

Квартенко О. М., д.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, o.m.kvartenko@nuwm.edu.ua)

СУЧАСНІ БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ (ОГЛЯД)

Проаналізовано сучасні технології та обладнання для отримання водню. Надано порівняльні характеристики складу газу, який утворюється при спалюванні метану і водню. Підкреслено, що водень є єдиним паливом, яке не забруднює навколишнє середовище, і може бути використаний як один із можливих напрямів подолання світової енергетичної кризи. Розглянуто біотехнології отримання водню з різноманітних відходів виробництва, зокрема відходів целюлози з використанням технології двостадійної ферментації в анаеробних реакторах. Наведено приклади одержання водню в процесі фотосинтезу зелених водоростей, ціанобактерій, пурпурних водоростей у промислових фотобіореакторах закритого та відкритого типів. Наведено опис технологій з використанням біоелектрохімічних систем та фотоелектрохімічних мікробних паливних елементів. Надані їх основні технологічні характеристики, переваги та недоліки.

Ключові слова: біоводень; фотобіореактори; біоелектрохімічні системи; фотоелектрохімічні мікробні паливні елементи.

Вступ. Розвиток сучасного техногенного суспільства напряму пов'язаний з інтенсивним використанням та виснаженням викопних невідновлювальних джерел енергії (нафти, газу, вугілля), які характеризуються високою енергетичною ємністю, відносно простотою та дешевизною видобутку, а також спричиняють забруднення навколишнього середовища діоксидом вуглецю.

Техногенна складова призвела до утворення великої кількості багатих енергією виробничих та побутових відходів, які потребують переробки та утилізації. Так, відома технологія отримання біогазу з органічної сировини в результаті процесу біометаногенезу, який супроводжується виділенням метану (табл. 1). Іншим напрямом

вирішення проблеми нестачі енергоресурсів є воднева енергетика. На сьогодні основними методами одержання водню в світі є парова конверсія метану (50%), газифікація вугілля (20%), процеси нафтопереробки (26%) та електроліз води (4%) [1]. Перші три технології потребують тих самих викопних енергоносіїв. Енерговитрати при електролізі води становлять 4–5 кВт·год/м³ Н₂, що перевищує енергію, яку одержують при спалюванні водню (3 кВт·год/м³ Н₂) [2].

Порівнюючи склади вихідних газів, які утворюються при спалюванні метану і водню (табл. 1), видно, що водень є єдиним паливом, яке не забруднює навколишнє середовище парниковими газами.

Таблиця 1
Склад відхідного газу при спалюванні метану і водню [3]

Форма	Спалюваний газ		Склад відхідного газу, м ³			
	Об'єм, м ³	Теплота згоряння кДж/м ³ кВт·год/м ³	Витрати повітря на спалювання газу, м ³	CO ₂	H ₂ O	N ₂
CH ₄	1	38815 10,78	9,52	1	2	7,5
H ₂	1	12770 3,54	2,36	0	1	1,8

Тому розробка енергетично та екологічно вигідних технологій одержання водню є актуальною проблемою сьогодення.

Метою роботи є аналітичний огляд сучасних біотехнологій для отримання водню.

Виклад основної частини. В умовах сьогодення значна увага приділяється розробці екологічно чистих біотехнологій отримання водню з різноманітних відходів [4–10]. Сировиною для його одержання можуть бути природні та стічні води, тверді відходи від харчової, деревообробної паперової та сільськогосподарської промисловості [1; 11; 12]. 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 процесі розкладання білків та амінокислот, в анаеробних умовах, бактерії родів *Veillonella*, *Megasphaera*, *Peptococcus* здатні до продукування водню [1].

