و به یک پذیرنده الکترون اهدا نمایند [۲]. خانواده‌های ژئوباکتر<sup>۱۶</sup> و شوانلا<sup>۱۷</sup> دو گونه معرف و شناخته شده برون الکترون‌زاها می‌باشند [۴].

تنوع جوامع میکروبی<sup>۱۸</sup> به خط رفته در پیل‌های سوختی میکروبی، که تاکنون در مایشگاهی مورد پژوهش قرار گرفته‌اند، حضور گسترده و همه جانبه میکروب‌های برون الکترون‌زا در طبیعت نشان می‌دهد. پساب خام [۲۲]، لجن فعال [۲۳]، لجن بی‌هوازی متان‌زا [۱۷]، لجن‌های کف رودخانه [۲۴] و آب دریا [۲۵] همگی با موفقیت در پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تولید برق نموده‌اند. این امر نشانگر وجود این گونه میکروبی در جوامع مذکور بالاست.

در طی فرآیند اکسیداسیون، الکترون‌ها را سوبسترا گرفته شده و با عبور از یک سری واکنش‌های الکتروشیمیایی درون سلولی، که از آنها به عنوان سبب تنفس سلولی یاد می‌شود، به خارج از غشای سلولی منتقل می‌گردد. این زنجیره در شکل ۱-۹-۱ نشان داده شده است.

هر چه پتانسیل کاهش پذیرنده نهایی الکترون بالاتر باشد، میکروب‌ها انرژی بیشتری را در زنجیره تنفسی خود به دست می‌آورند و لذا انرژی کمتری برای بازیابی باقی خواهد ماند.

در تنفس هوازی با حضور اکسیژن، میکروب‌ها بیشترین میزان انرژی را دریافت می‌کنند. در نبود اکسیژن، گونه‌های بی‌هوازی از ترکیبات آلی و معدنی دیگر به عنوان الکترون گیرنده نهایی استفاده می‌کنند. برای مثال در فرآیند متان‌زیستی، کربنات این نقش را ایفا می‌کند [۲۶]. در پیل‌های سوختی میکروبی نیز پس از انتقال الکترون به خارج از سلول، سطح آند پیل یا مواد واسط نقش پذیرنده الکترون را بر عهده خواهند داشت (به بخش چگونگی انتقال الکترون‌ها از سطح میکروب به سطح آند پیل سوختی مراجعه شود). بنابراین با توجه به مطالب فوق لازم است محفظه آندی پیل سوختی میکروبی تا حد امکان در شرایط بی‌هوازی حفظ شود تا از انتقال الکترون تولیدی به پذیرنده‌هایی غیر از سطح آند جلوگیری شده و میزان جذب انرژی توسط میکروارگانیسم‌ها کاهش یابد.

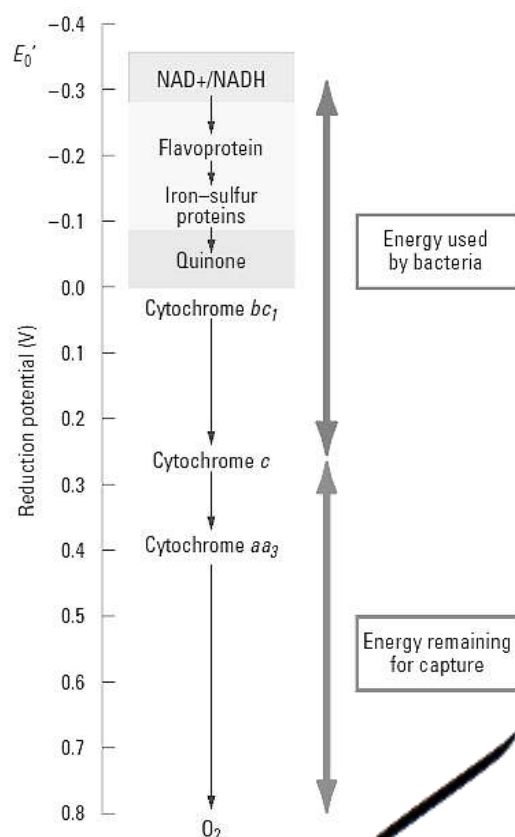
به سایت مراجعه کنید

1001daneshjo.ir

<sup>16</sup> Geobacters

<sup>17</sup> Shewanella

<sup>18</sup> Microbial inocula



کل ۱-۵: زنجیره تنفسی درون سلول میکروبی و پتانسیل کاهش متناظر با هر مرحله [۲۱]

جوامع میکروبی می‌توانند در صورت <sup>۱۹</sup>الص و آمیخته <sup>۲۰</sup>(مخلوط چندگانه) وجود داشته باشند. زمانی که پیل سوختی میکروبی توسط لایه بی‌جان <sup>۲۱</sup> یا لایه بی‌جان در پیل سوختی میکروبی می‌شود، با جوامع چندگانه آمیخته مواجه خواهیم بود [۲۱]. در این گونه جوامع، مجموعه پیچیده‌ای از گونه‌های مختلف میکروبی وجود دارند.

