



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **132187** (13) **U**

(51) МПК (2018.01)

H01M 8/00

H01M 8/16 (2006.01)

H01M 8/22 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2018 09830</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.10.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.02.2019</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.02.2019, Бюл.№ 3</p>	<p>(72) Винахідник(и): Гнатуш Світлана Олексіївна (UA), Тарабас Ольга Володимирівна (UA), Василів Ореста Михайлівна (UA), Масловська Ольга Дмитрівна (UA), Мороз Оксана Михайлівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ У МІКРОБНОМУ ПАЛИВНОМУ ЕЛЕМЕНТІ

(57) Реферат:

Спосіб одержання електричного струму у мікробному паливному елементі, за яким в анодний простір вносять бактерії з поживним середовищем, а в катодний - католіт KMnO_4 . Як аноліт використовують фототрофні пурпурові несіркові бактерії *Rhodospseudomonas yavorovii* IMB В-7620, а як поживне середовище - стічну воду дріжджового заводу, збагачену органічними речовинами.

UA 132187 U

Корисна модель належить до галузі біології, а саме до екобіотехнології, і може бути використана у пристроях різного призначення для одержання електричного струму за участі мікроорганізмів унаслідок перетворення хімічної енергії в електричну.

5 Відомий спосіб одержання електричного струму за участі угруповання мікроорганізмів анаеробного мулу в однокамерній моделі мікробного паливного елемента (МПЕ) із використанням розчину калію перманганату як католіту (You S., Zhao Q., Zhang J., Jiang J., Zhao S. A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor. J. Power Sour. 2006. 162. 1409-1415). Максимальна густина потужності електричного струму у цьому МПЕ сягає 3986,72 мВт/м².

10 Недоліком способу є нетривале одержання електричного струму в результаті швидкого відновлення KMnO₄ (10 мМ) за рН 3,6 та окиснення органічного забруднення води навколишнього середовища угрупованням анодофільних бактерій, видовий склад якого не визначений, тому є великі труднощі у підтриманні цього складу.

15 Відомий спосіб одержання електричного струму в однокамерному та двокамерному МПЕ у процесі окиснення ацетату (1г/л) як донора електронів та деградації n-алканів нафти за анаеробних умов за участі *Rhodospirillum rubrum* RP2. Штам *R. palustris* RP2 виділено з анодної біоплівки електрохімічної системи відновлення вуглеводневої сировини, насиченої мікроорганізмами. За вирощування бактерій на ацетаті у МПЕ максимальна густина потужності електричного струму становить 131,65±10 мВт/м² з кулонівською ефективністю 46,7±1,3 %.

20 Максимальна густина потужності струму становить 0,720±7 мВт/м² за використання штамом *R. palustris* RP2 n-алканів нафти як єдиного джерела енергії (Venkidusamy K., Megharaj M. A novel electrophototrophic bacterium *Rhodospirillum rubrum* strain RP2, exhibits Hydrocarbonoclastic potential in anaerobic environments. 2016. *Frontiers in Microbiol.* 7. 1-12. DOI: 10.3389/fmicb.2016.01071).

25 Недоліком способу є відносно низька густина потужності електричного струму і низька кулонівська ефективність за культивування у МПЕ *R. palustris* RP2, порівняно з іншими екзоелектрогенними штамми.

Відомий спосіб отримання електричної енергії у МПЕ за участі бактерій *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Rhodospirillum rubrum* або/та їх асоціацій в анодному компартменті МПЕ у розчині поживних речовин, вилучення електронів з поверхні мембрани мікробних клітин та перенесення електронів на анод з подальшим транспортуванням з анода через провідник першого роду на катод, причому шар мікроорганізмів на аноді формують під дією електричного поля, створеного постійною або імпульсною напругою у 0,3-0,5 В. (Пат. UA № 56617, Н01М 8/16, Н01М 4/96. Спосіб отримання електричної енергії за допомогою мікробного паливного елемента / Андруховець В.М., Кузьмінський Є.В., Голуб Н.Б.; заявник і власник Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". Опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2).

40 Недоліком способу є необхідність постійного або періодичного перемішування середовища для покращення масообміну та підтримання температури у межах 305-308 К, що потребує додаткових витрат.

