УДК 66.098:546.11

Н.Б.Голуб, канд.хім.наук (Національний технічний університет України "КПІ", Київ)

Технологічна схема процесу одержання біоводню за використання сільськогосподарських відходів

Запропоновано технологічну схему одержання водню, у якій анаеробний ферментативний процес поділено на дві стадії: руйнування лігніно-целюлозних волокон (pH – 5-6) та продукування водню (pH – 7-8). Для покращення доступу мікроорганізмів до поживних речовин відходи зернових культур перед стадією ферментації обробляють парою з домішкою сульфатної кислоти. Соду, що утворюється при очищенні водню від CO_2, використовують для підвищення значення pH до параметрів другого біореактора.

Предложена технологическая схема получения водорода, в которой анаэробный ферментативный процесс разделен на две стадии: деструкцию лигнино-целлюлозных волокон (pH – 5-6) и образование водорода (pH – 7-8). Для улучшения доступности питательных веществ отходы зерновых культур перед стадией ферментации обрабатывают паром с примесью серной кислоты. Соду, которая образуется при очистке водорода от CO_2, используют для повышения значения pH до параметров второго биореактора.

Підвищення цін на природні енергетичні носії та проблема зміни клімату внаслідок їх використання підвищує увагу спільноти до відновлюваної енергетики. За прогнозами фахівців [1] енергоносієм майбутнього стане водень за рахунок таких переваг: екологічна безпека використання H_2, оскільки продуктом його згоряння є чиста вода; висока теплота згоряння; можливість суміщення з іншими видами палива; необмежені запаси сировини. Сировиною для його одержання може бути природна вода, стічні води підприємств, тверді відходи сільськогосподарської, харчової, деревообробної та паперової промисловості тощо. Використання відходів для одержання водню дає змогу вирішити одночасно дві проблеми: сировинної бази (відходи є відновлюваною економічно вигідною сировиною) та екології (утилізація органічних відходів зменшує антропогенне навантаження на довкілля).

Водень стає екологічно чистим енергоносієм за умови використання таких процесів для його одержання, які не завдають шкоди оточуючому середовищу. На даний час основними методами одержання водню є парова конверсія метану (50% світового виробництва), газифікація вугілля (20%), електроліз води (4%) та процеси нафтопереробки (26%). Усі технології, окрім електролізу води, потребують викопних енергоносіїв, і процес одержання водню супроводжується значними викидами CO_2 [2]. Кількість електроенергії, що необхідна для електролізу води (при ККД установки 60-75% енерговитрати становлять 4-5 кВт·год/м^3 H_2), перевищує енергію, яку одержують при спалюванні водню (3 кВт·год/м^3 H_2) [3]. Тому розробка енергетично та екологічно вигідних технологій одержання водню є актуальною проблемою сьогодення.

Одним зі способів, що задовольняє таким вимогам, є біотехнологічне виробництво водню. Застосування таких технологій має ряд переваг: незначні енерговитрати; можливість створення установок із невеликою потужністю; децентралізація енергосистем; використання відновлюваної сировини; утилізація органічних відходів; незалежність від викопних видів енергоносіїв.

Хімічний склад відходів сільськогосподарського виробництва залежить від виду рослин, клімату, способів збирання, зберігання та інших чинників. У середньому в соломі зернових культур міститься: лігніну – 11-30%, целюлози – 20-40%, геміцелюлози – 10-40%, білків – 2-6%, жирів – 1-2% та мінеральні речовини [4]. Лігніноцелюлозна структура сільськогосподарських відходів ускладнює доступ мікроорганізмів до поживних речовин, і відповідно переведення полімерних волокон у розчинні речовини є стадією, що

© Н.Б.Голуб, 2013

обмежує швидкість процесу. Деструкція целюлози може відбуватись як в аеробних, так і в анаеробних умовах. Біологічний гідроліз целюлози здійснюється целюлолітичними мікроорганізмами та каталізується комплексом целюлазних екзогенних ферментів, які містяться в целюлосомах і знаходяться на поверхні клітини, тобто розклад целюлози відбувається тільки при щільному контакті з волокном [5].

В результаті мікробіологічного розкладу целюлозовмісної нерозчинної сировини утворюються низькомолекулярні розчинні сполуки, які в аеробному та анаеробному процесах перетворюються на органічні кислоти (оцтова, молочна та ін.), амінокислоти, спирти і вуглекислий газ. В анаеробному процесі одночасно відбувається утворення водню.

