

УДК 628.5

О.В. Ковалева¹, В.В. Ковалев²¹Институт химии АН Республики Молдовы,²Институт исследований и инноваций
Молдавского государственного университета

ПОЛУЧЕНИЕ БИОВОДОРОДА ДЛЯ ОТОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда STCU, грант № 5832

«Биохимическое стимулирование анаэробных процессов и разработка многофункционального реактора для получения молекулярного биоводорода и биометана»

Представлено исследование влияния ряда биологически активных веществ на эффективность процессов биохимического получения водорода из биомассы. Показана перспективность предложенного нового направления биоводородной теплоэнергетики, являющейся более экологически чистой по сравнению с другими способами получения водорода. Рассмотрены теоретические основы образования биоводорода. Обоснованы условия и разработан метод повышения содержания H_2 в составе биогаза до 40–68 %.

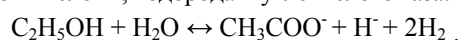
Биоводород, биогаз, анаэробное сбраживание, биологически активные вещества, биореактор, отопительные системы, альтернативные виды топлива.

Введение. Сокращение запасов сырьевых источников природного углеводородного топлива на Земле способствует поиску альтернативных источников энергии. Особое внимание уделяется процессам получения водорода, который считается многообещающим источником топлива, обладающим высоким энергетическим потенциалом.

Первые исследования биохимического сбраживания биомассы, проведенные в начале XX века В.Л. Омелянским [1], выявили, что анаэробные процессы не всегда приводят к выделению метана, а в ряде случаев задерживаются на стадии образования промежуточных соединений. При этом вместо метана на первой стадии процесса происходило образование водорода, и этот процесс был назван *водородным брожением*. Тогда же было обнаружено, что метановое брожение можно затормозить и перевести его в водородное. Водородное брожение развивается в мезофильных условиях (30–33 °С), когда происходит снижение ферментативной активности возбудителей процесса метанового брожения; при этом микроорганизмы продолжают существовать за счет неполного разложения органических веществ. Метанобразующие бактерии при этом не погибают, а лишь частично или временно утрачивают свою ферментативную активность. В дальнейшем водородное брожение затухает и переходит в метановое.

Биохимические технологии получения водорода основаны на конверсии монооксида углерода (СО) бактериями, которые выделяют его в результате так называемой *шифт-реакции*, протекающей согласно уравнению $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Описание особенностей этих процессов, которые зависят от многих факторов, и механизм их протекания нашли отражение во многих исследованиях [2–5]. При этом водород, являющийся сопутствующим элементом во многих биохимических реакциях, выделяется на ацетогенной стадии брожения.

Активность ацетогенных бактерий сопровождается расщеплением спиртов и жирных кислот с образованием уксусной кислоты, водорода и углекислого газа:



Вместе с тем, было отмечено [6], что накопление более 1 % водорода в составе биогаза ингибирует метаногенное брожение и выделение метана. Результатом быстрого аккумуляирования H_2 в биогазе объясняют технологические сложности увеличения содержания в нем метана более чем на 70 % [3]. Этим же объясняется относительно низкое содержание водорода в составе биогаза.

Эти особенности процессов сбраживания биомассы обусловили необходимость разработки новых путей получения водорода биохимическим путем, направленных на повышение его выхода. Стимулирующими факторами для развития биохимических методов получения водорода являются наличие недорогого возобновляемого растительного сырья, возможность использования отходов биомассы, их дешевизна и снижение трудоемкости при реализации процессов анаэробного сбраживания.

Развитие биохимической водородной технологии также связано с необходимостью решения ряда смежных проблем, таких как увеличение содержания водорода в составе биогаза, интенсификация его выделения, определение путей управления этим процессом, оптимизации конструкций биореакторов, создание эффективных и недорогих систем очистки биоводорода и его безопасного хранения. Однако, несмотря на актуальность этой технологии, в настоящее время производство биоводорода не вышло за пределы пилотных установок, а технология требует дальнейшего развития и совершенствования.