Найближчим за технічною суттю прототипом є спосіб одержання електричного струму виділеними із катода МПЕ фототрофними пурпуровими несірковими бактеріями *Rhodospirillum rubrum* DX-1 (Xing D., Zuo Y., Cheng S., Regan J. M., Logan B. E. Electricity Generation by *Rhodospirillum rubrum* DX-1. *Environ. Sci. Technol.* 2008. 42. 4146-4151). Ці мікроорганізми приймають участь в одержанні електричного струму в однокамерному МПЕ з густиною потужності 2720±60 мВт/м². Мікроорганізми культивують у середовищі з леткими кислотами, дріжджовим екстрактом або тиосульфатом.

Недоліком способу є висока вартість компонентів середовища, зокрема дріжджового екстракту, для культивування мікроорганізмів.

50 В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб одержання електричного струму в однокамерному МПЕ шляхом використання фототрофних пурпурових несіркових бактерій *Rhodospirillum rubrum* uavogovii IMB B-7620 та натрій цитрату як модельного субстрату чи стічних вод, збагачених органічними речовинами, що дає змогу спростити і здешевити електрохімічний процес.

55 Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання електричного струму у мікробному паливному елементі, за яким в анодний простір вносять бактерії з поживним середовищем, а в катодний - католіт KMnO₄. Як аноліт використовують фототрофні пурпурові несіркові бактерії *Rhodospirillum rubrum* uavogovii IMB B-7620, а як поживне середовище - стічну воду дріжджового заводу, збагачену органічними речовинами.

Відоме використання різних бактерій-екзоелектрогенів, які окиснюють як прості органічні сполуки, так і ксенобіотики органічної природи, зокрема вуглеводні нафти, а саме, представники Alphaproteobacteria (Zuo Y., Xing D., Regan J.M., Logan B.E. Isolation of the exoelectrogenic bacterium *Ochrobactrum anthropi* YZ-1 by using a U-tube microbial fuel cell. 2008. Appl. Environ. Microbiol. 74. 3130-3137. DOI:10.1128/AEM.02732-07), Betaproteobacteria (Chaudhuri S.K., Lovley D.R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. 2003. Nat. Biotechnol. 21. 1229-1232. doi:10.1038/nbt867), Gammaproteobacteria (Kim B.-H., Kim H.-J., Hyun M.-S., Park D.-H. Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. 1999. J. Microbiol. Biotechnol. 9. 127-131. DOI: 10.1371/journal.pone.0147899), Deltaproteobacteria (Holmes D.E., Chaudhuri S. K., Nevin K. P., Mehta T., Methe B.A., Liu A. et al. Microarray and genetic analysis of electron transfer to electrodes in *Geobacter sulfurreducens*. 2006. Environ. Microbiol. 8. 1805-1815. DOI: 10.1111/j. 1462-2920.2006.01065.x. Vasylyv O.M., Maslovska O.D., Ferensovych Ya.P., Bilyy O.I., Hnatysh S.O.

Interconnection between tricarboxylic acid cycle and energy generation in microbial fuel cell performed by *Desulfuromonas acetoxidans* IMV B-7384. 2015. Proc. SPIE (J. Photon. Energy). 9493. 9493J-1-7. DOI: 10.1117/12.2176222).

Автори запропонували використати фототрофні пурпурові несіркові бактерії *R. yavorovii* 1MB B-7620 як анодні біокаталізатори, виділені з води озера Яворівське (Львівська область) (Тарабас О.В., Гнатуш С.О., Мороз О.М., Остап Б.О. Свідоцтво про депонування штаму бактерій *Rhodospirillum rubrum* Yа-2016 у Депозитарії Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України з наданням реєстраційного номеру 1MB B-7620 від 01.08.2017), в однокамерному МПЕ за внесення середовища АТСС № 1449, що містить 60 мМ натрій цитрату як модельного субстрату, або стічної води дріжджового заводу. Штам *R. yavorovii* 1MB B-7620 зберігається у Депозитарії Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України від 1 серпня 2017 року.

Спосіб можна проілюструвати прикладом.

Для дослідження конструюють однокамерний МПЕ, в якому анодний і катодний простори розділені протон-обмінною мембраною (Millipore, розмір пор - 0,20 мкм) площею 44 см. Площа аноду - 16 см. Об'єм анодного і катодного простору є відповідно 50 мл та 250 мл. Як аноліт застосовують п'ятидобову культуру бактерій, вирощених анаеробно у середовищі АТСС № 1449 такого складу (г/л): натрію цитрат - 15,48; $\text{NH}_4\text{C}_1\text{-}0,4$; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ -0,32; KH_2PO_4 -0,6; $\text{CaC}_12\text{-}0,05$; вітаміну B_{12} -0, 00001. Католітом є 0,1 % розчин KMnO_4 . Вносять 0,3 г/л клітин *R. yavorovii* 1MB B-7620. Бактерії культивують у МПЕ упродовж десяти діб без перемішування і за $T=298,15\text{-}301,15\text{K}$. Силу струму в МПЕ визначають амперметром М4200, а різницю потенціалів між електродами - мультиметром DT-830С.

