

inż. Kamil KOZŁOWSKI, mgr inż. Andrzej LEWICKI, mgr inż. Marta CIEŚLIK*,
dr inż. Damian JANCZAK, dr inż. Wojciech CZEKAŁA, mgr inż. Anna SMURZYŃSKA,
dr hab. inż. Jacek DACH, prof. nadzw.

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Instytut Inżynierii Biosystemów,

*Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

e-mail: kamil.koz11@gmail.com

BIOLOGICZNE METODY PRODUKCJI WODORU

Streszczenie

Wykorzystanie alternatywnych źródeł energii staje się coraz powszechniejsze na całym świecie. Działanie to pozwala znacząco zmniejszyć ilość powstających gazów cieplarnianych. Za najbardziej ekologiczne paliwo alternatywne uważa się obecnie wodór. Z tego powodu w laboratoriach całego świata trwają intensywne prace dotyczące produkcji oraz magazynowania tego wysokoenergetycznego biopaliwa. Do najbardziej opłacalnych ekonomicznie metod wytwarzania wodoru zalicza się metody biologiczne. W niniejszej pracy opisany został przebieg procesu fermentacji wodorowej oraz jego najważniejsze parametry. Dodatkowo uwzględniono możliwe do zastosowania technologie dwustopniowe wykorzystujące procesy fermentacji metanowej oraz fotofermentacji. Przeprowadzone do tej pory badania wykazują, że zastosowanie technologii dwustopniowych pozwala na produkcję wodoru oraz jego bezpośrednie zużycie bez konieczności magazynowania. Dodatkowo metody biologicznego wytwarzania wodoru pozwalają na zagospodarowanie różnego rodzaju odpadów organicznych.

Słowa kluczowe: biowodór, fermentacja wodorowa, fotofermentacja, odnawialne źródła energii

Wstęp

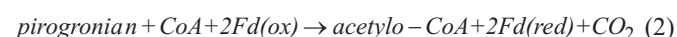
W celu ograniczenia zwiększającej się emisji gazów cieplarnianych i zużycia paliw konwencjonalnych Unia Europejska wprowadziła w 2007 roku pakiet energetyczno-klimatyczny. Wszystkie zrzeszone kraje zgodziły się spełnić zakładane w nim cele do 2020 roku. Na tej podstawie Polska zobowiązała się do zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w finalnym bilansie energii do 15%, wzrostu efektywności o 20% (o 9% do roku 2016) oraz redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery o 20% w stosunku do roku 1990. Z opublikowanego, w marcu 2014 roku, raportu Eurostat wynika, że udział OZE w finalnym zużyciu energii wyniósł w Polsce, w 2012 roku ok. 11% (tab. 1). Obecnie w Polsce 6 518,381 MW mocy zainstalowanej pochodzi z odnawialnych źródeł energii, w tym 197,993 MW z elektrowni zasilanych biogazem [15].

Mimo braku stabilnego wsparcia finansowego oraz prawnego w Polsce przewiduje się dalszy rozwój sektora alternatywnych źródeł energii, w szczególności technologii biogazowych [3] i wodorowych. Od kilku lat w pracowniach na całym świecie trwają intensywne prace dotyczące gospodarki wodorowej, możliwości jego produkcji, wykorzystania oraz magazynowania. Wodór uważany jest za jeden z najbardziej ekologicznych nośników energii. W wyniku jego spalania lub wykorzystania w ogniwie paliwowym, wytwarzana jest para wodna. Pozwala to znacząco

ograniczyć emisję gazów cieplarnianych oraz powstawanie kwaśnych deszczy. Za najbardziej opłacalne ekonomicznie sposoby wytwarzania wodoru uznaje się metody biologiczne takie jak: biofotoliza, fotosynteza bakteryjna i fermentacja ciemna [1].

Powstawanie wodoru w procesie fermentacji wodorowej

W procesie fermentacji ciemnej wykorzystywane są dobrze poznane, m.in. w fermentacji metanowej szlaki metaboliczne oraz enzym: hydrogenaza [16]. W procesie glikolizy, glukoza zostaje przekształcona do pirogronianu. W następnym etapie pirogronian utleniany jest do acetylokoenzymu A, przy jednoczesnej redukcji ferrodoksyny (Fd). W trzecim etapie następuje utlenienie ferrodoksyny przez enzym hydrogenaza w wyniku czego uzyskuje się molekularny wodór [1, 16]. Opisany proces przedstawiony został za pomocą poniższych równań [1, 3, 4]:



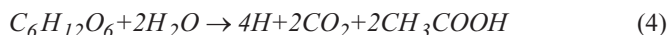
W trakcie procesu fermentacji ciemnej węglowodany, białka oraz tłuszcze przekształcone zostają do lotnych kwasów tłuszczowych [16]. Teoretycznie z jednego mola glukozy można

