

УДК 579.088;158.54

МИКРОБНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

© С.В. Калужный

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Дан обзор современного состояния быстроразвивающейся отрасли науки, посвященной разработке микробных топливных элементов на основе возобновляемых источников энергии. Значительное внимание уделено существующим проблемам, потенциальным возможностям и наиболее вероятным областям их внедрения.

The review analyzes the state of the art of quickly growing scientific branch devoted to development of microbial fuel cells from renewable energy sources. A significant attention is given to existing problems, potential possibilities and the most probable ranges of their application.

ВВЕДЕНИЕ

Микробный топливный элемент (МТЭ) является имитацией биологической системы, в которой задействованные микроорганизмы заставляют транспортировать образуемые ими в результате катаболизма электронные потоки не на свои природные конечные акцепторы, а на анод, с которого через систему съема мощности они в конечном итоге попадают на катод (см. рисунок). Таким образом химическая энергия, заключенная в субстрате (топливе), с помощью каталитических систем микроорганизмов превращается в электрическую. Более подробно принципы действия МТЭ освещены в обзоре [1]. Хотя с момента публикации первой работы в этом направлении [2] прошло почти 100 лет, первая жизнеспособная конструкция МТЭ появилась всего лишь 20 лет назад [3].

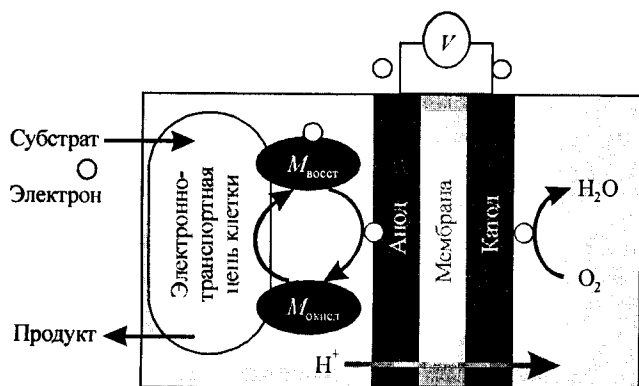
С тех пор для МТЭ было предложено множество различных микроорганизмов, включая бактерии, дрожжи и водоросли [1, 4], но удельная энергетическая мощность созданных конструкций оставалась низкой, делая их неконкурентоспособными (в чисто энергетическом смысле) по сравнению с традиционными технологиями энергообеспечения.

В последние несколько лет тематика микробных топливных элементов получила новый импульс, обусловленный интересом к производству так называемой зеленой (или экологичной) электроэнергии, так как микроорганизмы способны использовать в качестве топлива практически весь спектр органических веществ, включая отходы с отрицательной стоимостью. Это открывает возможности одновременного решения экологической и энергетической проблем.

В настоящей работе представлен анализ современного состояния развития МТЭ на основе возобновляемых источников энергии.

НАИБОЛЕЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МТЭ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Так как всем микроорганизмам для жизнедеятельности требуется вода, то стоки, содержащие органические загрязнения, являются наиболее привлекательным объектом для внедрения МТЭ, ибо окупаемость последних будет определяться не только продажами электричества, но и платежами за очистку стоков. Наиболее перспективными в



Принцип действия микробного топливного элемента

Важнейшие характеристики МТЭ из возобновляемых источников энергии

Тип МТЭ (электрод)	Микроорганизмы (топливо)	Удельная мощность, Вт/м ² электрода	Эффективность конверсии электронов топлива в ток, %	Ссылка
Седиментный (Pt или графит)	Ассоциация культур (органика донных отложений)	0,01	Нет данных	[10]
Безмедиаторный (графитовый войлок)	<i>Shewanella putrefaciens</i> (стоки крахмального производства)	0,012	Нет данных	[11]
Безмедиаторный (графит)	<i>Geobacter sulphurreducens</i> (ацетат)	0,016	96,8	[12]
Сульфатвосстанавливающий (графит + NiO)	Ассоциация культур (ацетат)	0,1	35	[13]
Фотосинтетический медиаторный (углеродный войлок)	<i>Synechococcus sp.</i> (свет)	0,3–0,4	2,0–2,5 (по световой энергии)	[6]
Медиаторный (графит + MnO ₂)	Активный ил (глюкоза)	0,7	Нет данных	[14]
Безмедиаторный (графит)	Ассоциация культур (глюкоза)	3,6	89	[15]

этом контексте являются МТЭ на основе гетеротрофных [5], фотогетеротрофных [6] и так называемых седиментных микроорганизмов [7]; при этом МТЭ могут реализовываться как с использованием медиаторов [1], так и без них. Последнее стало возможным благодаря недавнему открытию таких бактерий, как *Geobacter sulfurreducens* [8] или *Shewanella putrefaciens* [9], способных напрямую переносить электроны на анод за счет локализованных во внешней мембране цитохромов. В табл. 1 приведены важнейшие параметры наиболее характерных и перспективных МТЭ на основе возобновляемых источников энергии (расположены в порядке увеличения удельной мощности).