До мікроорганізмів, які здатні забезпечувати бродіння крохмалю, целюлози, целобіози, пектину, спиртів, органічних кислот, пуринів та піримідинів, білків тощо, відносяться такі роди як *Clostridium, Desulfovibrio, Bacteroides, Eubacterium, Fusobacterium, Methanobrevibacter, Methanococcus, Pseudomonas* та ін. Представники родів *Veillonella, Megasphaera, Peptococcus* за певних умов здатні виділяти водень за використання білків, пептидів та амінокислот. Кожен із цих видів має власні специфічні шляхи обміну речовин. Виходячи з того, що відходи – це сукупність сполук, необхідно використовувати угруповання мікроорганізмів не тільки для їх утилізації, а й для збільшення виходу водню [6–9]. Найдовший час ферментації – при використанні целюлозовмісних відходів, більш короткий час – при використанні жирів і білків, найкоротший – для цукрів.

Мета роботи: розробка технологічної схеми процесу одержання водню за використання сільськогосподарських відходів.

Підготовка посівного матеріалу. Виходячи з того, що за використання лігніно-целюлозної сировини процес утворення водню лімітується стадією розкладу целюлози, пропонується розділити стадії розкладу целюлози і продукування біоводню. Використання відходів також не потребує стерильних умов для проведення процесу ферментації та вирощування посівного матеріалу.

При процесі анаеробної деструкції органічних сполук, у тому числі й целюлози, відбувається міжвидове перенесення водню в асоціації мікроорганізмів. За використання відходів в анаеробних умовах найчастіше відбувається трансформація процесу одержання водню в метаногенез або в інший тип бродіння. Застосовують різні способи селективного пригнічення росту метаногенних бактерій, які базуються на їх фізіологічних особливостях: нездатність до утворення спор, токсична дія кисню, більш вузький діапазон pH, наявність у середовищі специфічних інгібіторів (2-брометансульфонова кислота, йодопропан і ацетилен) [10–13]. У роботі [14] було показано, що оптимальну суміш воденьпродукуючих мікроорганізмів для деструкції целюлози можна одержати за використання вихідного посівного матеріалу, що взятий у проточних водоймах на глибині 1 м під шаром мулу 0,2 м. У цьому випадку в суміші мікроорганізмів відсутні сульфатредукуючі мікроорганізми, що є споживачами водню.

Для знешкодження метаногенних мікроорганізмів посівний матеріал попередньо обробляється парою протягом 30 хвилин. Вихідну суміш мікроорганізмів поміщають в інокулятор Для адаптації мікроорганізмів до поживного середовища вихідний посівний матеріал вирощують на відходах соломи ячменю в анаеробних умовах при температурі 35±5°С, при перемішуванні 150-200 об./хв, pH – 7,5-8. Для повного знешкодження метаногенних мікроорганізмів у інокуляторі на початку процесу залишають повітря, оскільки метаногенні мікроорганізми чутливі до наявності кисню у кількості 0,03%. Селекція мікроорганізмів відбувається протягом 5 діб.

Для вирощування мікроорганізмів-деструкторів целюлози посівний матеріал, який взято з компосту, вноситься до другого інокулятора. Вирощування угруповання мікроорганізмів відбувається в анаеробних умовах (з початковим залишком повітря) при температурі 35±5°С, при перемішуванні 150-200 об./хв, pH – 5-6. Підвищення кислотності середовища приводить як до прискорення руйнування лігніно-целюлозної структури, так і до загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів.

Розділення процесів деструкції целюлози та утворення водню дозволяє прискорити процес, що приводить до зменшення енергетичних витрат, та збільшити вихід водню за рахунок знешкодження мікроорганізмів-споживачів водню.

Підготовка сировини. Попередня підготовка сировини націлена на покращення споживання субстрату і включає руйнування целюлозних волокон для вивільнення лігніну та геміцелюлози, зменшення кристалічності целюлози та збільшення площі поверхні матеріалу. Процедура попередньої підготовки повинна бути економічно вигідною і попереджувати утворення продуктів, що інгібують гідроліз та ферментацію. Хімічні методи (озоноліз, кислотний гідроліз, лужний гідроліз, окиснювальна делігніфікація, екстракція розчинниками) є ефективними, але потребують витрат енергії та реагентів, які можуть спричинити вторинне забруднення та впливати на процеси ферментації.

