

Sposób stabilizacji wytwarzania wodoru

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizacji wytwarzania wodoru poprzez regulację pH z wykorzystaniem zużytego pofermentu z biogazowni bądź osadu ściekowego. Sposób ten jest przeznaczony do stabilizacji pH przy jednoczesnym osiągnięciu wzrostu przyswajalności substratu i dostarczeniu białka w celu osiągnięcia ciągłej produkcji wodoru w procesie ciemnej fermentacji.

Przegląd danych literaturowych wskazuje, iż nie ma opracowanej technologii ciągłej (nieprzerwanej) ciemnej fermentacji. Powodem jest nieskuteczna dla utrzymania produkcji wodoru kontrola pH, nawrót produkcji metanu bądź całkowity zanik produkcji mimo utrzymania optymalnych warunków procesu.

Ciemna fermentacja jest odmianą fermentacji metanowej, gdzie proces kończy się na hydrogenezie (wytwarzanie wodoru) bez następującej po niej metanogenezy (wytwarzanie metanu). Podstawowym substratem jest cukier przekształcany przez bakterie beztlenowe w wodór wraz z dwutlenkiem węgla i lotnymi kwasami organicznymi takimi jak kwas masłowy, kwas propionowy, kwas walerianowy, kwas kapronowy i kwas octowy. Przygotowanie inokulum pod ciemną fermentację polega na wyeliminowaniu zdolności do metanogenezy inokulum np. poprzez poddanie szokowi termicznemu (przegrzaniu bądź zamrożeniu), chemicznie kwasem, zasadą utleniaczami bądź odczynnikami chemicznymi tj. chloroformem.

Podstawowym problemem utrzymania procesu ciemnej fermentacji jest nawrót procesów metanogennych co wstrzymuje wytwarzanie wodoru. Dlatego ważne, także do uprzemysłowienia procesu, jest ustabilizowanie hydrogenezy bakterii. Warstwa bakteryjna musi być trzymana w odpowiedniej temperaturze w zależności od grupy (psychrofilowe 25°C -30°C, mezofilowe 35°C-45°C, termofilowe 55°C-65°C).

Dotychczas, nie udawało się otrzymać ciągłej produkcji wodoru w fermentacji ciemnej. Dlatego też, według niniejszego wynalazku do takiej produkcji wraz z regulacją pH stworzono układ składający się z: reaktora do produkcji wodoru, zaopatrzonego w czujniki ORP (potencjał redoks) i pehametr monitorujący pH w odpowiednim zakresie oraz podajnik z pofermentem z biogazowi, bądź osadem z oczyszczalni ścieków. Gdy pH spada poniżej optymalnego zakresu tj. 4.1 podajnikiem zostaje wprowadzony poferment lub osad ściekowy co skutkuje wzrostem pH. Jednocześnie usuwa się identyczną wagowo ilość górnej warstwy składającą się z kwasów organicznych (kwasu kapronowego, kwasu masłowego) i rozwodnionych substratów, aby utrzymać stałą objętość pulpy fermentacyjnej w reaktorze. Jeśli pH wzrasta powyżej 5.1 to dodawany będzie roztwór kwasu mineralnego o stężeniu między 0,05 do 2 M, korzystnie 0,1 M (kwas solny, kwas fosforowy bądź kwas siarkowy).

Stabilizacja procesu ciemnej fermentacji pozwala na efektywniejsze zagospodarowanie odpadów z otrzymaniem wodoru, który jest uważany za 'paliwo przyszłości' i jest substratem do wielu procesów np. wytwarzania amoniaku. Do stabilizacji ciemnej fermentacji jest potrzebna metoda regulacji pH pulpy fermentacyjnej w zakresie od 4.5 do 5.0. Jest to najkorzystniejsze pH dla ciemnej fermentacji, które nie hamuje (jak zachodzi w przypadku zasady sodowej), a utrzymuje proces. Użycie pofermentu/osadu ściekowego pozwala na uniknięcie spadku pH poniżej pH 4.5 przy jednoczesnym dostarczeniu źródła białka (zużyty poferment będzie zawierał też martwe bakterie), niezbędnego do utrzymania wzrostu bakterii.