اگرچه رکن اصلی بیوفیلم‌ها در پیل‌های سوختی میکروبی، متشکل از میکروبی‌های برون الکترون‌زا است ولی به علت وجود تنوع بالا در جامعه میکروبی موجود [۲۷]، فرایندهای سوخت و ساز میکروبی دیگری شامل هیدرولیز و تخمیر نیز می‌توانند در آن‌ها وجود داشته باشند. همان‌گونه که در بخش ۱-۲ نیز گفته شد، فرایندهای هیدرولیز و تخمیر مواد پیچیده را به محصولات ساده‌تر مانند استات، که یک الکترون دهنده مطلوب برای برون الکترون‌زاست می‌شکنند. لذا اگر یک پیل سوختی میکروبی با یک سوبسترای تخمیری مانند سلولز تغذیه شود، بخشی از باکتری‌های جامعه میکروبی آمیخته آن را گونه‌های تخمیر کننده تشکیل می‌دهند.

به سایت مراجعه کنید

<sup>19</sup> Pure culture

<sup>20</sup> Mixed culture

<sup>21</sup> Marine sediments



در این حالت و صورت استفاده از یک گونه میکروبی خالص برون الکترون‌زا (مانند ژنوباکتر سولفورریداسنز<sup>۲۲</sup>)، تجزیه سوبسترا و تولید جریان الکتریکی مشاهده نمی‌گردد. در چنین شرایطی گونه برون الکترون‌زا تنها با حضور یک گونه تخمیر کننده، قادر خواهد بود جریان برق را در پیل ایجاد نماید [۵].

### ۱-۳-۹-۱ چگونگی انتقال الکترون‌ها از سطح میکروب به سطح آند پیل سوختی

چگونگی انتقال الکترون‌ها از سطح میکروب‌ها به سطح آند پیل سوختی یکی از مهم‌ترین ساز و کارهای موجود در پیل‌های سوختی میکروبی است و نقش تعیین کننده‌ای را در ساختار مدل توصیفی ایفا می‌نماید.

پس از اکسید شدن سوبسترا و تولید الکترون طی فرآیندهای سوخت و ساز درون سلولی و انتقال الکترون به روی سطح میکروب، الکترون‌ها توسط فرآیندهایی که کاملاً شناخته شده نیستند، به روی سطح آند منتقل می‌شوند. تاکنون برای این انتقال الکترون چندین روش بررسی و پیشنهاد شده است، که در دو دسته کلی ذیل قرار می‌گیرند:

- انتقال بر پایه مواد واسط<sup>۲۳</sup> درون‌زا و برون‌زا، تحت میدان غلظت
- انتقال بر پایه هدایت الکترون‌ها<sup>۲۴</sup>، تحت میدان پتانسیل الکتریکی

در روش اول یک سری مواد واسط، عمل انتقال الکترون را از سطح خارجی میکروب به سطح جامد آند انجام می‌دهند. این ماده واسط می‌تواند به صورت خارجی به سامانه اضافه شود و یا توسط خود باکتری‌ها تولید گردد.

ماده واسط طی یک واکنش کاهش، الکترون روی سطح میکروب را دریافت نموده و به سوی سطح الکتروود آند نفوذ می‌نماید. پس از رسیدن به سطح جامد آند، ماده واسط اکسید شده و الکترون خود را به آند منتقل می‌کند. سپس ماده واسط اکسید شده دوباره به سوی سطح میکروب‌ها نفوذ نموده و عمل انتقال الکترون را تکرار می‌کند [۲۶].

