

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА В МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ АНАЭРОБНЫХ ТЕРМОФИЛЬНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Т.Г. Соколова, ст. науч. сотр. Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, д-р биол. наук

С.Н. Гаврилов, науч. сотр. Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, канд. биол. наук

В ближайшие 50 лет важную роль будут играть возобновляемые источники энергии. Получение энергии в микробных топливных элементах (МТЭ) представляется весьма перспективным. В МТЭ химическая энергия, которая выделяется при окислении топлива микроорганизмами, преобразуется в полезную электрическую энергию. Технология МТЭ пока в целом находится на лабораторном уровне. Практическое применение микробных топливных элементов на сегодняшний день имеет принципиальные ограничения которые могут быть преодолены с использованием термофильных электрогенных микроорганизмов. Однако на сегодняшний день данные об электрогенных термофилах в мировой научно-технической литературе крайне ограничены. МТЭ имеют то преимущество, что топливом могут служить любые органические отходы и некоторые газовые технологические выбросы. Поэтому МТЭ могут решать не только энергетическую проблему, но и экологическую.

Ключевые слова: микробные топливные элементы, анаэробные термофильные микроорганизмы, термофильные микробные сообщества переработка органических отходов, альтернативные источники энергии.

Вследствие ожидаемого истощения запасов ископаемых топлив и загрязнения окружающей среды при их сжигании поиск альтернативных экологически чистых способов получения энергии на сегодняшний день является важнейшим направлением научных исследований. Современные тенденции развития мировой энергетики позволяют заключить, 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 г. биотоплива будут составлять 5 % от общего количества потребляемых энергоносителей (рис. 1) [1–3]. Наиболее перспективным возобновляемым энергоносителем является биомасса, и самый известный способ производства энергии из нее – получение биогаза (смеси метана и углекислого газа) с помощью анаэробного брожения. Эта технология широко применяется в мире (к сожалению, в России – очень ограничено), но в целом биогаз – энергоноситель не слишком высокого качества. Биодизель уже появился на рынке, но пока делает только первые шаги. Технология производства биоэтилового спирта отработана, но производство идет только при мощных государственных или налоговых субсидиях. Производство биоводорода еще не вышло за рамки лабораторных исследований. Получение энергии в микробных топливных элементах – сразу в виде электроэнергии – со временем может оказаться весьма перспективным, поскольку по мере развития общества в структуре потребляемой энергии все больше места занимает электрическая как наиболее универсальная и удобная для массового потребителя.

Микробные топливные элементы (МТЭ) представляют собой автономные электрохимические источники тока, в которых дорогостоящие и невозобновляемые металлические катализаторы анодных процессов заменены культурами микроорганизмов, сопрягающих процесс биологического окисления органического вещества с транспортом электронов на анод.

Перенос электронов от микробных клеток на анод может быть охарактеризован как «электрокаталитическая активность микроорганизма». Первые сведения об электрокаталитической активности прокариотических микроорганизмов появились в научной литературе еще в начале XX в. [4]. Однако эта область исследований долгое время считалась неперспек-

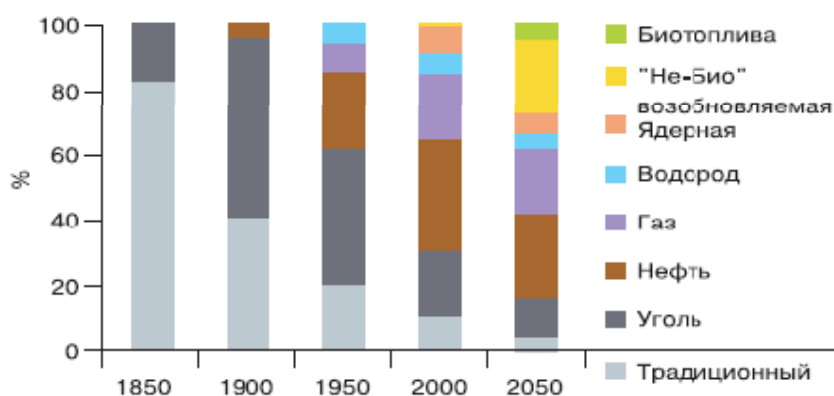


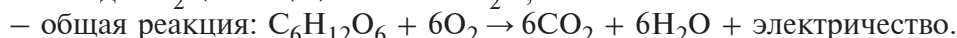
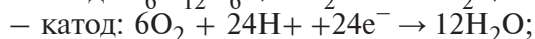
Рис. 1. Прогноз производства электроэнергии (цит. по [1])