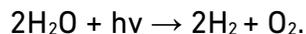
В роботі [1] наведено результати досліджень щодо отримання біоводню за розробленою технологією двостадійної ферментації в



анаеробних реакторах. На першій стадії відбувався процес деструкції високополімерних сполук до низькополімерних з подальшим утворенням низькомолекулярних речовин. Максимальна швидкість руйнування відходів, які містили целюлозу, спостерігалася в анаеробному слабкокислому середовищі (рН 5–6) при мезофільних умовах ($35 \pm 5^\circ \text{C}$) та постійному перемішуванні (150–200 об./хв). Тривалість процесу становила 5 діб. В реакторах 2-го ступеня, при нейтральних величинах рН 7–8, відбувався процес продукування водню та подальшого руйнування целюлозовмісних відходів. Для корегування величини рН, після реактора 1-го ступеня, проводилася нейтралізація його кислого субстрату содою або лугом. Необхідно також відзначити складність підтримання оптимальних умов проходження технологічного процесу у виробничих умовах – температури, рН, парціального тиску водню (p_{H_2}), керування напрямом розвитку метаболізму бактерій.

До методів, які використовують особливості метаболічних процесів, можна віднести також біофотоліз води з використанням водоростей або ціанобактерій; отримання водню в процесі фотосинтезу; отримання водню у мікробних паливних елементах [11].

Отримання водню можливе в процесі фотосинтезу зелених водоростей, ціанобактерій та пурпурних бактерій. Джерелом карбону для мікроорганізмів виступають органічні кислоти: оцтова, бутилова, малюнова. В загальному вигляді процес утворення водню при фотосинтезі описується рівнянням:



Утворення водню у зелених водоростей каталізується гідрогеназою згідно з рівнянням:



Слід також відзначити, що в аеробних умовах відбувається інактивація гідрогенази, що приводить до блокування експресії гену, який відповідає за її синтез. Таким чином, для отримання водню в процесі фотосинтезу, необхідно створити безкисневі умови, що ускладнюється самим процесом фотосинтезу:

світло



Максимальний ККД утворення водню складає 33%, що перевищує аналогічний показник для процесу електролізу води (20%), але значно поступається показникові при конверсії в метан (до 85%).

Фотобіореактори (ФБР) призначені для вирощування фотосинтезуючих мікроорганізмів, які виділяють водень. За своєю конструкцією вони поділяються:

- відкриті (канали, ставки й озера);
- закриті (пластинчасті, трубчасті).

Відкриті споруди (рис. 1), в основному, використовуються для нарощування біомаси, але в них не забезпечуються необхідні для продукування водню анаеробні умови. Крім того, регулювання таких параметрів, як температура, рН, кількість поживних речовин, здійснюється доволі важко. Однак, за даними [14], відкриті споруди площею 200 тис. га у Нью-Мехіко мають високу ефективність в захопленні CO_2 . Врожайність в них становить більше 50 г водоростей з 1 м^2 на добу. Споруди можуть продукувати паливо, достатнє для річного споживання 5% автомобілів США [14; 15]. На рис. 2 наведено ФБР періодичної дії, які є водоймищем закритого типу. У закритих спорудах забезпечуються оптимальні параметри процесу для ефективного продукування біомаси та збільшення кількості утвореного біоводню.



Рис. 1. Відкритий ставок для промислового вирощування водоростей [14]



Рис. 2. Промисловий ФБР періодичної дії (США) [14]

В табл. 2 наведено швидкості виділення водню різними видами водоростей та бактерій (рис. 3).

Швидкість виділення водню водоростями та бактеріями [16]

Мікроорганізм	Швидкість виділення водню, мл H_2 /г сухої клітинної біомаси за годину
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	до 5,5
<i>Anabaena variabilis</i>	до 20
<i>Enterobacter aerogenes</i>	до 400
<i>Rubrivivax gelatinosus</i>	до 700



Chlamydomonas reinhardtii



Rubrivivax gelatinosus



Anabaena variabilis



Enterobacter aerogenes

Рис. 3. Мікрофото бактерій здатних до виділення водню

Для досягнення стабільного продукування біоводню фотобіореактори виконують у вигляді герметичної споруди з прозорим корпусом великої площі (рис. 3–4). Виготовляють з інертного матеріалу, який легко очищувати й дезінфікувати [14].