علاوه بر مواد واسطی که از خارج پیل به سامانه اضافه می‌گردد، خود باکتری‌ها می‌توانند موادی را جهت تسهیل انتقال الکترون از داخل سلول خود به سطح آند ایجاد و تولید نمایند. نمایی از این دو ساز و کار در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است. در روش سمت راست شکل ۱-۶، ماده واسط خارجی عمل انتقال الکترون را از سطح میکروب به روی سطح آند انجام می‌دهد. ولی در روش سمت چپ تصویر، باکتری با تولید یک ماده واسط واسطی، عمل انتقال الکترون را از داخل سلول خود به روی سطح جامد آند می‌نماید و واکنش‌های افزایش/کاهش انجام می‌دهد.

گونه میکروبی "ای کولای"<sup>۲۵</sup> جهت انتقال الکترون به مواد واسط برون‌زا نیاز داشته و گونه میکروبی "سودو ایروجینوسا"<sup>۲۶</sup> با تولید مواد واسط درون‌زا این عمل را انجام می‌دهد [۱۶].

طبیعت سمی مواد واسط برون‌زا برای میکروب‌های موجود، گران بودن و مشکلات زیست محیطی، استفاده از آن‌ها را در پیل سوختی میکروبی تحت شعاع قرار می‌دهد [۲۶].

لازم به ذکر است به علت سازگاری مواد واسط درون‌زا با طبیعت میکروبی باکتری‌ها، مشکلات مواد واسط برون‌زا که در بالا اشاره شد، وجود نخواهد داشت. این مواد قابلیت اکسایش و کاهش چند باره بین سطح میکروب‌ها و سطح جامد آند را دارا می‌باشند. تولید مقدار کمی از این ترکیبات امکان تخلیه الکترون‌ها با سرعت‌های بالاتر را برای باکتری‌ها فراهم می‌آورد. این امر در حالت جریان منقطع بسیار کارآمد بوده و باعث افزایش سطح جریان می‌گردد؛ ولی در جریان پیوسته برخلاف جریان منقطع، این روش انتقال الکترون یک مشکل به حساب می‌آید؛ زیرا با شسته شدن مواد واسط درون‌زا توسط جریان پیوسته انتقال الکترون‌ها به سمت سطح جامد آند مختل شده، سطح جریان الکتریکی تولیدی کاهش یافته و

<sup>22</sup> *Geobacter sulfurreducens*

<sup>23</sup> Mediator-based

<sup>24</sup> Conducton-based

<sup>25</sup> E.coli

<sup>26</sup> *Pseudomonas aeruginosa*

غیربیولوژیکی<sup>۵۱</sup>) یا یک سلول الکترولیز میکروبی<sup>۵۲</sup> (آند بیولوژیکی<sup>۵۳</sup>) توسط فرآیندی که الکترومتانوژنیز نامیده می‌شود، تولید شود. در یک مجموعه پتانسیل کمتر از ۰.۷ V، دی‌اکسید کربن با استفاده از یک راکتور الکتروشیمیایی دو محفظه‌ای شامل یک آند غیر بیولوژیکی، یک بیوکاتد بدون حضور یک کاتالیزور فلزی بارزش به متان کاهیده شد. اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی با استفاده از ولتامتری رویش خطی نشان دادند که بیوکاتد در مقایسه با یک کاتد کربنی ساده که فقط می‌تواند مقدار کمی گاز هیدروژن تولید کند، به طور قابل ملاحظه‌ای دانسیته جریان را افزایش می‌دهد. افزایش دانسیته جریان و نرخ بسیار پایین تولید هیدروژن با استفاده از یک کاتد ساده، مکانیسم تولید متان به طور مستقیم از جریان و نه از گاز هیدروژن را تأیید می‌کند. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که الکترومتانوژنیزها می‌توانند برای تبدیل جریان الکتریکی تولید شده از منابع انرژی تجدیدپذیر (مانند باد، خورشید یا بیومس) به بیوسوخت (متان) به عنوان روشی برای جذب دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار گیرند [۵۰].

