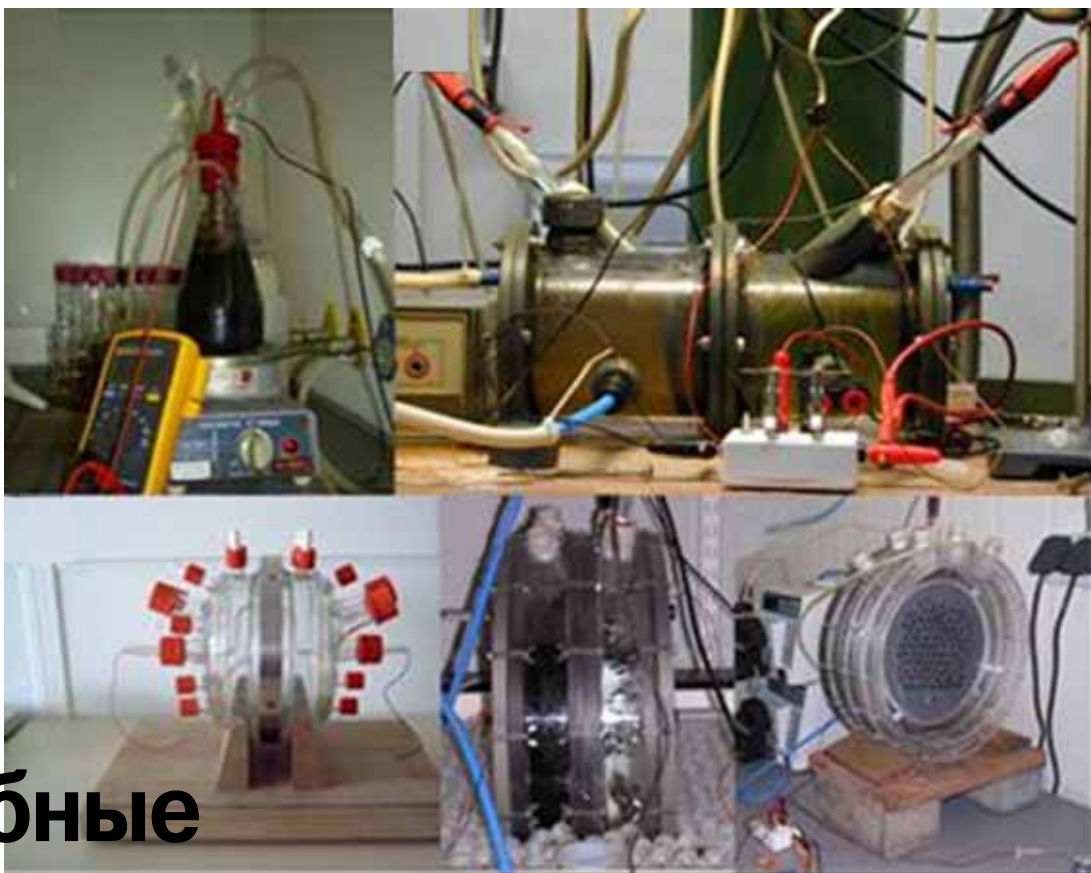


Доктор
химических наук
С.В.Калюжный,
кандидат
технических наук
В.В.Федорович



Микробные ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

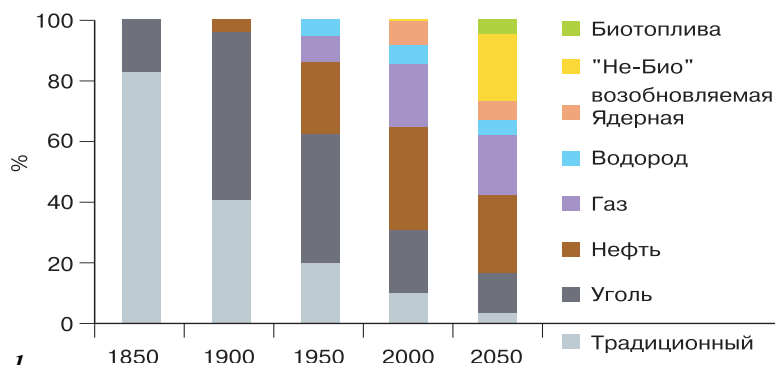
Все специалисты согласны между собой в том, что в ближайшие 50 лет важную роль будут играть возобновляемые источники энергии, которые пока представляют собой лишь незначительную деталь общей картины. В частности, по прогнозам компании «Шелл», в 2050 году биотоплива будут составлять 5% от общего количества потребляемых энергоносителей (рис. 1).