Интерес к седиментным МТЭ обусловлен тем, что в донных отложениях морей, рек и других водоемов устанавливается отрицательный окислительно-восстановительный потенциал среды (за счет деятельности анаэробной микрофлоры по разложению накапливающихся органических веществ). При помещении анода в такую среду, а катода — в поверхностный (стихийно аэрируемый) слой воды, уже имеющий положительный потенциал, возникают условия для генерации электри-

ческого тока. Ввиду экстенсивного характера процесса удельная мощность такого МТЭ весьма низка — порядка 0,01 Вт/м² электрода (см. табл. 1), но, учитывая громадные объемы донных отложений, которые американские исследователи [10] даже называют «погребенными сокровищами», такой метод получения электроэнергии представляется перспективным, хотя и требует разработки ряда новых технических решений.

Безмедиаторные МТЭ на основе чистых «электродфильных» культур [11, 12], вызвавшие взрыв интереса к этой области, пока также обладают невысокой удельной мощностью, но их преимущество заключается в исключительно высокой эффективности конверсии электронов топлива в электрический ток (см. табл. 1).

В какой-то мере промежуточное положение между медиаторными и безмедиаторными конструкциями занимает так называемый сульфатвосстанавливающий МТЭ. Принцип его работы основан на особенностях дыхания сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), переносящих электроны с органических субстратов на их специфический акцептор — сульфат, восстанавливая

его до сульфида. Последний играет роль эндогенного (внутреннего) медиатора, так как легко окисляется на аноде, превращаясь обратно в сульфат. По удельной мощности (см. табл. 1) такой МТЭ [13] примерно на порядок превосходит безмедиаторные конструкции с чистыми «электрофильными» культурами [11, 12], но его недостатком является постепенное накопление элементарной серы и других серных интермедиатов за счет неполного окисления сульфида в сульфат. В результате снижаются как концентрация внутреннего медиатора, так и эффективность конверсии электронов топлива в электрический ток.

Еще одним перспективным направлением являются фотосинтетические МТЭ, конвертирующие световую энергию в электрическую посредством, например, микроводорослей [6]. Особенно активно эти исследования развиваются в Японии. К настоящему времени наиболее совершенная конструкция такого типа [6] способна обеспечивать удельную мощность $\sim 0,3 \div 0,4$ Вт/м² электрода при эффективности конверсии световой энергии 2,0–2,5 % (см. табл. 1).

Так как использование чистых культур в МТЭ обладает рядом видимых недостатков (поддержание стерильности, узкая субстратная специфичность), то основным направлением развития данной тематики в настоящее время является использование природных анаэробных ассоциаций микроорганизмов. Оказалось, что после определенной адаптации они также способны передавать электроны на анод, по-видимому, все же с помощью внутренних медиаторов. Таким образом удельная мощность МТЭ была повышена сначала до 0,7 [14], а затем до 3,6 Вт/м² электрода [15] (см. табл. 1).

Другим оригинальным применением МТЭ является создание так называемых гастророботов (буквально — робот с желудком, т.е. биоэлектрохимическая машина, обеспечивающая все свои энергетические нужды путем сбраживания реальной пищи, используя микроорганизмы как биокатализаторы) [4]. В отличие от обычных роботов, нуждающихся в периодической перезарядке своих батарей от стационарных источников электроэнергии или солнца, гастророботы являются незаменимыми для осуществления автономных (без присутствия человека) заданий, например в безлюдных, диких или опасных уголках Земли. В зарубежной литературе такие миссии получили название «запустить и забыть». Конечно, создание таких машин сопряжено с решением весьма и весьма нетривиаль-