Ciemna fermentacja z odpadów lignocelulozowych bądź innych odpadów węglowodanowych takich jak np. melasa, według niniejszego wynalazku umożliwia uzyskanie ciągłej produkcji wodoru o stężeniu w biogazie od 20 % do 60 % (nawet do 90%) przy zastosowaniu metody stałej regulacji pH, z jednoczesną wymianą złoża bakteryjnego dostarczanego z pofermentem lub osadami ściekowymi.

Parametr procesu według wynalazku taki jak pH powinien być między 4.0 a 9.0, korzystnie w zakresie 4.5 do 5.0. Metoda szoku cieplnego stosuje ugotowanie inokulum w temperaturze od 80°C do 125°C w ciśnieniu atmosferycznym w czasie od 15 minut do 120 minut. Korzystnie, aby ugotować inokulum w temperaturze od 90° C

do 105 °C w czasie 15 minut do 30 minut, po czym zostawić w zamkniętym naczyniu od 1 do 2 miesięcy, a następnie wstawić do reaktora. Korzystnie po 1 miesiącu, przy czym przez pierwsze 2 tygodnie utrzymywać w temperaturze 20°C -23°C, a po następnych 2 tygodniach w temperaturze od 30°C do 35°C.

Sposób według wynalazku stabilizuje ciągłą produkcję wodoru poprzez kontrolę pH z wykorzystaniem pofermentu lub osadu ściekowego i pozwala na stabilną produkcję wodoru, niezależną od konwencjonalnych źródeł energii (takich jak pyroliza parą wodną z węgla, gazu ziemnego czy ropy). Ogrzewanie inokulum, może pochodzić z źródeł odnawialnych takich jak np. fotowoltaika, energia wiatraki.

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób stabilizacji wytwarzania wodoru poprzez regulację pH zużytym osadem ściekowym lub pofermentem w procesie ciemnej fermentacji, gdzie:

- przygotowuje się inokulum, poprzez ugotowanie go w temperaturze od 80°C do 125°C przez 15 do 120 minut,
- przygotowuje się roztwór substratu od 3 g/l do 130 g/l,
- do reaktora dodaje się inokulum i substrat,
- pH reguluje się poprzez dodanie kwasu o stężeniu 0,1 M lub poferment lub osadu ściekowego,
- stabilizuje się pH 4.5 do 5.0, poprzez mieszanie minimalne do 0,1 rpm mieszadłem łopatkowym o mocy 100 W, co powoduje rozwarstwienie i rozdzielenie kwasów takich jak kapronowy, mlekowy czy masłowy,
- pH monitoruje się w sposób ciągły,
- ciemna fermentacja następuje przy ORP od 170 mV do 300 mV, korzystnie 180 a - 240 mV,
- produkcja wodoru zachowuje stałą zawartość wodoru w biogazie od 20 % do 60 %.

Korzystnie substratem jest glukoza o korzystnym stężeniu 5 g/l - 35 g/l.

Korzystnie przy wzroście pH powyżej 5.1, dodaje się kwas 0,1M HCl lub 0,1M H₃PO₄ lub 0,1M H₂SO₄.

Korzystnie przy spadku pH poniżej 4.1, dodaje się poferment lub osad ściekowy.

Zaletami ciągłej ciemnej fermentacji według wynalazku jest możliwość całodobowego wytwarzania wodoru przy małym zużyciu energii czego nie można osiągnąć metodami fotolizy czy pyrolizy. Warunkiem procesu jest zapewnienie stabilizacji własności bakterii (zdolność wyłącznie do hydrogenazy bez metanogenezy) i substratu. Wytwarzanie wodoru poprzez ciemną fermentację w warunkach mezofilowych pozwala na zastosowanie metody w kraju bez konieczności dużych wydatków na utrzymanie temperatury procesu.

