

## ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Е.Ю. Светкина, С.М. Лисицкая, О.М. Ткачук  
Национальный горный университет, Украина*

Рассмотрены вопросы использования новых функциональных материалов в связи с ростом заинтересованности науки и техники биоэлектрохимическими генераторами энергии. Предлагается разработка электродов биотопливных элементов на основе дешевых лигноцеллюлозных растительных отходов.

Поиск компактных источников энергии, способных выдержать продолжительный режим функционирования, необходимый для проведения исследований в области медицины, для эксплуатации различных устройств в условиях отдаленного космоса и т.п., сформировал тенденцию миниатюризации электрического оборудования связи и компьютеров. В современном мире решение такого рода проблем получения энергии потенциально предлагается с помощью электрохимических генераторов – топливных элементов [1]. Учитывая, что топливные элементы представляют собой достаточно эффективный, надежный, долговечный и экологически чистый источник образования энергии, к настоящему времени разработано большое количество их конструктивных разновидностей. В каждом конкретном случае конструкция топливного элемента зависит от назначения, типа реагента и ионного проводника. В особую группу таких энергогенераторов выделены биотопливные системы, важной отличительной чертой которых является способность к селективному окислению различных видов топлив (доступных возобновляемых субстратов) при низкой температуре с участием биологических катализаторов [2].

Среди новых подходов ускорения электродных процессов отмечается метод повышения функциональной активности поверхности электродов, который за счет организации интегрированной структуры, включающей биокатализатор и электрод, обеспечивает электронный перенос моно- и мультислоями, состоящими из окислительно-восстановительных ферментов, электрокатализаторов и биоэлектрокатализаторов [3].

Биотопливный элемент (биотопливная ячейка), как правило, состоит из двух инертных электродов, изготовленных из золота, платины или углерода, погруженных в буферный раствор. Электроды разделены между собой ионообменной мембраной, которая позволяет пространственно дифференцировать реакции, протекающие в электродных отделениях элемента, и в тоже время обеспечивает обмен протонами между ними. При этом катализатором служит специальный материал, который облегчает реакцию между кислородом и водородом. Биокатализаторы способны генерировать топливные субстраты для ячейки посредством биокаталитических преобразований или метаболических процессов, то есть могут участвовать в цепи переноса электронов между топливными субстратами и поверхностью электрода. Для возможности максимального соприкосновения с топливом (водородом или водородсодержащим сырьем) и кислородом поверхность катализатора должна иметь шероховатую и пористую структуру. В большинстве случаев в биоэлектрокаталитических системах используются иммобилизованные ферменты или отдельные клетки, выделенные из живых организмов и закрепленные на носителе, но при этом частично или полностью сохранившие каталитическую активность, что позволяет использовать их повторно.

На рис. 1 представлен пример возможной схемы биотопливного элемента [4].

Анод представляет собой своеобразную «щетку», сделанную из волокон графита, на поверхности которого растут электрогенные микроорганизмы, образуя биопленку. Углеродный катод покрыт катализатором со стороны жидкости. Диффузионный слой, разделяющий анодную анаэробную и катодную камеры, и сделанный, например, из

полимерного материала располагается со стороны, обращенной к воздуху. Ионы кислорода восстанавливаются до воды, забирая протоны из воды и электроны из электрической цепи.