Рис. 3. Пілотний промисловий ФБР колбового типу періодичної дії (Аризона, США) [14]



Рис. 4. Зовнішній вигляд промислового ФБР PBR 25 G [14]

При проектуванні промислового фотоавтотрофного культиватора за умов сонячного освітлення до уваги беруть інтенсивність сонячної радіації на початку і наприкінці світлового дня. Тому наявність у ФБР вертикально розташованої поверхні (рис. 3) може значно збільшити продуктивність культиватора за

рахунок більш ефективного використання світлової енергії сонця в ранкові та вечірні години.

Біотехнологічне продукування водню має переваги, зокрема низькі енергетичні витрати, особливо при виробництві з водоростей і бактерій, які використовують сонячне світло як джерело енергії.

Потенційно фотосинтезуючі водорості та бактерії можуть перетворювати сонячну енергію в енергію водню з ефективністю 30–40% [17]. Проте максимальна реально доступна ефективність конверсії сонячної енергії у водень водоростями досягає 24% [18], що набагато більше, ніж ефективність конверсії сонячної енергії в інші біологічні палива, такі як біоетанол і біодизель (на сьогодні менше 4%).

Основними факторами, які лімітують процес виділення водню фотосинтетичним шляхом – мала швидкість росту мікроорганізмів (табл. 2), інтенсивність освітлення та необхідність у постійному вилученні кисню з середовища.

Фотокаталітичне отримання водню. Для отримання водню при фотокаталітичному розкладанні води використовують органели клітин, в яких функціонують фотосинтетичні ланцюги – хлоропласти і хромопласти [12]. Недоліками є мала енергетична ефективність перетворення сонячної енергії в хімічну, яка не перевищує 0,2%, в той час як теоретичне значення складає близько 17% [1].

Отримання водню з використанням біоелектрохімічних систем. В Україні дослідження використання біоелектрохімічних систем для отримання електричної енергії та водню проводяться під керівництвом професора Є. В. Кузьмінського на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» [19–22].

Біоелектрохімічні системи використовують здатність мікроорганізмів-екзоелектрогенів переносити електрони, виділені під час дихання назовні клітини для отримання електричної енергії чи водню [22]. В якості поживних субстратів можуть виступати: етанол, глюкоза, молочна кислота, амінокислоти, стічні води, сироватка.

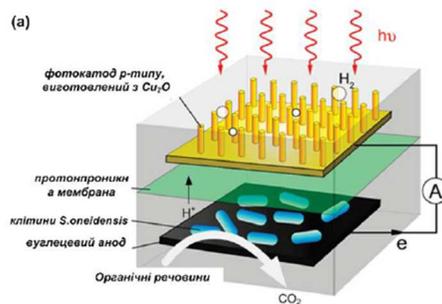


Рис. 5. Фотоелектрохімічні мікробні паливні елементи для отримання водню [23]

Висновки. 1. В сучасному техногенному суспільстві використання водню як високоефективного і екологічно прийняттого енергоносія розглядається як найбільш перспективний шлях до вирішення енергетичних проблем та суттєвого скорочення шкідливих викидів в атмосферу. **2.** Особливий інтерес представляють проекти розробки екологічно чистих біотехнологій отримання водню з різноманітних відходів; відновлювальних ресурсів, а також в процесі фотосинтезу зелених водоростей, ціанобактерій та пурпурних бактерій у фотобіореакторах; з використанням біоелектрохімічних систем та фотоелектрохімічних мікробних паливних елементів.