Наши исследования по влиянию природных биологически активных веществ (БАВ) на метаногенные процессы анаэробного сбраживания биомассы [7–9] позволили предложить новый подход к решению этих проблем. Так, некоторые из исследованных нами добавок в процессах сбраживания биомассы (скавален, бетулинол и другие) позволили увеличить в 2–3 раза производительность метаногенеза и одновременно повысить содержание метана в составе биогаза до 90 % и более. В то же время некоторые БАВ, в зависимости от их молекулярного строения и функциональных групп, наоборот, ингибировали метаногенный процесс, направив его в сторону водородного брожения. Перспективность этого направления предопределила постановку специальных исследований.

Материалы и методы исследований. Влияние БАВ на процессы ацетогенеза и метаногенеза проводили на специально разработанной установке, а в качестве биомассы для исследований была использована послеспиртовая барда. Выбор БАВ проводили из числа природных соединений растительного происхождения с учетом их стимулирующего воздействия на биохимические процессы с выделением биогаза и биоводорода, селективного действия на различные виды микроорганизмов, доступности сырья и простоты их экстракционного выделения. Преимуществом предложенного процесса является возможность введения БАВ в состав обрабатываемой биомассы в низких концентрациях (10^{-3} – 10^{-5} масс. %). Процесс селективного получения молекулярного водорода проводили при pH=7,2–7,5 в мезофильных условиях при температуре 33 ± 2 °C при перемешивании биомассы и непрерывном отводе водорода из биореактора.

Для исследования были взяты природные соединения – гипсогенин либо гликозиды гипсогенина (I) (R и R' – H, или углеводные функциональные группы), а также сапонин неотигогенина (II) – стероид C_{27} -спироанового ряда со следующими структурами:

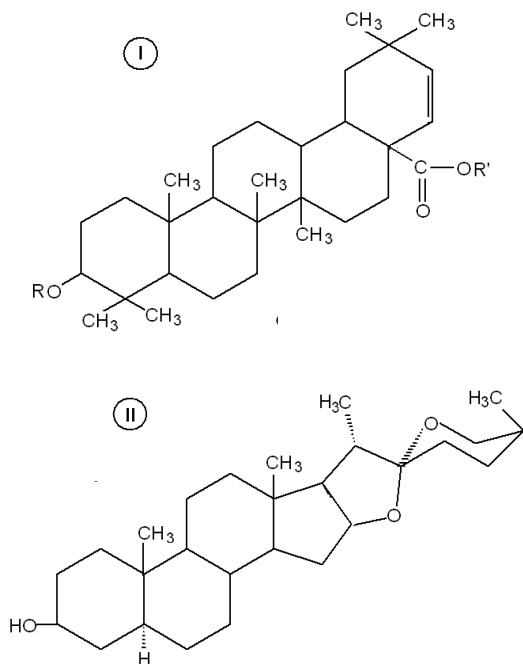


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений

Гипсогенин является белым и слабо-жёлтым порошкообразным веществом, состоящим из смеси тритерпеновых гликозидов корней растений (ботанических видов) рода *Gypsophila*. Он обладает рядом физиологических свойств и применяется в медицине. Сапонины содержатся в ряде растений вида *Юсса*, а также в томатах, и извлекаются экстракцией.

Состав образующегося биогаза определяли газохроматографическим методом.

Результаты исследований и их обсуждение:

1. Кинетика начальных стадий процесса анаэробного сбраживания послеспиртовой барды

Как свидетельствуют полученные кинетические данные (табл.), биохимический процесс сбраживания барды в отсутствие БАВ характеризуется на начальной стадии выделением водорода, содержание которого в выделяющемся биогазе постепенно возрастает в течение 4–6 суток, достигая максимума 6–10 %, остальное приходится на CO_2 .