Використання бактеріями натрію цитрату як єдиного донора електронів в анодному просторі МПЕ зумовлює його інтенсивне окиснення та появу електричного струму. Максимальна густина потужності електричного струму в МПЕ за внесення натрію цитрату як єдиного донора електронів є $1148,75 \pm 1,25$ мВт/м² на восьму годину культивування *R. yavorovii* 1MB B-7620. Максимальний електричний струм виявляють у період з восьмої до восьмидесятої години культивування бактерій *R. yavorovii* 1MB B-7620, що супроводжується інтенсивним відновленням католіту. Після цього часу густина потужності електричного струму знижується у результаті відновлення KMnO_4 . На вісімдесят восьмій годині культивування *R. yavorovii* 1MB B-7620 виливають знебарвлений розчин KMnO_4 і заливають 250 мл свіжоприготовленого 0,1 % розчину KMnO_4 , що зумовлює поступове зростання густини потужності, яке триває до сто вісімдесят четвертої години культивування бактерій.

Для одержання електричного струму за окиснення органічних речовин стічної води у МПЕ вносять стічну воду дріжджового заводу із рівнем органічного забруднення 5200 мг/ дм³ за норми 810 мг/дм³ згідно з Законом України "Про охорону навколишнього природного середовища" затвердженого 25.06.1991 р. та "Правилами прийняття стічних вод у комунальні та відомчі системи каналізації міст та селищ України" (КДП-204-12-Укр.218-92).

У воді визначають загальний ферум колориметричним способом (ДСТУ ISO 6332:2003. Якість води. Визначення заліза. Спектрометричний метод із використанням 1,10-фенантроліну (ISO 6332:1988, IDT), вміст сульфат-іонів турбідиметрично ($\lambda=520$ нм) після їхнього осадження барію хлоридом (Методы определения иона сульфата в водной вытяжке. ГОСТ 26426-85). Величину рН вимірюють рН-метром "рН-150 М"). Хімічне споживання кисню вимірюють за використанням KMnO_4 (Фомин Г. С. Вода. Контроль токсической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Протектор, 2000. 848 с).

Як аноліт застосовують стічну воду, розведену у 10 разів, яку вносять в анодний простір.

5 За хімічним споживанням кисню досліджуваної води перед та після застосування у МПЕ визначають, що ефективність окиснення органічних сполук води становить 69,2 %. За культивування бактерій у стічній воді густина потужності електричного струму є 302,5±0,06 мВт/м². Найвище її значення 1462,36±0,19 мВт/м² реєструють на шістдесят четверту годину культивування, що є у 1,6 разу вищим, ніж за використання натрію цитрату як модельного субстрату.

10 Отримані результати свідчать про те, що використання стічної води, збагаченої органічними речовинами, у МПЕ призводить до одержання електричного струму за участі бактерій *R. uavogovii* IMB B-7620 з одночасним зменшенням у ній вмісту феруму, сульфатів, органічних речовин (табл. 1).

Таблиця

Характеристика стічної води дріжджового заводу до і після використання у мікробному паливному елементі

Показник	До внесення бактерій	Після культивування бактерій
Загальний вміст феруму	67,0±0,05 мг/дм ³	23,0±0,01 мг/дм ³
Вміст сульфат-іонів	3334,20±0,02 мг/дм ³	1070,10±0,03 мг/дм ³
Хімічне споживання кисню	5200,0±0,03 мг/дм ³	1600,0±0,02 мг/дм ³
pH	7,0±0,1	7,5±0,1

Отже, використання *R. uavogovii* IMB B-7620 для одержання електричного струму в МПЕ дає змогу здешевити і спростити процес.

15 Вищезгадані технологічні процеси підтверджують досягнення передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Спосіб одержання електричного струму у мікробному паливному елементі, за яким в анодний простір вносять бактерії з поживним середовищем, а в катодний - католіт КМпО₄, який **відрізняється** тим, що як аноліт використовують фототрофні пурпурові несіркові бактерії *Rhodospseudomonas uavogovii* IMB B-7620, а як поживне середовище - стічну воду дріжджового заводу, збагачену органічними речовинами.

25

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601