آقای رنه و همکاران در سال ۲۰۰۸ به بررسی و تحقیق در مورد انتقال بیوفیلم‌های آندی به بیوفیلم‌های کاتدی برای تولید هیدروژن یا متان پرداختند. این مقاله برای اولین بار به توصیف یک بیوکاتد میکروبی برای تولید هیدروژن که بر مبنای یک انتخاب طبیعی محیط کشت مخلوط الکتروشیمیایی میکروارگانیزم‌های فعال می‌باشد، پرداخته است. این عمل از طریق یک روش راه اندازی بیوکاتد سه فاز به دست آمده است که به طور مؤثری یک بیوآند استات و هیدروژن اکسید شده، به یک بیوکاتد تولید کننده هیدروژن با استفاده از معکوس کردن تقارن الکتروکاتود تبدیل شده است. بیوکاتد میکروبی که از این روش به دست آمد، دانسیته جریانی در حدود  $1/2 \text{ A/m}^2$  - در پتانسیل  $0.7 \text{ V}$  - داشت که این مقدار  $3/6$  بزرگتر از الکتروکاتود کنترل بود ( $0.3 \text{ A/m}^2$  -). به علاوه بیوکاتد میکروبی در حدود  $0.7 \text{ day}$  حجم مایع کاتد  $0.73 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$  در یک هیدروژن کاتدی با بازدهی ۴۹٪ در طول تست‌های بازده هیدروژن تولید کرد، در حالیکه این مقدار هیدروژن تولیدی در الکتروکاتود کنترل برابر با  $0.08 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ day}$  حجم مایع کاتد  $0.08 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$  با بازدهی ۲۵٪ بوده است [۵۱].

در سال ۲۰۱۰ آقای نوین و همکاران به تولید آزمایشگاهی ترکیبات آلی چند کربنه خارج سلولی با استفاده از آب، دی‌اکسید کربن و جریان الکتریکی پرداختند. در این مطالعه از میکروارگانیزم‌های استوژنیک<sup>۵۴</sup> *Sporomusa ovata* و الکترودهای گرافیت استفاده شد. این بیوفیلم‌های رشد کننده روی سطح کاتد گرافیت، الکترون‌ها و دی‌اکسید کربن را مصرف کرده و استات به همراه مقدار کمی  $2$ -اگزوبوتیرات تولید می‌نماید. بالغ ۸۵٪ از الکترون‌های مصرف شده به محصول تبدیل شدند. این نتایج نشان می‌دهند که تولید میکروبی ترکیبات آلی چند کربنه از آب با الکتروسیسه به عنوان منبع انرژی عملی است [۳۱].

در ادامه مطالعه قبلی آقای نوین و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی توانایی و امکان‌پذیری رنج وسیع‌تری از میکروارگانیزم‌ها برای فرآیند تبدیل آب، دی‌اکسید کربن و جریان الکتریسیته به محصولات آلی چندکربنه خارج سلولی پرداختند. در این میان چند باکتری استوژنیک دیگر شامل دو گونه دیگر *Sporomusa*، *Clostridium ljungdahlii* و *Clostridium aceticum* و *Moorella thermoacetica* با مصرف جریان، اسیدهای آلی تولید کرده‌اند. در کل، استات به عنوان محصول اصلی تولید شد، اما ۲-اگزوبوتیرات و فومارات نیز تولید شدند. این نتایج تولید میکروارگانیزم‌های شناخته شده توانا به الکتروستنز جهت ارائه گزینه‌های متعدد برای بهینه‌سازی بیشتر از این روند را نشان می‌دهد [۳۲].

به سایت مراجعه کنید

1001daneshjo.ir

<sup>51</sup> abiotic

<sup>52</sup> Microbial Electrolysis cells: MECs

<sup>53</sup> biotic

<sup>54</sup> Acetogenic

## فصل چهارم

### نتایج به دست آمده و تجزیه و تحلیل آن‌ها

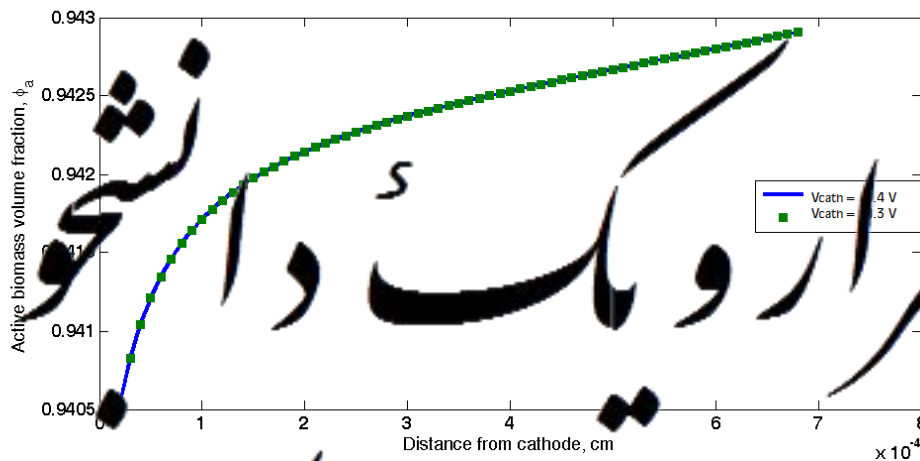
در این بخش نتایج حاصل از حل مدل ارائه شده در فصل سوم مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. در ابتدا یک حالت با شرایط مشخص به عنوان حالت مرجع تعریف می‌گردد و سایر حالات با توجه به این حالت مورد مقایسه بررسی قرار می‌گیرند. نتایج ارائه شده در حالت کلی پتانسیل کاتد تحت بحث خواهند شد. در بخش‌های ۱-۴ و ۲-۴ فرض می‌شود که پتانسیل کاتد پتانسیل استات روی قرار مشخصی ثابت شده است. این امر کمک می‌کند تا با مشاهده اثرات پتانسیل‌ها در حالت‌های داخلی و اتلاف‌های پتانسیل موجود در کاتد، بتوان به صورت جزئی‌تر فرایندهای موجود در کاتد را مورد بررسی قرار داد. در فصل ۳-۴ نیز نتایج حاصل از مدل‌سازی ارائه می‌شود و در نهایت در فصل ۴-۴ پیشنهاداتی برای ادامه کار مطرح می‌گردد.