1. Голуб Н. Б. Технологічна схема процесу одержання біоводню за використання сільськогосподарських відходів. *Відновлювана енергетика*. 2013. № 2. С. 80–84. **2.** Zittel W., Wurster R. Hydrogen in the Energy Sector Hydrogen. *Int. J Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 8. P. 322–337. **3.** Відновлювані джерела енергії / за заг. ред. С. О. Кудрі. Київ: Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, 2020. 392 с. **4.** Kuzminskiy Ye., Shchurska K., Samarukha I., Łagyd G. Sposoby konwersji energii dla produkcji wodoru z wykorzystaniem procesyw biochemicznych. *Srodkowoeuropejska Konferencja ECoPole*. Люблін, Польща, 8–10 вересня 2010. С. 18. **5.** Janssen P. H., Morgan H. W. Heterotrophic Sulfur Reduction by *Thermotoga* sp. strain FjSS3.B1. *FEMS. Microbiol Lett*. 1992. N 96. P. 213–218. **6.** Kengen S. W., Stams A. J. Formation of L-alanine as a Reduced Endproduct in Carbohydrate Fermentation by the Hyperthermophilic Archaeon *Pyrococcus Furiosus*. *Archives of Microbiology*. 1994. N 161. P. 168–175. **7.** Taguchi F., Chang J. D., Takiguchi S., Morimoto M. Efficient Hydrogen Production from Starch by a Bacterium Isolated from Termites. *J. of Fermentation and Bioengineering*. 1992. N 73. P. 244–245. **8.** Taguchi F., Chang J. D., Mizukami N. et al. Isolation of a Hydrogen Producing

Bacterium, *Clostridium beijerinckii* strain AM 21B from Termites. *Canad. Journal of Microbiology*. 1993. N 39. P. 726–730. **9.** Taguchi F., Mizukami N., Hasegawa K., Saito-Taki T. Microbial Conversion of Arabinose and Xylose to Hydrogen by a Newly Isolated *Clostridium* sp. No. 2. *Ibid.* 1994. N 40. P. 228–233. **10.** Innotti E. L., Kafkawitz D., Wolin M. J., Bryant M. P. Glucose Fermentation Products of *Ruminococcus Albus* Grown in Continuous Culture with *Vibrio Succinogenes*: Changes Caused by Interspecies Transfer of H₂. *The Journal of Bacteriology*. 1973. N 114. P. 1231–1240. **11.** Зубченко Л. С., Кузьмінський Є. В. Аналіз продуктивності біотехнологічного отримання водню за використання мікроорганізмів з різними типами метаболізму, перспективні напрямки подальших досліджень. *Science Rise*. 2015. № 10(6). С. 47–53. **12.** Зубченко Л. С. Біотехнологічне отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом : дис. ... канд. техн. наук : 03.00.20. 2019. 204 с. **13.** Microbiological methods of hydrogen generation, biogas / K. Seifert, M. Thiel, E. Wicher, M. Włodarczak, M. Łaniecki. Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland, 2012. P. 225–250. doi: 10.5772/33563. **14.** Сидоров Ю. І. Фотобіореактори. Т. 3. *Біотехнологія*. 2010. № 5. С. 19–30. **15.** Ugwu C. U. et al. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 4021–4028. **16.** Markov S. A., Weaver P. F., Seibert M. Potential of Using Microorganisms in Hollow-Fiber Bioreactors for Hydrogen Production. *Biomedical and Life Sciences*. 1999. N 8. P. 383–390. **17.** Prince R. C., Kheshgi H. S. The Photobiological Production of Hydrogen: Potential Efficiency and Effectiveness as a Renewable Fuel. *Critical Reviews in Microbiology*. 2005. N 31. P. 19–31. **18.** Greenbaum E. Energetic Efficiency of Hydrogen Photoevolution by Algal Water Splitting. *Biophysical Journal*. 1988. N 54. P. 365–368. **19.** Використання мікроорганізмів для генерування електричного струму у біопаливному елементі / Є. В. Кузьмінський, Н. Б. Голуб, І. В. Лесько, І. А. Самаруха. *Відновлювальна енергетика*. 2008. № 3. С. 82–97. **20.** Кузьмінський Є. В., Гвоздяк П. І., Голуб Н. Б. Біопаливні елементи – проблеми і перспективи розвитку. I. Ферментні паливні елементи. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2008. № 3(4). С. 21–30. **21.** Кузьмінський Є. В., Гвоздяк П. І., Голуб Н. Б. Біопаливні елементи – проблеми і перспективи розвитку. II. Мікробні паливні елементи. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2009. № 1. С. 6–21. **22.** Кузьмінський Є. В., Щурська К. О., Самаруха І. А. Біоелектрохімічне продукування електричної енергії та водню. К. : Видавничий дім Комп'ютерпрес, 2012. 226 с. **23.** Qian F., Wang G., Li Y. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode. *Nano Lett.* 2010. № 10. P. 4686–4691.