ных задач робототехники (идентификация и сбор пищи в природе, ее пережевывание и заглатывание, а также удаление отходов), но основой проекта является создание надежного МТЭ, способного к экстракции энергии из реальной пищи. Первый прототип гастроробота, названный Гастрономом, был создан в Университете Южной Флориды [4]. Его «кормят» вручную кубиками сахара, и он пока не делает ничего полезного, но способен сбраживать субстрат и превращать его в электричество, с помощью которого питается электромотор, приводящий робота в движение.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ МТЭ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Следует отметить, что все разработанные к настоящему времени МТЭ являются лабораторными образцами и ни о каком практическом внедрении речь пока не идет. Но прежде чем обсуждать технические проблемы МТЭ, остановимся на следующем важном аспекте. Так как анодный компартмент (отсек) в этих конструкциях (см. рисунок) по определению должен быть анаэробным, то движущей силой МТЭ являются микробные процессы, осуществляющие анаэробную конверсию топлива, например отходов. Но помимо находящегося пока в стадии НИР прямого получения электроэнергии из анаэробного брожения (как в МТЭ), на практике в настоящее время широко используется не прямой способ — анаэробное сбраживание органических отходов в биогаз (смесь метана и углекислого газа) и получение из него электроэнергии с помощью газогенераторов. Если вернуться к сточным водам, то современным технологическим стандартом для их экономичной очистки является применение анаэробного реактора с восходящим потоком через слой гранулированного ила (UASB-реактор). Средняя проектируемая нагрузка такого реактора 10 кг ХПК¹/(м³·сут), при этом ~ 85 % органических загрязнений переходит в биогаз (70 % метана). Учитывая стандартную эффективность газогенераторов (38 %), электроэнергетическая эффективность связки UASB-реактор—газогенератор равна 32 % ($0,85 \cdot 0,38$). Другими словами (после пересчета в более понятные размерности), удельная мощность UASB-реактора составляет $\approx 0,5$ кВт/м³ (табл. 2). Между тем даже наилучший из лабораторных МТЭ,

¹ Химическое потребление кислорода.

**Показатели прямого и непрямого микробиологических методов
получения электроэнергии из отходов**

Метод	Нагрузка, кг ХПК/(м ³ ·сут)	Эффективность конверсии электронов топлива в ток, %	Удельная мощность, кВт/м ³
UASB-реактор + газогенератор	10	32	0,5
Наилучший из лабораторных МТЭ [15]	3	65	0,36*
МТЭ с монослоем биомассы на пористом электроде (теоретический) [16]	10	70	1,5*
Медиаторный МТЭ [16]	32	70	4,7*

* Допущения: объемное соотношение катодного и анодного компартментов равно 1 : 2; 150 м² поверхности анода/м³ анодного компартмента.

разработанных к настоящему времени (см. табл. 1), пока не дотягивает до этого уровня.

Основная причина этого лежит пока в области анодного компартмента, который требует как микробиологической, так и электрохимической оптимизации. Как уже отмечалось выше, наиболее перспективным, учитывая разнообразие органических загрязнений в сточных водах, является применение микробных ассоциаций, способных быстро адаптироваться к изменениям окружающей среды. Существенные усилия в этом направлении должны быть направлены на селекцию «электрофильных» консорциумов, обладающих повышенной устойчивостью к возможному ингибированию электрическим полем, а также локальным изменениям концентраций pH и продуктов. Оптимальным вариантом было бы контролируемое образование биопленки на поверхности анода.

В этом плане пористые электроды с большой площадью поверхности представляют наибольший интерес, так как позволяют существенно снизить диффузионные затруднения. Сейчас наибольшее распространение получили разнообразные пористые графитовые электроды, но их текущая цена все еще остается высокой для массового применения МТЭ. Электрохимическая оптимизация может достигаться также путем использования экзогенных медиаторов [1], но сложность заключается в том, что известные к настоящему моменту «хорошие» медиаторы, как правило, токсичны для клеток. Кроме того, нельзя считать решенной и проблему их стабильного закрепления на поверхности анода как с химической,

так и с экономической точек зрения [14]. Но так как научно-технический прогресс не стоит на месте, этот вопрос должен быть вскоре решен.

Катодные проблемы МТЭ в принципе такие же, как и для большинства химических топливных элементов, так как устройства этих компартментов, как правило, идентичны для обоих типов топливных элементов (см. рисунок). Наиболее критичными среди них являются перенапряжение и образование перекиси водорода. Для их решения предлагается, например, использовать биокатоды, где реакция восстановления кислорода катализируется специальным ферментом — лакказой [17] или железовосстанавливающими бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* [18].

Определенным экономическим барьером для внедрения МТЭ является также организация транспорта протонов, так как применяемые для этой цели в настоящее время мембраны (твердые электролиты) достаточно дороги (~ 100 долл. США/м²) [15], делая МТЭ неконкурентоспособными по сравнению со связкой UASB-реактор—газогенератор.