Как можно сделать топливо из биомассы? Наиболее известный способ – получение биогаза (смесь метана и углекислого газа) с помощью анаэробного брожения (см. «Химию и жизнь», 2007, № 1). Эта технология широко применяется в мире (к сожалению, в нашей стране – очень ограниченно), но в целом биогаз – энергоноситель не слишком высокого качества. Биодизель уже появился на рынке, но пока делает только первые шаги. С биоэтиловым спиртом ситуация такая: технология отработана, но производство идет только при мощных государственных или налоговых субсидиях. Что касается биоводорода, то он еще не вышел за рамки лабораторных исследований, к тому же из-за низкой эффективности процесса не очень понятны перспективы его промышленного применения. Но есть еще один путь: получать энергию в биотопливных элементах, причем сразу в виде электроэнергии. Этот путь со временем может оказаться весьма и весьма перспективным, поскольку по мере развития общества в структуре потребляемой энергии все больше места занимает электрическая, как наиболее универсальная и удобная для массового потребителя.

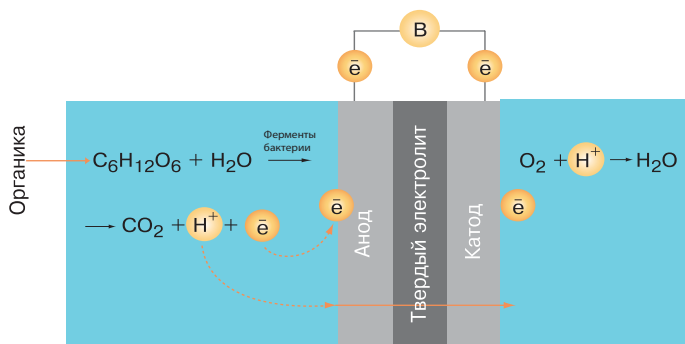
Если сравнить различные биотоплива и как стандарт взять сахар, то из одного килограмма (переводя его предварительно в разные топлива) можно получить примерно 1 кВт·ч электроэнергии вне зависимости от вида биотоплива. А стоимость производства электроэнергии тра-

диционными способами в Европе сейчас почти в два раза меньше, чем себестоимость производства 1 кг сахара! При таком соотношении цен специально выращивать биомассу, чтобы трансформировать ее в электричество, можно только при очень больших субсидиях. Гораздо перспективнее в качестве сырья для производства электроэнергии использовать органические отходы, которые либо вообще ничего не стоят, либо имеют отрицательную стоимость (то есть их еще надо очищать и перерабатывать, вкладывая в это деньги). Вот здесь и пригодится микробный топливный элемент.

Как добыть электричество из отходов, в которых есть органические загрязнения? Можно, например, по традиционной технологии получить из них биогаз, содержащий метан, который потом, очистив, с помощью газогенератора превратить в электричество. Эффективность всей этой трехстадийной цепочки – 30%. Конечно, хоте-



1 Прогноз производства электроэнергии



2 Микробный топливный элемент (МТЭ)



ТЕХНОЛОГИИ

лось бы иметь менее сложную и более эффективную технологию. Эту задачу решает микробный топливный элемент (МТЭ) (рис. 2).

Органические вещества – это, образно говоря, «резервуар с электронами», которые можно направить в нужное для человека русло. Такое по силам микробам, поскольку у них есть все необходимые для этого инструменты. Дело в том, что клетка пронизана множеством электрон-транспортных цепей и представляет собой «микростанцию». Только электроны у клетки крутятся внутри, а нам надо вытащить их наружу, чтобы они делали полезную работу. Поместив клетку в анаэробные условия и добавив стандартный набор из анода, проницаемой для протонов мембраны и катода, можно организовать процесс таким образом, чтобы электроны из органических отходов экстрагировались клеткой и попадали на анод, а оттуда уже во внешнюю цепь. Таким образом, МТЭ – это система, в которой бактерии направляют электроны не на свои традиционные акцепторы, а отдают их вовне. Фактически человек обманывает бактерии, заставляя их работать на себя.