Określenia stosowane powyżej oraz w opisie i zastrzeżeniach patentowych, mają następujące znaczenie:

Odpady lignocelulozowe – oznaczają odpady ze słomy pszennej, żytniej, obierki po ziemiankach, miskant, liście drzew.

Peferment – oznacza masę lub pulpę pofermentacyjną zawierającą złoże bakteryjne.

Osad ściekowy – oznacza osad uzyskany z oczyszczalni ścieków zawierający złoże bakteryjne.

Substrat – oznacza węglowodany, a przede wszystkim cukry proste czyli glukoza czy fruktoza lub hydrolizat polisacharydów takich jak celuloza z minimum 50% glukozy są najodpowiedniejszym substratem do ciemnej fermentacji.

Opis figur:

Rys.1 – przedstawia schemat stabilizacji produkcji wodoru poprzez kontrolę pH.

Rys.2 – przedstawia skumulowaną objętość wodoru przez ciemną fermentację z glukozy

Rys. 3 – przedstawia objętość pH w jednostce czasu.

Oznaczenia na rysunku:

- A – oznacza odpływ inokulum i kwasów
- B – oznacza podajnik z pofermentem /sadem ściekowym/
- C – oznacza regulator
- D – oznacza czujnik pH i ORP
- E – oznacza natryski z kwasem
- F – oznacza podajnik z hydrolizą odpadu lignocelulozowego
- G – oznacza odpływ gazu
- H – oznacza warstwę kwasów
- J – oznacza substrat i inokulum
- K – oznacza mieszadło
- L – oznacza podstawę podajników
- M – oznacza przewód doprowadzający
- N – oznacza separator kwasów od pulpy pofermentacyjnej

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania, nie stanowiący jego ograniczenia

Przykład.

W przykładzie użyto dwóch metod kontroli pH, kontrola za pomocą kwasu HCl i zasady NaOH oraz kontrola według niniejszego wynalazku, czyli kwasem HCl i pofermentem/osadem ściekowym.

Przygotowanie użytego inokulum

Świeże inokulum przed procesem ciemnej fermentacji ma usuwane zdolności metanogenne przez ugotowanie w temperaturze od 80°C do 125°C przez 15 do 120 minut. Substrat jest wprowadzany do reaktora tym samym przewodem co poferment/osad. Substrat wprowadzany wraz z pofermentem regulującym pH jest szybciej wchłaniany przez bakterie. Jeśli pH jest za wysokie obniżenie pH odbywa się przez dodanie kwasu o małym stężeniu 0,1 M, takiego jak kwas solny HCl, fosforowy H₃PO₄ bądź siarkowy H₂SO₄ wprowadzany innym przewodem niż substrat i poferment/osad. Kwasy organiczne mogą być oddzielone od pulpy fermentacyjnej np. membranami.

Inokulum (podobnie jak i poferment/osad ściekowy) pochodzi z biogazowni z Lubania (Pomorskie).

Jedna seria (sześć reaktorów) – 7 litrów inokulum, w trakcie wyrównywania pH dodano 2,5 litra pofermentu/osadów ściekowych. Pobrane Inokulum zostało ugotowane w naczyniu (garnku) przez 15-20 minut do 90°C (w tym etap podgrzewania od początku gotowania do osiągnięcia 90°C). Inokulum gotowało się podobnie jak „mleko” i zaczynało kipieć.

Następnie ugotowane inokulum wiano do 6 reaktorów 2 litrowych z objętością roboczą 1,2 L. (Objętość inokulum 1,1 L o suchej masie organicznej 44%). Obniżono pH z 7.8 do 5.0 przy pomocy 0,1 M HCl. Następnie wrzucono roztwór substratu (glukozy) o stężeniu 5 g/L.