Голландский исследователь Б. Хамелерс [16] провел подробный теоретический анализ, какие удельные мощности можно ожидать от МТЭ при условии гармонизации микробиологических и электрохимических реакций в анодном компартменте. Из данных табл. 2 видно, что если удастся организовать монослойное заполнение поверхности пористого анода биомассой, то удельная мощность МТЭ возрастет до 1,5 кВт/м³, а если к тому же будет разработан эффективный медиатор, то

величина $P_{уд}$ в этом случае будет почти на порядок превышать таковую для связки UASB-реактор-газогенератор.

Таким образом, полученные данные позволяют с оптимизмом смотреть на будущее МТЭ, работающих на отходах, так как указанные выше пути совершенствования последних представляются реальными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая жесткую конкуренцию на энергетическом рынке, наиболее вероятными областями внедрения МТЭ является их использование для переработки отходов, в первую очередь сточных вод, а также в качестве систем энергообеспечения для гастроботов. Разработанные к настоящему времени лабораторные образцы МТЭ пока уступают по удельной мощности традиционной технологии очистки сточных вод с генерацией электроэнергии (UASB-реактор-газогенератор), но у мирового научного сообщества имеются ясные представления о путях повышения их производительности. Будучи вовлеченным в европейский проект по оценке потенциала энергетических технологий, находящихся в ранней стадии рыночного внедрения, автор настоящей статьи предполагает, что первая демонстрационная установка с МТЭ на основе возобновляемого сырья появится в течение ближайших 5 лет.

Автор выражает благодарность Европейской комиссии (проект «Эминент», контракт NNE5/2002/75) за финансовую поддержку при подготовке данного аналитического обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорович В.В., Мажитов Т.О., Калужный С.В. // Катализ в пром-сти. 2004. № 1. С. 29.
2. Potter M.C. // Proc. Roy. Soc. 1912. Vol. 84. P. 260.
3. Bennetto H.P. Microbial fuel cell. Life Science Report. Harwood: Academic Publ., 1984. Vol. 2. P. 363.
4. Wilkinson S. // Autonomous Robots. 2000. Vol. 9. P. 99.
5. Delaney G.M., Bennetto H.P. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1984. Vol. 34. P. 13.
6. Tsujimura S., Wadano A., Kano K., Ikeda T. // Enzyme. Microb. Technol. 2001. Vol. 28. P. 225.
7. Tender L.M., Reimers C.E., Stecher H.A. et al. // Nat. Biotechnol. 2002. Vol. 20. P. 821.
8. Bond D.R., Holmes D.E., Tender L.M., Lovley D.R. // Science. 2002. Vol. 295. P. 483.
9. Kim H.J., Park H.S., Hyun M.S. et al. // Enzyme. Microb. Technol. 2002. Vol. 30. P. 145.
10. Reimers C.E., Tender L.M., Lovley D.R. et al. // Environ. Sci. and Technol. 2001. Vol. 35. P. 192.
11. Gil G.-C., Chang I.-S., Kim B.H. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 2003. Vol. 18. P. 327.
12. Bond D.R., Lovley D.R. // Appl. Environ. Microbiol. 2003. Vol. 69. P. 1548.
13. Мажитов Т.О. Биотопливный элемент на основе цикла серы. Дипл. раб. М.: Хим. ф-т МГУ. 2004.
14. Park D.H., Zeikus J.G. // Biotechnol. and Bioeng. Symp. 2003. Vol. 81. P. 348.
15. Rabaey K., Lissens G. et al. // Biotechnol. Lett. 2003. Vol. 25. P. 1531.
16. Hamelers B. // Private commun. 2004.
17. Palmore G.T.R., Kim H.-H. // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 464. P. 110.
18. Bennetto H.P., Ewart D.K. Charge and Field Effect in Biosystems / Eds. M.J. Allen, S.F. Cleary, F.M. Hawkrige. N.Y.: Plenum Press, 1989. P. 339.

Международное рабочее совещание «ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ БИОСФЕРЫ»

26–29 июня 2005 г.

Новосибирский научный центр

Организаторы:

- Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
- Институт цитологии и генетики СО РАН

Научная программа Международного рабочего совещания:

- Проблемы абиогенного синтеза и эволюции вещества на догеологических этапах формирования Земли
- Биогеологические проблемы эволюции
- Генетические и экосистемные проблемы эволюции
- Механизмы антропогенеза и расселение человека

Детальная информация:

Замулина Татьяна Владимировна – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
 Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5. Тел./факс: (3832) 34-12-97. Факс: (3832) 34-30-56.
 E-mail: zam@catalysis.nsk.su Web-site: http://www-sbras.nsc.ru/ws/biosphere