Руйнування лігніно-целюлозної структури та інтенсифікація процесу одержання водню досягається за рахунок подрібнення до розмірів 1-3 мм та обробки парою з домішкою сульфатної кислоти (3 мл концентрованої кислоти на 1 л води) протягом години [15]. Подрібнення сировини збільшує площу адсорбції мікроорганізмів на поверхні целюлози, термічна обробка збільшує кількість пор і відповідно екстракцію розчинних поживних речовин у середовище. Застосування термічної обробки сприяє як руйнуванню волокон лігніноцелюлози, так і загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів, що підвищує вихід водню.

Ферментація відходів. У технологічній схемі, що пропонується, процес ферментації поділений на 2 стадії. У першому біореакторі відбувається процес розкладу високополімерних сполук на низькополімерні та утворення з них низькомолекулярних речовин. За рахунок утворення органічних кислот pH середовища знижується, що приводить до інгібування продукування водню і загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів, але при цьому збільшується швидкість руйнування целюлозовмісних відходів. pH також впливає на тип органічних кислот, що продукуються. Більше масляної кислоти продукується при pH 4,0-6,0. Концентрація ацетату і бутирату майже рівна при pH 6,5-7,0 [16]. При значеннях pH нижче за 4,5 ферментація переходить на синтез розчинників (наприклад, етанол) [17]. Максимальна швидкість руйнування целюлозовмісних відходів відбувається при значенні pH 5-6. Процес проводиться в анаеробних мезофільних умовах (35±5°C) та при постійному перемішуванні (150-200 об./хв). Тривалість процесу – 5 діб. Для прискорення процесу деструкції целюлози до середовища можна додавати комплекс целюлазних ферментів із розрахунку 1 кг на тонну.

У другому біореакторі відбувається продукування водню. Одночасно з утворенням водню відбувається подальше руйнування целюлозовмісних відходів. Ферментативні шляхи чутливі до значення pH середовища та залежні від кінцевих продуктів. Оптимальне значення pH знаходиться в області 7-8. Закиснення середовища призводить до інгібування ферменту гідрогенази і відповідно до зниження продукування водню; також пригнічується ріст та розмноження бактерій-продуцентів водню. Залуговування середовища також призводить до зниження виходу водню, оскільки відбувається патогенне гниття сировини.

Оскільки значення pH другого реактора відрізняється від значення pH першого, перед надходженням сировини у другий реактор у спеціальній ємності проводиться нейтралізація кислоти содою або лугом. Розчин соди одержують при очищенні водню від CO_2, пропускаючи газ через розчин лугу.

Парціальний тиск водню (pH_2) – важливий чинник процесу синтезу водню, оскільки ферментна система мікроорганізмів чутлива до концентрації H_2 та інгібується кінцевими продуктами. При збільшенні концентрації водню в реакторі синтез водню зменшується і метаболічні шляхи зміщуються в напрямку синтезу більш відновлених субстратів, таких як лактат, етанол, ацетон, бутанол або аланін. При низькому парціальному тиску водню потік електронів, що утворюються в процесі гліколізу, направлений на відновлення протонів з утворенням H_2.

Для збільшення виходу водню метаболізм бактерій потрібно змістити із процесів синтезу алкоголів (етанол, бутанол), кислот (лактат) та летких жирних кислот на водень. Для цього застосовують відведення утвореного газу з метою зменшення парціального тиску водню в системі. Пропонуються методи зменшення парціального ти-

ску водню: барботування азотом (N_2) або аргоном (Ar) та створення вакууму в основному об'ємі біореактора [18]. Застосування таких методів збільшує енергетичні витрати та ускладнює процес очищення кінцевого продукту.