тивной и привлекла к себе повышенный интерес лишь после открытия способности бактерий родов *Shewanella* и *Geobacter* к переносу электронов на нерастворимые вещества. Развитие исследований метаболизма этих организмов привело к созданию разнообразных микробных топливных элементов [5, 6]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области МТЭ – свыше 100 исследовательских групп по всему миру занимаются фундаментальными и прикладными проблемами функционирования микробных топливных элементов [7].

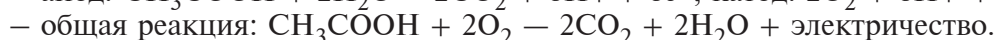
Источником электронов в МТЭ являются органические вещества. Микробная клетка пронизана множеством электрон-транспортных цепей и представляет собой «микроэлектростанцию». Поместив клетку в анаэробные условия и добавив стандартный набор из анода, проницаемой для протонов мембраны и катода, можно организовать 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.

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 взять 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 [8]. Таким образом, в МТЭ сжигается топливо с помощью микроорганизмов, 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:



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:



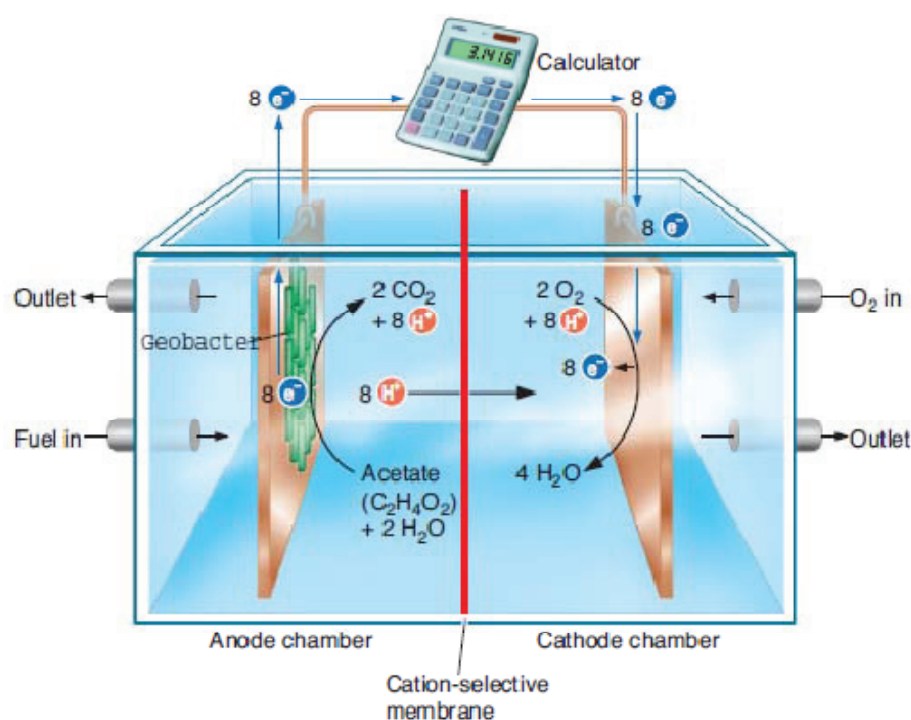


Рис. 2. Принципиальная схема микробного топливного элемента

Принципиальная схема МТЭ приведена на рис. 2.

Технология МТЭ пока в целом находится на лабораторном уровне. Оценить ожидаемую производительность такой системы можно исходя из ее электрохимических потенциалов. 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 следует стремиться, оптимизируя конструкции МТЭ. Теоретически и этот рубеж может быть повышен, хотя и не на порядок величины, за счет технологии высокотемпературных МТЭ, когда с ростом температуры реакции, согласно законам термодинамики, увеличивается ее энергетический выход. Соответствующая этим данным теоретическая удельная мощность может достигать величины порядка 16 кВт/ m^3 , если рассматривать эту величину как функцию скорости роста микробных клеток с учетом их объема [9].