Затем количество выделяемого биоводорода начинает снижаться, и в составе биогаза появляется монооксид углерода (CO). Его содержание проходит через максимум в 0,3–0,8 %, и только на третьей стадии процесса ферментации (через 10–12 суток), по мере снижения содержания H_2 и CO, в составе биогаза появляется метан, количество которого быстро возрастает до 45–70 %. В то же время количество биологически расщепляемых органических веществ в биомассе биореакторов, определяемое параметром (БПК – биологическим потреблением кислорода), за это время снижалось с 23200 мг O_2 /л до 2500–2800 мг O_2 /л.

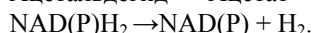
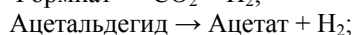
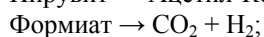
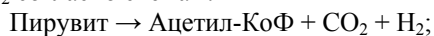
Таблица

Изменение состава выделяющегося биогаза, включающего водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2) и метан (CH_4) с течением времени анаэробного сбраживания биомассы

| № п/п | Время сбраживания исходной биомассы, сутки | Состав биогаза в % по интенсивности линий на хроматограммах | | | |
|-------|--|---|-----|--------|-----------|
| | | H_2 | CO | CH_4 | CO_2 |
| 1 | 2 | 0,1 | 0 | 0 | остальное |
| 2 | 4 | 6 | 0 | 0 | |
| 3 | 6 | 10 | 0,2 | 0 | |
| 4 | 8 | 0,2 | 0,3 | 0 | |
| 5 | 10 | 0 | 0,8 | 0,2 | |
| 6 | 12 | 0 | 0,3 | 21 | |
| 7 | 14 | 0 | 0,1 | 45 | |
| 8 | 20 | 0 | 0 | 70 | |

Процессы, протекающие в анаэробных условиях на первоначальной ацетогенной стадии биохимического процесса, связаны с образованием промежуточных продуктов брожения – пирувата, формиата, ацетальдегида и восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата (NAD(P) H_2). Консорциум микроорганизмов способен при брожении восстанавливать протоны, избавляясь от избытка восстановителя [10].

В результате происходит выделение водорода (H_2) и CO_2 согласно схемам:



При этом выделение водорода катализируется двумя ферментами: гидрогеназой и специфической CO -гидрогеназой, работающими вместе. В отсутствие конечного акцептора электронов (кислорода, нитратов, нитритов и др.) начинает выделяться монооксид углерода. Для протекания реакций анаэробного брожения консорциум бактерий использует органические соединения. Среди представителей бактериального сообщества найдено 25 % родов бактерий, таких как *Escherichia coli*, а также патогенные для человека бактерии *Salmonella*. Наряду с выделением водорода часть невысвобожденной энергии, выделяемой в процессах брожения органического вещества, расходуется на образование других побочных продуктов, среди которых уксусная кислота, которая обуславливает некоторое смещение рН среды в кислую сторону.

Термодинамически процесс образования биоводорода протекает более эффективно при удалении продукта реакции, осуществляемом метаногенными бактериями. Значения парциального давления водорода, выше которых деятельность ацетогенных микроорганизмов прекращается, находятся (для разных соединений в составе биомассы) в пределах от $9 \cdot 10^{-5}$ атм до $1,5 \cdot 10^{-5}$ атм. Таким образом, низкое парциальное давление водорода является необходимой предпосылкой для оптимального функционирования анаэробных микробных систем для конверсии ацетата в метан. Водород ингибирует рост чистых культур метаногенов, использующих ацетат, так как ацетокластическая реакция является менее энергетически выгодной, чем восстановление CO_2 водородом. Поэтому в анаэробных процессах сбраживания биомассы количество образуемого биоводорода в составе биогаза не превышает 1–2 %. В связи с этим, учитывая характер изложенных биохимических процессов, для повышения выхода биоводорода одним из важных условий может являться снижение парциального давления в биореакторе.