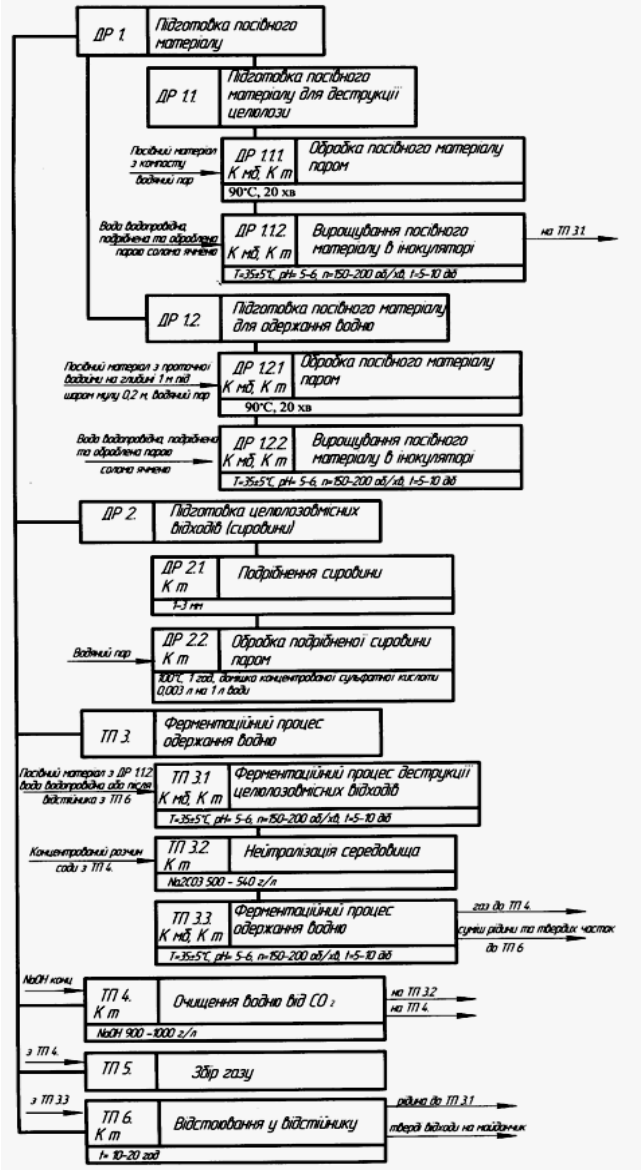

Рис. 1. Загальна технологічна схема періодичного процесу одержання водню за використання сільськогосподарських відходів.

У випадку перевантаження системи органічною речовиною відбувається збільшення парціального тиску водню, і процес зміщується в сторону утворення таких продуктів ферментації, як пропіонова та інші жирні кислоти з довгим ланцюгом і лактату або етанолу з піровиноградної кислоти. Тому концентрація органічної речовини у зоні реактора не повинна перевищувати 60 г/л (в розрахунку на глюкозу). Значна концентрація водню може привести до реакції: $2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$, що призводить до закиснення середовища та зменшення виходу водню.

Застосування іммобілізованих мікроорганізмів підвищує вихід водню за рахунок збільшення їх концентрації та концентрації поживних речовин, але використання твердих відходів ускладнює масообмінні процеси в реакторі, оскільки застосування газу для здійснення перемішування призводить до зменшення концентрації кінцевого продукту, що здорожує процес його очищення.

Процес ферментації відбувається в анаеробних умовах у мезофільному режимі (35±5°С), при постійному перемішуванні (150-200 об./хв), pH – 7-8, тривалість процесу – 5 діб. Використання термофільних бактерій (55-60°С) скорочує час процесу, оскільки вони швидше ростуть, але збільшує енерговитрати.

Для очищення водню від домішок (CO_2, H_2S) газ, який відводиться із зони реактора, пропускається через розчин лугу. Концентрований розчин соди направляється на нейтралізацію pH середовища після першого ферментера. Газ із концентрацією водню 95-99% надходить до газозбірника.

Застосування двостадійного процесу ферментації дозволяє збільшити відсоток органічної речовини, що перетворюється, і відповідно підвищити концентрацію водню в газовій суміші другого реактора та вихід водню.

У ферментерах залишається 15% інокулята від об'єму для здійснення наступного процесу ферментації. Суміш із другого реактора насосами подається у відстійник, де відбувається відокремлення залишків твердої фази. Час відстоювання – 10-20 годин. Після видалення твердого залишку рідина може використовуватись як рідке добриво або повертатися до першого реактора. При неодноразовій конвертації води можливе її насичення метаболітами, які є інгібіторами процесів деструкції речовин та утворення водню або переведення метаболічних процесів на інші продукти утворення. За таких умов відстояна вода збирається у збірнику та вивозиться на поля як рідке добриво, оскільки збагачена амонійним азотом та фосфатами. Тверда фаза використовується як високоякісне добриво.