Микробные топливные элементы могут быть медиаторными (за счет внешних или внутренних переносчиков электронов, проникающих через клеточную мембрану) или безмедиаторными (например, на основе бактерий *Geobacter sulfurreducens* – у них есть выступающие внешние цитохромы, которые могут работать как нанопровода, транспортирующие электроны на любые внешние поверхности).

Химические реакции, проходящие в МТЭ, довольно просты. Если мы возьмем глюкозу как типичное органическое топливо, то в анодной части МТЭ у нее в идеале можно отобрать все электроны (у глюкозы их 24), которые пройдут через внешнюю цепь, сделав полезную работу, и на катоде встретятся с протонами, прошедшими через полупроницаемую мембрану, и кислородом. Таким образом, в МТЭ мы сжигаем топливо с помощью бактерий, но та химическая энергия, которая выделяется при его окислении и в обычной ситуации излучается в виде тепла, в данной конструкции преобразуется в полезную электрическую энергию:

анод: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$;
катод: $6O_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 12H_2O$;
общая реакция: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{электричество}$.

Конечно, глюкозы в сточных водах или отходах практически нет (к тому же для таких отходов можно найти лучшее применение), а вот ацетат – типичный компонент сточных вод. Химия его превращения в МТЭ такая же, только доступных электронов у ацетата в три раза меньше:

анод: $CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$;
катод: $2O_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2O$;
общая реакция: $CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + \text{электричество}$.

Технология МТЭ пока в целом находится на лабораторном уровне (фотографии различных лабораторных установок см. в начале статьи). Чтобы понять, чего вообще можно ожидать от такой системы, надо посмотреть ее электрохимические потенциалы. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары «глюкоза/ CO_2 » равен $-0,41$ В (для пары «ацетат/ CO_2 » $-0,27$ В). Но так как бактериям тоже требуется энергия для поддержания их жизнедеятельности, то в анодной части МТЭ обычно устанавливается несколько более высокий потенциал – около $-0,2$ В. Переходя теперь к катодной части, отмечаем, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары « O_2/H_2O » равен $+0,82$ В. Таким образом, максимальная разность потенциалов, которую можно получить между анодом и катодом в МТЭ, равна $1,02$ В. Собственно говоря, это тот рубеж, к которому надо стремиться, оптимизируя конструкции МТЭ.

Возможны разные типы и конструкции топливных элементов (табл. 1). Например, у нас в МГУ мы сейчас работаем с мультиэлектродными топливными элементами, используя стандартные сочетания анаэробных микроорганизмов. А до этого мы долго исследовали так называемые сульфат-восстанавливающие МТЭ, которые дают вполне приличную удельную мощность с квадратного метра анода. Сульфат-восстанавливающие бактерии (СВБ) переносят электроны с органического субстрата на сульфат, восстанавливая его до сульфида. Сульфид,

Таблица 1

Тип микробного топливного элемента / материал электрода	Микроб / топливо, которое перерабатывает микроб	Мощность Вт/м ²	Кулоновская эффективность, %
Осадочный / Pt или графит	Смешанная колония / разложившиеся органические отходы	0,01	Не определялась
Безмедиаторные / графит	<i>Geobacter sulfur-reducens</i> / ацетат	0,016	96,8
Медиаторные, фотобактерии / углеродная ткань	<i>Synechococcus</i> sp. / свет	0,3–0,4	2,5–4,0
Безмедиаторные / графит + MeO	Смешанная колония / сточные воды производства сахара	0,1–0,4	15–30
Безмедиаторные / графит	Смешанная колония / глюкоза	3,6	89
Сульфат-восстанавливающие / графит+Co(OH) ₂	Смешанная колония / сточные воды производства сахара	1,5 (короткое время)	35

будучи электрохимически активным веществом, самопроизвольно окисляется на аноде и отдает ему электроны, превращаясь обратно в сульфат:

биологическая реакция: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

анодная реакция: $\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$;

катодная реакция: $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$.

К сожалению, у такого элемента есть важные недостатки. Во-первых, мы не можем существенно увеличить его емкость по сульфиду, поскольку последний весьма токсичен для микроорганизмов, в том числе для сульфатвосстанавливающих. Кроме того, электрохимическое окисление сульфида часто проходит не полностью, из-за чего получаются побочные продукты (сера и тиосульфат) и соответственно концентрация переносчика электронов в системе понемногу снижается. И это лишь две проблемы из многих, поэтому мы сегодня не связываем с сульфатвосстанавливающими МТЭ больших надежд.