REFERENCES:

- 1.** Holub N. B. Tekhnologichna skhema protsesu oderzhannia biovodniu za vykorystannia silskohospodarskykh vidkhodiv. *Vidnovliuvana enerhetyka*. 2013. № 2. S. 80–84.
- 2.** Zittel W., Wurster R. Hydrogen in the Energy Sector Hydrogen. *Int. J Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 8. P. 322–337.
- 3.** Vidnovliuvani dzherela enerhii / za zah. red. S. O. Kudri. Kyiv : Instytut vidnovliuvanoi enerhetyky NANU, 2020. 392 s.
- 4.** Kuzminskiy Ye., Shchurska K., Samarukha I., Łagyd G. Sposoby konwersji energii dla produkcji wodoru z wykorzystaniem procesyw biochemicznych. *Srodkowoeuropejska Konferencja ECOpole*. Liublin, Polshcha, 8–10 veresnia 2010. S. 18.
- 5.** Janssen P. H., Morgan H. W. Heterotrophic Sulfur Reduction by *Thermotoga* sp. strain FjSS3.B1. *FEMS. Microbiol Lett*. 1992. N 96. P. 213–218.
- 6.** Kengen S. W., Stams A. J. Formation of L-alanine as a Reduced Endproduct in Carbohydrate Fermentation by the Hyperthermophilic Archaeon *Pyrococcus Furiosus*. *Archives of Microbiology*. 1994. N 161. P. 168–175.
- 7.** Taguchi F., Chang J. D., Takiguchi S., Morimoto M. Efficient Hydrogen Production from Starch by a Bacterium Isolated from Termites. *J. of Fermentation and Bioengineering*. 1992. N 73. P. 244–245.
- 8.** Taguchi F., Chang J. D., Mizukami N. et al. Isolation of a Hydrogen Producing Bacterium, *Clostridium beijerinckii* strain AM 21B from Termites. *Canad. Journal of Microbiology*. 1993. N 39. P. 726–730.
- 9.** Taguchi F., Mizukami N., Hasegawa K., Saito-Taki T. Microbial Conversion of Arabinose and Xylose to Hydrogen by a Newly Isolated *Clostridium* sp. No. 2. *Ibid*. 1994. N 40. P. 228–233.
- 10.** Innotti E. L., Kafkowitz D., Wolin M. J., Bryant M. P. Glucose Fermentation Products of *Ruminococcus Albus* Grown in Continuous Culture with *Vibrio Succinogenes*: Changes Caused by Interspecies Transfer of H₂. *The Journal of Bacteriology*. 1973. N 114. P. 1231–1240.
- 11.** Zubchenko L. S., Kuzminskiy Ye. V. Analiz produktyvnosti biotekhnologichnoho otrymannia vodniu za vykorystannia mikroorhanizmiv z riznymy typamy metabolizmu, perspektyvni napriamky podalshykh doslidzhen. *Science Rise*. 2015. № 10(6). S. 47–53.
- 12.** Zubchenko L. S. Biotekhnologichne otrymannia vodniu v biopalyvnomu elementi z fotoelektrokhimichnym katodom : dys. ... kand. tekhn. nauk : 03.00.20. 2019. 204 s.
- 13.** Microbiological methods of hydrogen generation, biogas / K. Seifert, M. Thiel, E. Wicher, M. Włodarczak, M. Łaniecki. Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland, 2012. P. 225–250. doi: 10.5772/33563.
- 14.** Sydorov Yu. I. Fotobioreaktory. T. 3. *Biotekhnologhiia*. 2010. № 5. S. 19–30.
- 15.** Uguw C. U. et al. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 4021–4028.
- 16.** Markov S. A., Weaver P. F., Seibert M. Potential of Using Microorganisms in Hollow-Fiber Bioreactors for Hydrogen Production. *Biomedical and Life Sciences*. 1999. N 8. P. 383–390.
- 17.** Prince R. C., Khesghi H. S. The Photobiological Production of Hydrogen: Potential Efficiency and Effectiveness as a Renewable Fuel. *Critical Reviews in Microbiology*. 2005. N 31. P. 19–31.
- 18.** Greenbaum E. Energetic Efficiency of Hydrogen Photoevolution by Algal Water