W trzech reaktorach utrzymywano pH przy pomocy 0,1 M NaOH i HCl, a w pozostałych trzech reaktorach utrzymywano pH 7.8 za pomocą pofermentu/osadu ściekowego.

Dodawanie roztworu glukozy w przypadku stosowania pofermentu/osadu ściekowego odbywało się przez zmieszanie pofermentu/osadu ściekowego z nową porcją glukozy. Zmieszanie odbywało w temperaturze pokojowej przez dodanie do zlewki 50 ml pofermentu/osadu i 2-4 g glukozy. Roztwór wymieszano energicznie łyżeczką laboratoryjną przez 1 minutę. Następnie wlewano zawartość do reaktora. Procedurę powtórzona dla 2 pozostałych reaktorów

Temperaturę procesu utrzymano przez trzymanie reaktorów w łaźni wodnej o temperaturze 39°C -40°C co dawało temperaturę w reaktorach 36°C do 38°C (termostat kontroluje temperaturę poprzez wlewanie wody o odpowiedniej temperaturze). Objętość produkowanego gazu sprawdzano przy pomocy metody wyparcia wody w cylindrze miarowym podłączonym do reaktorów. Do oznaczania powstałego biogazu ilościowego i jakościowego zastosowano chromatograf gazowy z detektorem termokondumetrycznym (TCD). W chromatografie zastosowano kolumnę o złożu krzemowym Restec 2m/2mm ID 1/8'' OD Silica z argonem jako gazem nośnym. Wyniki skumulowane objętości wodoru dla pH regulowanego pofermentem/osadem oraz pH nieregulowanego przedstawiono na rysunku 2.

Na rysunku 2 przedstawiono fermentację, gdzie od 7 dnia widać wyraźną poprawę produkcji wodoru z regulowanym pH przy pomocy pofermentu/osadu. W przypadku, gdzie pH nie było regulowane, w 5 dniu następuje gwałtowny przyrost, a następnie zanik produkcji wodoru. Taki przebieg jest spowodowany nagłym spadkiem pH z 5.0 do 4.2

W warunkach psychrofilowych, mezofilowych, termofitowych, następuje poprzez wprowadzenie substratu wraz z inokulum przy produkcji wodoru od 20% do 90% w biogazie z możliwym jednoczesnym wytworzeniem kwasu octowego, kapronowego, mlekowego i masłowego wraz ze schematem przygotowanym na rysunku 1.

Na rysunku 3 , przedstawiono pH w jednostce czasu, gdzie po 7 dniu pH jest poniżej 4.0 z trwałym zanikiem produkcji wodoru – tu próby z publikowanymi metodami regulacji takimi jak 0.1 M NaOH nie dały rezultatów . W przypadku metody regulacji przez poferment/osad, zanik produkcji wodoru nie nastąpił. Przy pomocy pofermentu/osadu można nawet przywrócić (jak to miało miejsce między 11 a 14 dniem fermentacji) produkcję wodoru z pH poniżej 4.

Roztwór glukozy od 3 g/l do 130 g/l bądź innych cukrów prostych będzie pochodził z wcześniej obrobionych (np. zmielonych) zhydrolizowanych odpadów lignocelulozowych. Najkorzystniejszy zakres stężenia glukozy jest między 5 g/l a 35 g/l.

Metoda ta jest też dobrym sposobem na zagospodarowanie zużytego i zbędnego osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków bądź osadu pofermentacyjnego z biogazownii. Przy

stosowaniu niniejszej metody regulacji pH nie nastąpił nawrót metanogenezy i utrzymywała się zrównoważona produkcja wodoru. Mieszanie minimalne do 0,1 rpm mieszadłem łopatkowym o mocy 100 W na reaktor o pojemności 2 litry pozwala na rozwarstwienie i rozdzielenie kwasów takich jak kapronowy, mlekowy czy masłowy - dodatkowo oprócz biogazu, który może być dodatkowym produktem fermentacji.