Основной поток исследований в лабораториях всего мира ориентирован на использование обычных (не сульфатвосстанавливающих) ассоциаций анаэробных микроорганизмов. Типичные характеристики МТЭ, полученные к настоящему времени, таковы: удельная мощность — 40–250 Вт/м³, вольтаж — 0,2–0,6 В (при теоретическом максимуме в 1 В — см. выше), кулоновская эффективность (то есть сколько электронов потребленного топлива превращаются в электрический ток) — 15–30%. Таким образом, МТЭ могут работать лучше: до теоретического максимума еще далеко.

Кроме технических проблем, о которых чуть ниже, есть и другое узкое место — их стоимость. В прошлом году один кубический метр МТЭ стоил 4000 евро, причем основной вклад, как и в химическом топливном элементе, сюда вносит стоимость протон-проницаемых мембран. Если пересчитать на 1 кВт-ч производимой электроэнергии, то выходит, что, полученный в МТЭ, он стоит 1,6 евро — то есть в десять раз больше, чем 1 кВт-ч, полученный традиционными способами.

Тем не менее МТЭ уже кое-где применяют на практике. Только один пример — так называемый осадочный топливный элемент (рис. 3) для погодных буев. Его анод находится на дне водоема в анаэробных условиях, а катод — в аэрируемом приповерхностном слое, что и создает разность потенциалов. Такими МТЭ много занимается научно-исследовательская лаборатория Военно-морского флота США, поскольку погодный буй в автономном режиме может мерить значения pH, температуру, скорость ветра и т. д., а также хранить и передавать эту информацию на базу. Важное его достоинство в том, что он практически не требует обслуживания.

Есть у микробных топливных элементов и технические проблемы, которые предстоит решить. Первая — эффективность анода, поскольку до сих пор не удается достичь приемлемой гармонизации между биологическими и электрохимическими реакциями. Кроме того, у подобных элементов может происходить постепенное угнетение биологической активности из-за образующихся продуктов. Вдобавок на электродах появляется биопленка, часто создающая ограничения для массопереноса. Есть проблемы и с внешними медиаторами (переносчиками электронов между клетками и анодом): хорошие медиаторы, как правило, токсичны для клеток, а нетоксичные работают не очень эффективно. Здесь просматривается обширное поле работы для химиков-синтетиков.

Не все просто и с катодом (эти проблемы общие и для химических топливных элементов) — возникают перенапряжение и образование перекиси водорода. В этом пла-



3

Погодный буй

не биоанод, не генерирующий перекиси, — весьма перспективная альтернатива. Наконец, по-прежнему очень дороги протонпроводящие мембраны, которые в настоящее время используют во всех топливных элементах.

По всем этим причинам внедрение МТЭ пока тормозится, но у них есть огромный плюс — топливом может служить любая органика, то есть практически любые отходы. Поэтому МТЭ могли бы решать не только энергетическую проблему, но и экологическую. Реальный их конкурент в настоящее время — анаэробное брожение и получение биогаза (табл. 2).

Если вернуться к сточным водам, то современный технологический стандарт для их экономической очистки — это анаэробный реактор с восходящим потоком через слой гранулированного ила (UASB-реактор). Средняя проектируемая нагрузка такого реактора 10 кг ХПК/м³/сут, при этом около 85% органических загрязнений переходит в биогаз. Учитывая стандартную эффективность газогенераторов (38%) и электроэнергетическую эффективность связки UASB-реактор — газогенератор (32%), можно оценить, что удельная мощность UASB-реактора равна примерно 0,5 кВт/м³. Между тем даже наилучший из лабораторных МТЭ (табл. 1) пока не дотягивает до этой величины.

Чего можно ожидать от микробных топливных элементов, если удастся гармонизировать микробиологические и электрохимические реакции в анодном пространстве? Если мы сумеем организовать монослойное заполнение поверхности пористого анода биомассой, то удельная мощность МТЭ возрастет до 1,5 кВт/м³. Если к тому же найдется эффективный медиатор, то удельная мощность такого МТЭ будет почти на порядок больше, чем у связки UASB-реактор — газогенератор. Все эти пути совершенствования вполне реальны, так что, вполне возможно, МТЭ, работающие на отходах, ждет большое будущее.