#### ۱-۴ بررسی شرایط مرجع

به منظور بررسی اثر عوامل مختلف نسبت به یک حالت شاهد، حالت مرجعی با استفاده از مقادیر پارامترهای موجود در جدول ۴-۱ و برای سوبسترای دی‌اکسید کربن و جامعه میکروبی خالص اسپروموسا اواتا ایجاد شد.

شکل قرار گیری الکتروود، بیوفیلم و لایه مرزی به طور ساده مانند شکل ۲-۳ بوده و سامانه با غلظت سوبسترای ثابت  $0.3 \text{ mmol.cm}^{-3}$  در حجم کاتولیت و پتانسیل ثابت سطح کاتد طبق مقادیر جدول ۴-۱ کار می‌کند. نتایج حاصل از این مدل برای این شرایط در شکل‌های ۱-۴ تا ۴-۴ آورده شده است. شکل ۱-۴ پتانسیل الکتریکی بر حسب فاصله از کاتد، شکل ۲-۴ پروتئین غلظت سوبسترا بر حسب فاصله از کاتد، شکل ۳-۴ تغییرات جزء کاتیونی زیست توده فعال با زمان و شکل ۴-۴ نیز روند تغییر چگالی جریان را با زمان نشان می‌دهد.

1001daneshjo.ir



شکل ۴-۱۴: توزیع میکروبی‌های فعال در بیوبیلم، غلظت سوپراترای محدود کننده

## برای دریافت فایل کامل

۳-۴ مقایسه مقادیر واقعی با مقادیر حاصل از مدلسازی

در این بخش به مقایسه مقادیر واقعی و مقادیر به دست آمده از نتیجه مدلسازی می‌پردازیم. قابل ذکر است که نتایج واقعی بر مبنای نتایج به دست آمده از مطالعات آقای درک لاولی و همکاران می‌باشد [۳۱؛۳۲]. همانگونه که در شکل ۴-۱۵ (a) نشان داده شده است، در حالت مدلسازی برای گونه اسپروموسا اواتا و دی‌اکسید کربن به عنوان منبع کربن، جامعه میکروبی، تخمیرات بازده کلومییک با زمان ثابت و در حدود ۵۱٪ است و از طرفی در این مطالعه فرصت شد که تنها ماده آلی استات به عنوان محصول فرآیند تولید می‌شود در حالیکه در مطالعات مربوط به الکترو سنتز میکروبی و از جمله [۳۱؛۳۲] حداقل دو محصول تولید می‌شود. همانگونه که در شکل ۴-۱۵ (b) نشان داده شده است، بازده تولید محصول ۲-آگزوبوتیرات حدود ۱۰٪ و بازده تولید استات در حدود ۵۰٪ است. این مقدار تقریباً تا رز هم ثابت هستند و پس از آن از روز چهارم به بعد بازده تولید استات کاهش یافت و بازده تولید ۲-آگزوبوتیرات افزایش یافته است. اما اگر این نرخ افزایشی و کاهش تولید محصولات را با هم در نظر بگیریم متوجه خواهیم شد که بازده تولید این دو محصول با زمان ثابت است. در واقع نزدیک بودن نتایج حاصل از مدلسازی و داده‌های واقعی بیانگر این واقعیت است که فرضیات در نظر گرفته شده در فصل سوم درست بوده است.

a)