Tab. 1. Procentowy udział OZE w produkcji energii dla krajów Unii Europejskiej [4]

Table 1. Percentage of renewable energies in the energy production for the EU countries [4]

	2004	2007	2010	2011	2012	2020 (cel)
EU28	8,3	10,0	12,5	13,0	14,1	20,0
Dania	14,5	17,9	22,6	24,0	26,0	30,0
Niemcy	5,8	9,0	10,7	11,6	12,4	18,0
Estonia	18,4	17,2	24,7	25,0	25,2	25,0
Polska	7,0	7,0	9,3	10,4	11,0	15,0
Portugalia	19,2	21,9	24,2	24,5	24,6	31,0
Hiszpania	8,3	9,7	13,8	13,2	14,3	20,0
Francja	9,3	10,2	12,7	11,3	13,4	23,0
Szwecja	38,7	44,1	47,2	48,8	51,0	49,0
Wielka Brytania	1,2	1,8	3,3	3,8	4,2	15,0
Norwegia	58,1	60,2	61,2	64,6	64,5	67,5

uzyskać maksymalnie 4 mole wodoru, 2 mole dwutlenku węgla oraz 2 mole octanu [16], co przedstawione zostało za pomocą poniższego równania 4.



Jak podaje literatura w rzeczywistości uzyskuje się mniejsze ilości wodoru rzędu 1-2,7 mola wodoru z 1 mola glukozy. Powodem jest tworzenie się kwasu masłowego obniżającego ilość produkowanego wodoru (równanie 5).



Parametry procesu fermentacji wodorowej

Odczyn

Badania dotyczące fermentacji ciemnej dowodzą, że najbardziej optymalny odczyn dla procesu wytwarzania wodoru wynosi ok. 5,5, przy zastosowaniu substratu, którym jest glukoza. Przy innych wartościach produkcja wodoru z mola glukozy jest znacznie mniejsza (tabela 2) [5]. Obniżone pH skutecznie ogranicza proces metanogenezy przy jednoczesnym zwiększeniu produkcji wodoru.

Tab. 2. Zależność wydajności produkcji wodoru od pH prowadzonego procesu [5]

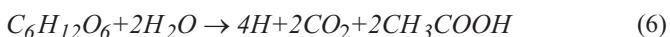
Tab. 2. Dependence of the hydrogen production efficiency on the pH of the proces [5]

Mikroorganizmy	pH	Wydajność wodoru [mol H ₂ /mol glukozy]
Kultura mieszana	5,5	2,1±0,1
Kultura mieszana	5,7	1,7
Kultura mieszana	nieokreślony	0,7
E. aerogenes	5,5-6,0	1
E. cloacae	5,0-6,0	2,2
C. butyricum	6,7	1,4-2,3

W przypadku fermentacji wodorowej, odczyn reakcji może warunkować dominujący rodzaj fermentacji. W pH 5-6 mamy do czynienia z typem fermentacji octowym/maślanowym, natomiast w pH 4,5 octowym/entanolowym [9].

Mikroorganizmy

Węglowodany, białka oraz tłuszcze przekształcane są do lotnych kwasów tłuszczowych podczas reakcji hydrolizy i fermentacji (równania 6 i 7) [2, 8].



Ze względu na wspólne etapy dla produkcji wodoru oraz metanu, wydajny proces wytwarzania wodoru wymaga hamowania procesów octanogenezy oraz metanogenezy [1]. Jednym ze sposobów ograniczania tych procesów jest poddanie hodowli działaniu wysokiej temperatury (od 80 do 104°C) przez czas od kilkunastu minut do dwóch godzin (15-120 min.) [7, 13, 14]. W takiej temperaturze bakterie metanogenne nie wytwarzają zarodników w odróżnieniu od bakterii wytwarzających wodór.

Skutecznym ograniczeniem procesu metanogenezy i zwiększeniem produkcji wodoru, jest także stosowanie krótkiego hydraulicznego czasu retencji (HRT) lub traktowanie podłoża kwasem.

Produkcja wodoru w wyniku fermentacji ciemnej zależy między innymi od typu substratu, jego stężenia w reaktorze oraz zastosowanej zaszczepki z mikroorganizmami. Z badań

laboratoryjnych wynika, że najbardziej korzystne dla procesu fermentacji jest wykorzystywanie mieszaniny kultur mikroorganizmów uzyskanej z naturalnych źródeł (np. kompost, fermentacja beztlenowa). Dzięki temu możliwe jest wydzielanie wodoru z substratów niesterylnych [6].

Ciśnienie cząsteczkowe gazu

Niskie ciśnienie cząsteczkowe wodoru w reaktorze sprzyja jego produkcji. W tym celu ważne jest, aby utrzymać je na odpowiednio niskim poziomie [13]. Optymalne ciśnienie cząsteczkowe wodoru w hodowli uzależnione jest od temperatury [10,16], co przedstawione zostało w tab. 3.