2. Влияние биологически активных веществ на выделение биоводорода

Ранее было показано, что некоторые БАВ (такие как сквален, бетулинол и др.) способствуют ингибированию активности дегидрогеназы (фермента, ответственного за образование водорода в биохимических процессах сбраживания) и соответствующему увеличению интенсивности метаногенеза с одновременным снижением скорости процесса водородогенеза [7].

В настоящей работе проведены исследования процессов в присутствии других типов добавок, ингибирующих метаногенные процессы и стимулирующих процессы биохимического выделения биоводорода, что представляет практическую важность для развития биоводородной энергетики.

Согласно экспериментальным данным (рис. 2) в присутствии добавок спиростана и гипсозида в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ масс. % по отношению к ферментируемой биомассе, содержание водорода в течение первых

10 суток нарастало до максимума и достигло значений 40,2 % и 67,8 %.

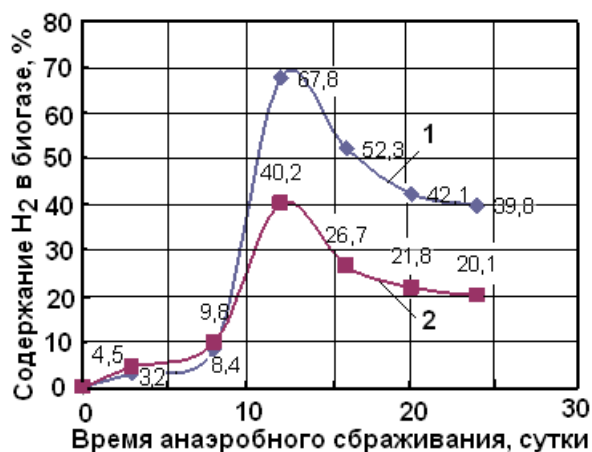


Рис. 2. Изменение содержания водорода в составе биогаза в присутствии БАВ, $5 \cdot 10^{-3}$ масс. %: 1 – гипсозид; 2 – спиростан

Следует отметить, что в отличие от данных по исследованию кинетики процесса в отсутствие БАВ выделение водорода не приводит к большому снижению ХПК и БПК: значение БПК в этих условиях за 24 суток изменилось незначительно – с 23200 mgO_2/l до 19500 mgO_2/l . Оценка баланса количества выделенного водорода и элементов органических соединений в биомассе свидетельствует в пользу того, что образование водорода в исследуемом процессе происходит не столько вследствие биохимического расщепления и минерализации органических веществ, а преимущественно с участием атомов водорода молекулы воды.

Исследованные БАВ (гипсозид и спиростан) относятся к классу соединений с изопреноидной структурой. Специфика строения их молекул заключается в наличии двойных сильно ненасыщенных связей (до двух-трех в молекулах монотерпеноидов, до семи-восьми в тетратерпеноидах (каротеноидах)). Другой их особенностью является разнообразие циклических структур в молекулах: от 1 до 5–6 циклов в различных сочетаниях – сочлененные, конденсированные, трех-, пяти- и шестичленных циклы и гетероциклы, содержащие кислород.

Еще одной особенностью молекулярного строения изопреноидов является сочетание в одной и той же молекуле различных функциональных групп и структурных группировок, как, например, спирокетальная группировка в стероидных сапогенинах. Благодаря такому разнообразию химических структурных элементов, соединения предложенных нами биологически активных добавок из класса растительных веществ изопреноидной природы выполняют роль переносчиков кислорода и электронов в биохимических процессах, а также проявлению мембранотропной активности, способствующей изменению проницаемости мембран микроорганизмов и их электрического потенциала. В свою очередь, изменение проницаемости клеточных мембран приводит к нарушению гомеостаза клеток микроорганизмов, вследствие чего некоторые органеллы и ферменты теряют свои функции, которые в процессах метаногенного брожения приостанавливают функционирование гидрогеназ и инги-