W metodzie stosuje się stałe monitorowanie pH co przy zmianie pH pozwala na wprowadzenie pofermentu/osadu bądź 0,1 M kwasu solnego do utrzymania stałego pH. Wzrost stężenia glukozy powoduje zwiększenie niestabilności pH i wymaga bardziej wzmożonej regulacji za pomocą pofermentu bądź osadu ściekowego. Rozpoczęcie procesu ciemnej fermentacji sygnalizuje parametr ORP –(potencjał redoks) od 170 mV do 300 mV, najkorzystniejszy w zakresie pomiędzy 180 a -240 mV[8].

Oznaczanie wodoru odbywa się poprzez analizę GC –TCD (Chromatografia gazowa z katarometrem) z możliwością oznaczania wodoru z gazem nośnym np. argonem. Objętość wodoru jest mierzona metodą Owena (wyparcia wody). Rozdzielenie wodoru w wytworzonym biogazie odbywa się metodą membranową, np. membranami z poliamidu pokrytymi nanocząstkami acetylooctanu manganu.

Metoda regulacji pH poprzez poferment /osad ściekowy pozwala na:

- jednoczesną wymianę złoża reaktora i produkcję wodoru poprzez ciemną fermentację; jest utrzymana stabilnie, kontynuowana na tej samej objętości wytwarzanego biogazu przy utrzymaniu stałej objętości pulpy fermentacyjnej,
- połączenie regulacji pH z możliwością karmienia bakterii pozwala na lepsze wchłanianie przez nie substratu.
- nie obserwuje się nawrotu metanogenezy, jak w przypadku innych metod i produkcja wodoru trwa bez zakłóceń w sposób ciągły.

Literatura:

- [1] G. Sołowski, M.S. Shalaby, H. Abdallah, A.M. Shaban, A. Cenian, Production of hydrogen from biomass and its separation using membrane technology, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 82 (2018) 3152–3167.

doi:10.1016/j.rser.2017.10.027.

- [2] M. Cui, J. Shen, Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 1120–1124. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.02.078.
- [3] S. Manish, Comparison of biohydrogen production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 7. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.026.
- [4] S.S. Aly, T. Imai, M.S. Hassouna, D.M. Kim Nguyen, T. Higuchi, A. Kanno, K. Yamamoto, R. Akada, M. Sekine, Identification of factors that accelerate hydrogen production by *Clostridium butyricum* RAK25832 using casamino acids as a nitrogen source, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 5300–5313. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.171.
- [5] J. Cheng, L. Yue, L. Ding, Y.Y. Li, Q. Ye, J. Zhou, K. Cen, R. Lin, Improving fermentative hydrogen and methane production from an algal bloom through hydrothermal/steam acid pretreatment, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 5812–5820. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.046.
- [6] S.R. Chaganti, D.H. Kim, J.A. Lalman, Dark fermentative hydrogen production by mixed anaerobic cultures: Effect of inoculum treatment methods on hydrogen yield, *Renewable Energy*. 48 (2012) 117–121. doi:10.1016/j.renene.2012.04.015.
- [7] I.A. Panagiotopoulos, S. Pasiyas, R.R. Bakker, T. de Vrije, N. Papayannakos, P. a M. Claassen, E.G. Koukios, Biodiesel and biohydrogen production from cottonseed cake in a biorefinery concept., *Bioresource Technology*. 136 (2013) 78–86. doi:10.1016/j.biortech.2013.02.061.
- [8] D. Nguyen, S.K. Khanal, A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process, *Biotechnology Advances*. 36 (2018) 1971–1983. doi:10.1016/j.biotechadv.2018.08.007.
- [9] M.M. Arimi, J. Knodel, A. Kiprop, S.S. Namango, Y. Zhang, S.-U. Geißen, Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review, *Biomass and Bioenergy*. 75 (2015) 101–118. doi:10.1016/j.biombioe.2015.02.011.