Следует отметить, что все-таки анаэробное брожение нельзя считать прямым конкурентом МТЭ, так как у них разные «экологические» ниши. Дело в том, что первый процесс можно применять только для концентрированных сточных вод с умеренной температурой (30°C), а МТЭ работают и с разбавленными растворами при низких температурах — для нашей страны это немаловажно. МТЭ довольно легко интегрировать в систему сточных вод. Как теоретически улучшить мощность микробных элементов, понятно, главное — воплотить это на практике. Тогда у этой технологии был бы шанс на массовое внедрение.

У нас производится 56 км³ сточных вод в год, содер-

Таблица 2

Метод	Нагрузка, кг ХПК/м ³ в сутки	Кулон. эффект. %	Удельная мощн., кВт/м ³
UASB-реактор + газогенератор	10	32	0,5
Наилучший из лабораторных МТЭ	3	65	0,36
МТЭ с монослоем биомассы на пористом электроде(теоретически)	10	70	1,5
Медиаторный МТЭ	32	70	4,7

ХПК — то количество кислорода, которое необходимо, чтобы окислить 1 г вещества

жащих 11,2 миллиарда тонн органики, которую как-то надо удалять. Для этого на каждый ее килограмм приходится тратить (по традиционным технологиям с активным илом) примерно 1 кВт-ч электроэнергии. Если взять МТЭ даже с их сегодняшней эффективностью 30%, то с их помощью можно было бы получить из сточных вод 14,8 миллиарда кВт-ч электроэнергии, что вполне покрывает расходы на их очистку плюс даст экономию 3,4 миллиарда кВт-ч (эти воды не надо будет аэрировать). Таким образом, общее производство и сбережение электроэнергии составит 18,2 миллиарда кВт-ч, что равно 2% от производства электроэнергии в России в 2006 году.

Другое неожиданное применение МТЭ — в так называемых гастророботах (буквально: робот с желудком, то есть биоэлектрохимическая машина, обеспечивающая все свои энергетические нужды сбраживанием реальной пищи с помощью микроорганизмов). В отличие от



ТЕХНОЛОГИИ

обычных роботов, нуждающихся в периодической подзарядке батарей от стационарных источников электроэнергии или Солнца, гастророботы незаменимы для автономных (без присутствия человека) миссий, например в безлюдных, диких или опасных уголках Земли. В зарубежной литературе такие миссии называют «запустить и забыть».

Конечно, создание подобных роботов сопряжено с решением весьма и весьма нетривиальных задач робототехники (идентификация и сбор пищи в природе, ее пережевывание и заглатывание, а также удаление отходов), но сердцевина проекта — создание надежного МТЭ, способного получать энергию из реальной пищи. Первый прототип гастроробота под названием «Гастроном», создали в университете Южной Флориды. «Гастронома» кормят вручную кубиками сахара, и он пока не делает ничего полезного, но может «переваривать» сахар и превращать его в электричество, с помощью которого питается электромотор, приводящий «Гастронома» в движение.



ЗАО «КАТАКОН» предлагает совместную разработку ЗАО «КАТАКОН», Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Института физики полупроводников СО РАН

АНАЛИЗАТОРЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ



Измерение удельной поверхности приборами серии **СОБТОМЕТР** базируется на тепловой десорбции аргона или азота методами БЭТ и STSA. Приборы эффективны для определения текстурных характеристик дисперсных и пористых веществ и материалов в научных исследованиях, в промышленности (контроль качества сырья и готовой продукции), а также в учебных целях. Измерения прибора **СОБТОМЕТР** основаны на однотоочечном методе БЭТ, **СОБТОМЕТР-М** — на многотоочечных методах БЭТ и STSA. Метод STSA позволяет определить объем микропор образца.

Технические характеристики приборов

Диапазон измеряемой удельной поверхности 0,1–2000 м²/г
 Диапазон относительных парциальных давлений газа-адсорбата 0,03–0,95
 Полная автоматизация цикла адсорбция-десорбция.

Встроенная в прибор станция подготовки исследуемых образцов к измерениям.
 Управление процессом измерения и обработка результатов с использованием ЭВМ.

630090 Новосибирск,
 пр. Академика Лаврентьева, 5, ЗАО «КАТАКОН»
 телефон +7(383) 3397265, 3331084;
 факс (383) 3308766,
 e-mail: catacon@ngs.ru
 www.catacon.ru

Мы обучаем персонал потребителя работе на приборе, обеспечиваем техническое и методическое сопровождение прибора во время эксплуатации.