Tab. 3. Optymalne ciśnienie cząsteczkowe wodoru w zależności od temperatury prowadzenia procesu ciągłego [10]

Tab. 3. Optimal pressure of the hydrogen molecules according to the temperature in the continuous proces [10]

Ciśnienie cząsteczkowe wodoru w reaktorze [kPa]	Temperatura [°C]
< 50	60
< 20	70
< 2	98

Obniżania stężeń gazów fermentacyjnych rozpuszczonych w reaktorze, gdzie produkowany jest wodór, najczęściej dokonuje się przez przedmuchiwanie całej objętości gazem obojętnym. Do tego celu powszechnie stosuje się azot lub argon, a także ditlenek węgla i metan [7,13]. Przepuszczenie gazem obojętnym pozwala zwiększyć wydajność generowanego wodoru o 68% [12, 16].

Substraty do produkcji wodoru

Substrat stosowany w biogazowni powinien cechować się wysoką wydajnością oraz stabilną produkcją biogazu. Instalacja biogazowa musi pracować w sposób ciągły, w związku z tym substrat musi być dostępny przez cały rok i charakteryzować się łatwością przechowywania. Ponadto pulpa pofermentacyjna powinna być możliwa do stosowania jako nawóz organiczny zgodnie z obowiązującym prawem.

W przypadku fermentacji metanowej jak i fermentacji wodorowej jako substrat można zastosować odpady organiczne, na przykład [13]:

- odpady przemysłu rolno-spożywczego,
- odpady z przemysłu mleczarskiego,
- odpady przemysłu tłuszczowego,
- odpady z rolnictwa (np. gnojowica, obornik),
- odpady z produkcji biopaliw płynnych,
- odpady przemysłu papierniczego,
- odpady z sektora komunalnego (np. odpady komunalne, osady ściekowe).

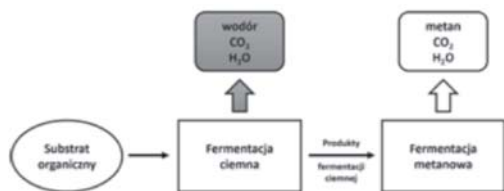
Technologie dwustopniowych fermentacji wodorowych

Technologia dwustopniowej fermentacji wodorowo-metanowej

W przypadku wytwarzania biopaliw gazowych z odpadów organicznych, prowadzi się badania nad wykorzystaniem procesu dwustopniowego. Pierwszy stopień stanowi produkcja wodoru w wyniku fermentacji ciemnej. Produkty pierwszego etapu (z wyłączeniem wodoru) stanowią zaś substrat do fermentacji metanowej, będącej drugim stopniem procesu [17]. Rozwiązanie to pozwala między innymi na wykorzystanie wyprodukowanego w pierwszym etapie wodoru do zwiększenia ilości produkowanego metanu poprzez redukcję CO₂:



Schemat technologii dwustopniowej łączącej fermentację wodorową oraz metanową przedstawiony został na rys. 1.



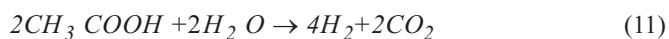
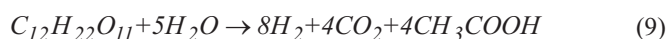
Źródło: opracowanie własne / Source: own work

Rys. 1. Schemat technologii dwustopniowej fermentacji wodorowo-metanowej

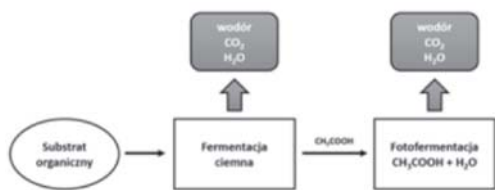
Fig. 1. Scheme of two-step technology of hydrogen-methane fermentation

Technologia fermentacji ciemnej oraz fotofermentacji wodorowej

Innym przykładem dwustopniowego procesu wytwarzania wodoru może być wykorzystanie fermentacji ciemnej oraz fotofermentacji. W pierwszym etapie wodór wytwarzany jest przez bakterie termofilne z cukrów. W drugim etapie (stopniu) bakterie fototroficzne wykorzystują kwas octowy do dalszej konwersji wodoru i dwutlenku węgla [11]. Poniżej przedstawione zostały reakcje zachodzące w procesie fermentacji dwustopniowej wykorzystującej fermentację ciemną sacharozy i glukozy oraz fotofermentację kwasu octowego.



Fotofermentacja jest procesem zależnym od dostępności światła, dlatego nie może być prowadzona w sposób ciągły. Poniżej przedstawiony został uproszczony schemat technologiczny dwustopniowej fermentacji wodorowej (rys. 2).