На рис. 1 наведено загальну технологічну схему періодичного процесу одержання водню за використання сільськогосподарських відходів.

Висновки. 1. Запропонована технологічна схема дозволяє здійснювати утилізацію відходів сільськогосподарської сировини з одночасним продукуванням водню.

2. Застосування двостадійного процесу ферментації дозволяє зменшити тривалість процесу, збільшити відсоток органічної речовини, що перетворюється, підвищити концентрацію водню в газовій суміші другого реактора, підвищити вихід водню.

3. Застосування двох реакторів дозволяє частково знешкоджувати CO_2, що виділяється у процесі ферментації. CO_2 іде на утворення соди, яка використовується в процесі нейтралізації кислотного середовища після першого реактора.

4. Біоводень, одержаний у такий спосіб, має чистоту 95-99%.

1. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.* Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. ж. – 2006. – T.L. – С. 1–13.

2. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Водородная энергетика и екология. – К.: Наукова думка, 2002. – 335 с.

3. *Zittel W., Wurster R.* Hydrogen in the Energy Sector Hydrogen // Int. J Hydrogen Energy**.** – 2006. – V. 8. – P. 322–337.

4. http://ru.wikipedia.org/wiki/Солома

5. *Sewalt V.J., Glasser W.G., Beauchemin K.A.* Lignin impact on fiber degradation, reversal of inhibition of enzymatic hydrolysis by chemical modification of lignin and by additives // J. Agric. Food Chem. – 1997. – V. 45. – № 5. – P. 1823–1828.

6. *Ganesh D. Saratale, Shing-Der Chen, Yung-Chung Lo, Rijuta G. Saratale, Jo-Shu Chang* Outlook of biohydrogen production from lignocellulosic feedstock using dark fermentation – a rewiew // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2008. – Vol. 67. – PP. 962–979.

7. *Lay J.J., Fan K.-S., Chang J., Ku C.-H* Biological generation of hydrogen // Int.J.Hydrogen Energy. – 2003. – V.28. – N.3. – P. 1361–1367.

8. *Kumar A., Jain S.R., Joshi A.P., Kalia V.C.* Increased hydrogen production by immobilized microorganisms // J. Microbiol. And Biotechnol. – 1995. – V.11. – No1. – P. 156–160.

9. *Wu S.-Y., Hung C.-H., Lin C.-N., Chen.H.-W., Lee A.-S., Chang J.-S.* Fermentative hydrogen production and bacterial community structure in high-rate anaerobic bioreactors containing silicone-immobilized and self-flocculated sludg // Biothecnol. Bioeng. – 2006. – V. 93. – No.5. – P. 934–946.

10. *Kim I.S., Hwang M.H., Jang N.J., Hyun S.H., Lee S.T.* Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process // Int.J. Hydrogen Energy. – 2004. – V.29. – No.11. – P. 1133–1140.

11. *Khanal S.K, Li L., Sung.* Biological hydrogen production effects of pH and intermediate products // Int.J.Hydrogen Energy. – 2004. – V.29. – No.11. – P. 1123–1131.

12. *Цыганков А.А.* Получение водорода биологическим путем // Рос. хим. ж. – 2006. – Т.1. – №6. – С. 26–33.

13. *Kataoka N., Miya A., Kiriyama K.* Study on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen-producing anaerobic bacteria // Wat.Sci.Technol. – 1997. – V.36. – No.1. – P. 156–161.

14. *Голуб Н.Б., Жураховська Д.І.* Культивування мікроорганізмів для одержання біоводню при анаеробному розкладі целюлози // Відновлювана енергетика. – 2012. – №2. – С. 81–87 .

15. *Голуб Н.Б., Жураховська Д.І., Чумак В.Л.* Вплив якісного складу сировини на продукування водню мікроорганізмами // Вісник НАУ. – 2013. – С. 12–16.

16. *Fang HHP Liu H.* Effect of pH on hydrogen production from glucose by mixed culture // Bioresour Technol. – 2002. – 82:87–93.

17. *Nguyen T.A., Han S.J., Kim J.P., Kim M.S., Sim S.J.* Hydrogen production of the hyperthermophilic eubacterium, *Thermotoga neapolitana* under N_2 sparging condition // Bioresour. Technol. – 2010. – V.101. – № 1. – P. 38–41.

18. *Rozendal R.A.* Process for producing hydrogen / Bulsman C.// Patent WO200500598t, 2005.