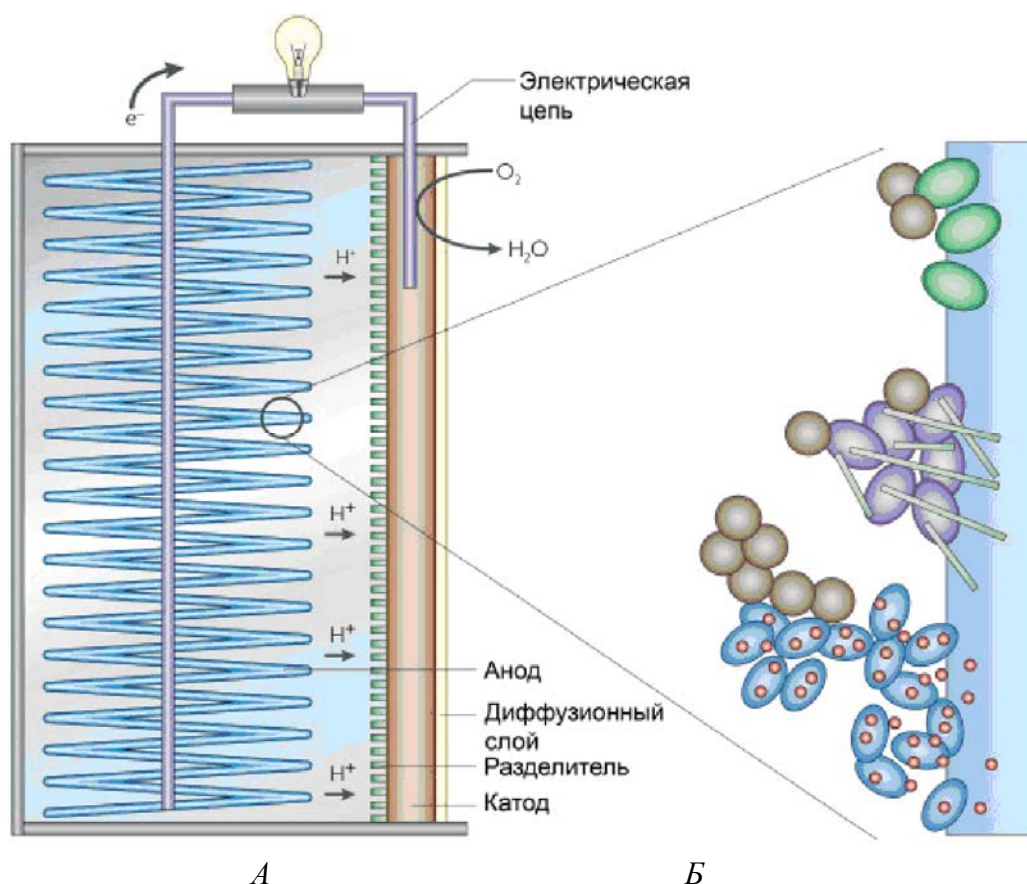


Рис. 1. Принципиальная схема биотопливного элемента:

*А* – устройство ячейки; *Б* – возможные разновидности электрогенных микроорганизмов, катализирующих энергетический процесс

Интерес к микробным топливным элементам значительно усилился после открытия микроорганизмов, способных передавать электроны на твердый анод путем прямого контакта. Одним из наиболее изученных микроорганизмов этого типа является *Geobacter metallireducens* [5]. На внешней поверхности клеток этих микроорганизмов находится фермент, способный переносить электроны, полученные в результате ферментативного поэтапного окисления органического субстрата внутри клетки, на  $Fe^{3+}$ , находящийся в среде. Другой вид микроорганизмов, таких как *Shewanella oneidensis*, образует для контакта так называемые «нанопровода» или электропроводящие выросты на поверхности клетки, содержащие белки, которые способны переносить электроны [6].

Биотопливные элементы, основанные на использовании подобных микроорганизмов, называют безмедиаторными [7]. В такой схеме нет необходимости добавлять извне вещества-переносчики электронов (медиаторы), такие как тионин, метилвиологен, феррицианид и другие, что повышает эффективность энергетической ячейки, как в направлении интенсивности переноса электронов, так и удобства практического использования. Многие из этих медиаторов являются дорогостоящими или токсичными, поэтому отказ от них снижает стоимость биотопливных систем и уменьшает загрязнение окружающей среды [8].

Получены хорошие результаты при использовании в микробных топливных элементах сообществ микроорганизмов. При этом биопленка образуется смешанной культурой, в которой присутствуют электрогенные и неэлектрогенные микроорганизмы [3].

Следует отметить, что важные энергетические характеристики биоэнергетических систем (эффективность, максимальная плотность тока) значительно зависят от архитектуры электродов, их материала и размеров, расстояния между ними, состава электролита и других. При этом экономическая целесообразность и перспективность конструкции биотопливной ячейки определяется в основном ценой ее компонентов, особенно стоимостью электродов элементов.

Среди перспективных технологий предлагается изготовление биоанодов и биокатодов на основе лигнитового полукокса, полученного путем карбонизации [9]. В качестве материала для них были использованы стебли растений лубяных культур, обработанные при помощи карбонизации. При этом получены недорогие и достаточно эффективные аноды с развитой трехмерной структурой, отлично подходящие для роста микробной биопленки и позволяющие получить плотность тока, сравнимую с 3D электродами, сделанными по другим технологиям [10].

В этой связи цель данной работы заключалась в изучении химического состава углеродсодержащего вторичного сырья – отходов однолетних и многолетних растительных культур для возможности их использования в качестве материала электродов биотопливных элементов.

Известно, что Украина располагает огромными запасами растительных углеродсодержащих отходов, значительную часть которых составляют костра льна и конопли (отходы лубяных культур), стебли подсолнечника, пшеничная солома, одубина, обрезки виноградной лозы и др.