Возможны разные типы и конструкции топливных элементов (см. табл.).

Типичные характеристики МТЭ, полученные к настоящему времени, таковы: удельная мощность – $1,55$ кВт/ m^3 , кулоновская эффективность (то есть сколько электронов потребленного топлива превращаются в электрический ток) – до 96 %. Таким образом, МТЭ близки к теоретическому максимуму эффективности, но вырабатываемой мощности до теоретического максимума еще далеко.

Практическое применение микробных топливных элементов на сегодняшний день имеет принципиальные ограничения: малую плотность тока с единицы площади анода (около 10 А/ m^2) [9] и сравнительно большое падение электрохимического потенциала на аноде при

окислении восстановленного субстрата микроорганизмами [10]. Оба этих ограничения непосредственно связаны с особенностями метаболизма электрогенных микроорганизмов: плотность тока определяется эффективностью механизма внеклеточного транспорта электронов от ферментных систем клетки к нерастворимому акцептору (аноду), а падение потенциала зависит от интенсивности дыхательных процессов в клетке. Значительные перспективы решения этих проблем технологии представляет собой использование термофильных электрогенных микроорганизмов в качестве анодных катализаторов МТЭ. Во-первых, интенсивность метаболических процессов в клетке, как правило, возрастает с увеличением оптимальной температуры роста микроорганизма. Во-вторых, большинство процессов биодеградации органического вещества становятся более термодинамически выгодными при повышении температуры реакционной среды [11].

Высокотемпературный вариант функционирования МТЭ предоставляет также преимущества:

- снижения риска контаминации электрогенных микробных сообществ посторонней микрофлорой;

- снижения растворимости кислорода, что способствует поддержанию анаэробных условий в анодной камере и, соответственно, стимулирует рост электрогенных микроорганизмов.

Однако на сегодняшний день данные об электрогенных термофилах в мировой научно-технической литературе крайне ограничены.

У микробных топливных элементов имеется ряд технических проблем, которые предстоит решить. Во-первых, это 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. Не все просто и с катодом (эти проблемы общие для микробных и химических топливных элементов) – возникают перенапряжение и образование перекиси водорода. В этом плане 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 могут решать не только энергетическую проблему, но и экологическую.

Характеристики ключевых на сегодняшний день конструкций МТЭ

Тип микробного топливного элемента / материал электрода	Микроорганизм / топливо, которое он перерабатывает	Мощность Вт/м ²	Кулоновская эффективность, %
Осадочный / Pt или графит	Смешанная колония / разложившиеся органические отходы	0,01	Не определялась
Безмедиаторные / графит	<i>Geobacter sulfurreducens</i> / ацетат	6,8	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	Смешанная колония / сточные воды производства сахара	1,5 (короткое время)	35

МТЭ могут быть интегрированы в систему очистки сточных вод. В настоящее время в России производится порядка 56 км^3 сточных вод в год, содержащих 11,2 млрд т органики, которую необходимо удалять. Для этого на каждый ее килограмм приходится тратить (по традиционным технологиям с активным илом) примерно 1 кВт·ч электроэнергии. Если взять МТЭ с сегодняшней эффективностью, то с их помощью можно было бы получить из сточных вод 45 млрд кВт·ч электроэнергии, что вполне покрывает расходы на их очистку плюс даст экономию, как минимум, в 3,4 млрд кВт·ч, только потому, что эти воды не надо будет аэрировать. Таким образом, общее производство и сбережение электроэнергии может составить до 2 % от годового производства электроэнергии в России на период 2005–2010 гг. [1].

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 обычных роботов, нуждающихся в периодической подзарядке батарей от стационарных источников электроэнергии или Солнца, гастророботы незаменимы для автономных (без присутствия человека) миссий, например в безлюдных, малоосвоенных или опасных регионах. В западноевропейской и американской научно-технической литературе такие миссии называют «запустить и забыть». Технологически создание подобных роботов сопряжено с решением весьма нетривиальных задач робототехники (идентификация и сбор пищи в природе, ее гомогенизация и поступление в биоэлектрохимический реактор, а также удаление отходов), но сердцевина проекта — создание надежного МТЭ, способного получать энергию из реальной пищи, и, что более важно, из практически любого биodeградируемого органического вещества. Первый прототип гастроробота под названием «Гастроном» создали в университете Южной Флориды [8]. Такой гастроробот пока не производит полезной работы, но может «переваривать» сахар и превращать его в электричество, с помощью которого питается электромотор, приводящий робота в движение. Побочным, но перспективным ответвлением данной разработки можно считать технологию переработки бытовых органических отходов в электроэнергию [12].