Źródło: opracowanie własne / Source: own work

Rys. 2. Schemat dwustopniowej fermentacji wodorowej wykorzystującej fermentację ciemną oraz fotofermentację

Fig. 2. Scheme of two-stage hydrogen fermentation using dark fermentation and photofermentation

Podsumowanie

Zastosowanie wodoru jako alternatywnego i wysokoenergetycznego nośnika energii staje się coraz powszechniejsze. Wynika to przede wszystkim z braku emisji zanieczyszczeń do środowiska

w wyniku jego spalania lub wykorzystania w ogniwoch paliwowych. Największy problem stanowi jednak magazynowanie wytworzonego wodoru. Dlatego na znaczeniu zyskują technologie biologiczne dwustopniowe pozwalające na bezpośrednie wykorzystanie wyprodukowanego gazu. Dodatkowo zastosowanie metod biologicznych pozwala na prawidłowe zagospodarowanie odpadów organicznych zmniejszając zagrożenia wynikające z ich nieprawidłowego składowania.

Bibliografia

- [1] Adams M.W.W., Stiefel E.I.: Biological hydrogen production: not so elementary. *Science*, 1998, 282, 1842-1843. DOI: 10.1126/science.282.5395.1842.
- [2] Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H., Wrenn B.A., Domiguez-Espinoza R.: *Production of energy and biochemical from industrial and agricultural wastewater*. Trends in Biotechnol, 2004, 22(9), 477-485.
- [3] Czekala W., Kozłowski K., Dach J., Boniecki P., Lewicki A., Janczak D., Józwiakowski K., Piechota T.: Energy Conversion from Biomass to Hydrogen and Methane. 4th International Conference on Materials Engineering for Advanced Technologies (ICMEAT 2015), Destech Publicati Inc., 2015, 654-657, 978-1-60595-242-0.
- [4] Eurostat: *Energy from renewable sources*. (http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics) dostęp 15.06.2015 r., 2014.
- [5] Fang H.H.P., Liu H.: *Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture*. Bioresource Technology, 2002, 82, 87-93.
- [6] Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Hussy I.: *Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization*. Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27, 1339-1347.
- [7] Kraemer J.T., Bagley D.M.: *Improving the yield from fermentative hydrogen production*. Biotechnol. Lett., 2007, 29, 685-695.
- [8] Lay J.J., Fan K.S., Chang J., Ku Ch. H.: *Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge*. Int. J. Hydrogen Energy, 2003, 28, 1361-1367.
- [9] Lee H.S., Vermaas W.F.J., Rittmann B.E.: *Biological hydrogen production: prospects and challenges*. Trends in Biotechnology, 2010, 28(5), 262-271.
- [10] Levin D.B., Pitt L., Love M.: *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29, 173-185.
- [11] Markowski M., Urbaniec K., Grabarczyk R.: *Zapotrzebowanie energii do produkcji wodoru metodą fermentacyjną z biomasy*. Inż. Ap. Chem., 2010, 49(2), 79-80.
- [12] Mizuno O., Dinsdale R., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Noike T.: *Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging*. Bioresource Technology, 2000, 73, 59-65.
- [13] Nath K., Das D.: *Hydrogen from biomass*. Current Science, 2003, 85, 265-271.
- [14] Sikora A.: *Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje*. Post. Mikrobiol., 2008, 47, 465-482.
- [15] Urząd Regulacji Energetyki: *Potencjał krajowy w liczbach: moc zainstalowana OZE (MW) stan na 30.09.2015 r.*, 2015.
- [16] Walińska M., Łaniecki M.: *Biologiczne metody otrzymywania wodoru*. Na pograniczu biologii i chemii, 2005, 12, 477-497.
- [17] Zamojska-Jaroszewicz A., Szweczyk K.W.: *Wytwarzanie wodoru i metanu z odpadów z produkcji biopaliw*, Nauka Przyroda Technologie, 2011, 5(4).

BIOLOGICAL METHODS OF HYDROGEN PRODUCTION

Summary

Using alternative energy sources is becoming more and more common throughout the world. This activity can significantly reduce the amount of emitted greenhouse gases. Hydrogen is the most friendly environmental alternative fuel nowadays. For this reason, in laboratories all around the world there are being carried out experiments related to production and storage of this high-energy biofuel. The most profitable methods of hydrogen production include biological methods. In this paper, there will be described the process of hydrogen fermentation and its most important parameters. Additionally, there are considered usable technologies by using two-stage anaerobic digestion processes and photofermentation. The studies carried out have shown, so far, that the use of two-stage technology allows to product hydrogen and use it instantly without the need of any storage method. In addition, biological hydrogen production methods help to manage different kinds of non-desirable organic waste.

Key words: biohydrogen, hydrogen fermentation, photofermentation, renewable energy sources