Исследования отдельных параметров различных видов отходов однолетних и многолетних растительных культур после их переработки проводились в лабораторных условиях по общепринятым методикам [11]. Характеристика целевых компонентов химического состава представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав углеродсодержащих отходов, % от сухого вещества

Вид вторичного сырья	Лигниноуглеводный комплекс	Зольность
<i>Отходы однолетних растений:</i>		
солома пшеничная	83,3	7,8
подсолнечная лузга	78,8	2,2
стебли подсолнечника	80,0	4,5
кукурузная кочерыжка	80,5	0,9–1,9
костра льна	80,4	2,0
костра конопли	86,3	2,13
обрезки виноградной лозы	88,9	2,7
малоразложившийся торф (степень разложения менее 20 %)	57,7–87,1	2,1
<i>Отходы многолетних растений:</i>		
древесная щепа тополя	95,3	1,7
древесная щепа сосны	90,4	0,2
щепа дуба (одубина)	89,8	0,9
древесная щепа клена	90,6	1,3

Данные табл. 1 свидетельствуют о высоком содержании углеродсодержащих биополимеров в отходах практически всех рассматриваемых растений. Практически все вышеназванные виды растительных отходов включают значительное количество лигнина (18,6–29,3 %) – полимера, имеющего развитую (разветвленную сетчатую) пространственную структуру. Очевидно, что эти параметры вторичных лигноцеллюлозных материалов позволят повышать функциональную активность изготовленных на их основе биоанодов и биокатодов биотопливных элементов.

Таким образом, одним из направлений увеличения энергетической эффективности биотопливных элементов и снижения их себестоимости является выбор для электродов доступных, возобновляемых и функционально активных материалов. Предлагается в качестве сырья для изготовления анода и катода использовать дешевые лигноцеллюлозные отходы, обладающие развитой поверхностью и подходящие для роста на ней биопленки микроорганизмов.

#### Список литературы

1. Федоров С.А. Экология энергетики [Текст] : учеб. пособ. / С.А. Федоров. – Дубна : Междунар. ун-т природы, общества и человека, 2003. – 127 с.
2. Букач О.В. Микробные топливные элементы [Текст] : состояние исследований и практическое применение (обзор) / О.В. Букач, Л.Л. Мякинкова. // Инноватика и экспертиза. – М. : ФГБНУ НИИ РИКЦЭ. – 2014. – № 2(13). – С. 51–59.
3. Rabaey K. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer / K. Rabaey [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. – 2004. – № 70. – P. 5373–5382.
4. Sleutels T.H.J.A. Bioelectrochemical Systems : An Outlook for HRACTICAL Applications / T.H.J.A. Sleutels [et. al.] // ChemSusChem. – 2012. – № 5 – P. 1012–1019.
5. Lovley D.R. Dissimilatory Metal Reduction // Annual Review of Microbiology. – 1993. – № 47. – P. 263–290.
6. Gorby Y.A. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms / Y.A. Gorby et al. // PNAS. – 2006. – № 103. – С. 11358–11363.
7. Chaudhuri S.K. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells / S.K. Chaudhuri et al. // Nature Biotechnology. – 2003. – № 21. – С. 1229–1232.
8. Park D.H. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore / D.H. Park, J.G. Zeikus // Appl. Environ. Microbiol. – 2000. – № 66(4). – P. 1292–1297.
9. Wei J. Carbonization and Activation of Inexpensive Semicoke-Packed Electrodes to Enhance Power Generation of Microbial Fuel Cells / J. Wei [et. al.] // ChemSusChem. – 2012. – № 5(6) – P. 1012–1019.
10. Chen S. A Tree-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Derived From a Natural Resource as Anode for Microbial Bioelectrochemical Systems. / S. Chen [et. al.] // ChemSusChem. – 2012. – № 5(6) – P. 1059–1063.
11. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] : учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

### **ІНВЕНТАРИЗАЦІЯ ВІДХОДІВ В УКРАЇНІ: ОСНОВНІ НЕДОЛІКИ ТА ШЛЯХИ ВДОСКОНАЛЕННЯ**

*О.О. Борисовська, О.В. Деменко, Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет», Україна*

Проведений аналіз нормативно-правової бази України у галузі інвентаризації відходів. Визначені основні недоліки, що перешкоджають ефективному проведенню інвентаризації та веденню обліку відходів: відсутність чітко визначеної періодичності проведення інвентаризації відходів; відсутність чітко визначених вимог до змісту звіту з інвентаризації відходів; відсутність єдиного державного реєстру відходів з чітко визначеними класами їх небезпеки і т.д. Запропоновано шляхи вдосконалення підходу до інвентаризації відходів з метою більш ефективної реалізації національної політики у напрямку охорони навколишнього природного середовища та ресурсозбереження.

Державний облік відходів в Україні – це єдина державна система збирання, узагальнення, всебічного аналізу та зберігання відомостей про відходи під час їх утворення та здійснення операцій поводження з ними.

Згідно Постанови Кабінету Міністрів України від 1 листопада 1999 року № 2034 “Про затвердження Порядку ведення державного обліку та паспортизації відходів”, державний