Несмотря на стоимость конструкции МТЭ уже применяют на практике. Только один пример – так называемый осадочный топливный элемент (рис. 3) для метеорологических буйев [13]. Его анод находится на дне водоема в анаэробных условиях, а катод – в аэрируемом приповерхностном слое, что и создает разность потенциалов. Такой буй в автономном



Рис. 3. Метеорологический буй, питающийся от осадочного МТЭ

режиме может мерить значения рН, 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.

Таким образом, можно заключить, что технологии МТЭ в настоящее время находятся на этапе начала коммерциализации. В мире существует несколько перспективных проектов внедрения МТЭ в существующие технологические цепочки микробиологической переработки промышленных и муниципальных сточных вод с получением электричества. Соответственно, разработаны основные требования и рекомендации к конструированию МТЭ, обладающих минимальным внутренним сопротивлением и повышенной термостойкостью, выявлен спектр конструкционных материалов (в первую очередь, для электродов и ионообменных мембран), обладающих минимальным влиянием на электрохимические характеристики МТЭ [14–17]. Перспективы успешного применения высокотемпературных МТЭ также четко обозначены, однако разработке практически значимых топливных элементов с применением электрогенных термофильных прокариот препятствует недостаток данных о разнообразии, распространении и физиологии этой группы микроорганизмов.

Список использованных источников

1. **Калужный С.В., Федорович В.В.** Микробные топливные элементы // Химия и жизнь. 2007. № 5.
2. **Buckley M. and Wall J.** Microbial energy conversion // A report from the American Academy of Microbiology. ASM: Washington, DC. 2006.
3. **Antoni D., Zverlov V.V., Schwarz W.H.** Biofuels from microbes // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. P. 77.
4. **Potter M.C.** Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds // Proc. R. Soc. Lond. B. 1911. P. 84.
5. **Kim H.J., Hyun M.S., Chang I.S., Kim B.H.** A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* // J. Microbiol. Biotech. 1999. P. 9.
6. **Bond D.R., Holmes D.E., Tender L.M., Lovley D.R.** Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments // Science. 2002. P. 295.
7. **Chang I.S. et al.** Proceedings of the 2nd Microbial Fuel Cell Conference. GIST, Korea. 2009. 10–12 June.
8. **Lovley D.R.** Microbial energizers: Fuel Cells That Keep on Going // Microbe 2006. P. 1.
9. **Logan B.E.** Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells // Nat. Rev. Microbiol. 2009. P. 7.
10. **Torres C.I., Marcus A.K., Lee H.-S., Parameswaran P., Krajmalnik-Brown R., Rittmann B.E.** A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria // FEMS Microbiol Rev 2010. P. 34.
11. **Amend J.P. and Shock E.L.** Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria // FEMS Microbiol. Rev. 2001. P. 25.
12. **Fornero J.J., Rosenbaum M., Angenent L.T.** Electric Power Generation from Municipal, Food, and Animal Wastewaters Using Microbial Fuel Cells // Electroanalysis. 2010. P. 22.
13. **Franks A.E. Nevin K.P.** Microbial Fuel Cells A Current Review // Energies. 2010. P. 3.
14. **Hussain A., Guiot S.R., Mehta P., Raghavan V., Tartakovsky B.** Electricity generation from carbon monoxide and syngas in a microbial fuel cell // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. P. 90.
15. **Lefebvre O., Uzabiaga A., Chang I.S., Kim B.-H., Ng H.Y.** Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment – a review and discussion from energetic consideration // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. P. 89.
16. **Logan B.E.** Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. P. 85.
17. **Lovley D.R.** Electromicrobiology // Annu. Rev. Microbiol. 2012. P. 66.