Splitting. *Biophysical Journal*. 1988. N 54. P. 365–368. **19.** Vykorystannia mikroorhanizmv dlia heneruvannia elektrychnoho strumu u biopalyvnomu elementi / Ye. V. Kuzminskyi, N. B. Holub, I. V. Lesko, I. A. Samarukha. *Vidnovliuvalna enerhetyka*. 2008. № 3. S. 82–97. **20.** Kuzminskyi Ye. V., Hvozdiak P. I., Holub N. B. Biopalyvni elementy – problemy i perspektyvy rozvytku. I. Fermentni palyvni elementy. *Mikrobiolohiia i biotekhnolohiia*. 2008. № 3(4). S. 21–30. **21.** Kuzminskyi Ye. V., Hvozdiak P. I., Holub N. B. Biopalyvni elementy – problemy i perspektyvy rozvytku. II. Mikrobni palyvni elementy. *Mikrobiolohiia i biotekhnolohiia*. 2009. № 1. S. 6–21. **22.** Kuzminskyi Ye. V., Shchurska K. O., Samarukha I. A. Bioelektrokhimichne produkuvannia elektrychnoi enerhii ta vodniu. K. : Vydavnychi dim Kompiuterpres, 2012. 226 s. **23.** Qian F., Wang G., Li Y. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode. *Nano Lett.* 2010. № 10. P. 4686–4691.

Kvartenko O. M., Doctor of Engineering, Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

MODERN BIOTECHNOLOGIES AND EQUIPMENT FOR OBTAINING HYDROGEN (REVIEW)

Comparative characteristics of the composition of the gas formed during the combustion of methane and hydrogen are provided. It is emphasized that hydrogen is the only fuel that does not pollute the environment and can be used as one of the possible ways to overcome the global energy crisis.

The purpose of the work is an analytical review of modern biotechnologies for obtaining hydrogen.

In modern conditions, considerable attention is paid to the development of ecologically clean biotechnologies for obtaining hydrogen from various wastes. The raw material for its production can be natural and wastewater, solid waste from the food, woodworking and agricultural industries.

The biotechnologies of obtaining hydrogen from various production wastes, in particular cellulose wastes using the technology of two-stage fermentation in anaerobic reactors, are considered. At the first stage, the process of destruction of high-polymeric compounds into low-polymeric compounds took place. The main technological parameters of the first stage of anaerobic fermentation: pH 5–6; mesophilic conditions (35±5° C). The duration of the process is

5 days. In the reactors of the 2nd stage, at neutral pH values of 7-8, the process of hydrogen production and subsequent destruction of cellulose-containing waste took place.

Examples of hydrogen production in the process of photosynthesis of green algae, cyanobacteria, and purple algae in industrial photo bioreactors of closed and open types are given. The rates of hydrogen release by different types of algae and bacteria are given. It is indicated that in order to achieve stable production of bio hydrogen, photo bioreactors must be made in the form of hermetic structures with a large-area transparent case.

When designing an industrial photoautotrophic cultivator under sunlight conditions, the intensity of solar radiation at the beginning and end of daylight is taken into account.

Technologies for obtaining hydrogen using bio electrochemical systems and photo electrochemical microbial fuel cells are considered.

***Keywords:* biohydrogen; photobioreactors; anaerobic reactors; bioelectrochemical systems.**