бируют процесс метаногенеза, что приводит к переориентации процесса метанообразования на конверсию CO и H_2O для выделения молекулярного биоводорода. При этом только 20 % биомассы используется для выделения биоводорода, остальное количество H_2 выделяется из молекул воды по *шифт*-реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Можно полагать, что основным источником получаемого молекулярного биоводорода является вода, так как до 80 % энергии биомассы не используется в этом процессе. Поэтому целесообразно проводить биохимический процесс в две стадии: на первой стадии осуществлять стабилизированный процесс получения биоводорода, поддерживая концентрацию стимулирующих микродобавок на оптимальном уровне, а на второй стадии процесса, для более полного использования энергии биомассы, переключить работу биореактора на метаногенный биохимический процесс для получения биометана по известной технологии, и этот процесс проводить в отдельном биореакторе.

Нами была предложена функциональная схема реактора для биохимического анаэробного получения биоводорода (рис. 3), в котором образование повышенных количеств H_2 возможно за счет использования специальных БАВ.

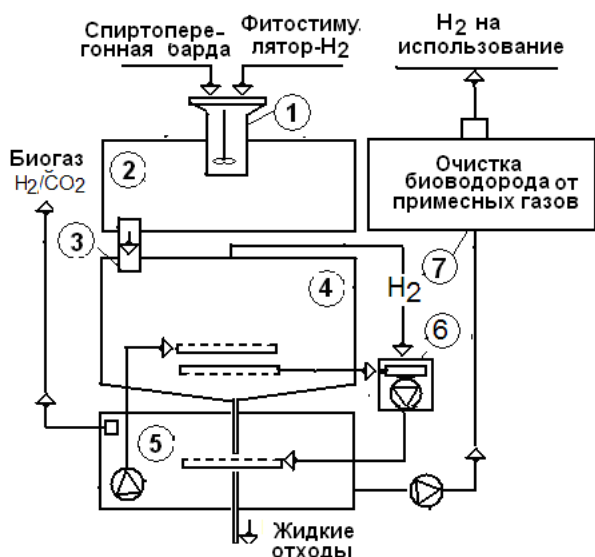


Рис. 3. Функциональная схема реактора для получения молекулярного биоводорода:

- 1 – смеситель; 2 – накопительный резервуар;
3 – поплавковое дозирующее устройство; 4 – биореактор для генерирования биоводорода; 5 – ресивер;
6 – эжектор; 7 – установка для очистки биоводорода

Процесс работы биореактора осуществляется следующим образом. Поспиртовая или коньячная барда и добавки БАВ вводятся в смеситель 1 и заполняют накопительную емкость 2, откуда через дозирующее устройство поплавкового типа поступает в биореактор 4. Интенсифицированный биохимический процесс выделения биогаза, содержащего преимущественно молекулярный водород (H_2) в смеси с примесными газами (CO , CO_2 и др.), осуществляется в мезофильных условиях. Затем включается насос эжектора 6, вследствие чего обрабатываемая биомасса барды отбирается из реактора. Благодаря образуемому разрежению в

эжекторе биогаз втягивается в него, образуя газожидкостную смесь, поступающую в ресивер 5. Здесь происходит распыление смеси и разделение фаз. Одновременно с этим, с помощью эжектора обеспечивается непрерывный отвод образующегося водорода из верхней внутренней зоны биореактора.

Благодаря небольшому вакуумированию, парциальное давление выделяющегося биоводорода над ферментируемой жидкостью снижается и создаются благоприятные условия для развития процесса водородогенеза. Это благоприятствует образованию биогаза с повышенным содержанием водорода. Таким образом достигается более высокое содержание молекулярного водорода (до 40 % в случае спиростана и до 70 % в случае гипсозида) в составе получаемого биогаза.

Жидкая фаза насосом вновь перекачивается в реактор, тем самым обеспечивая интенсивный массообмен в нем, что благоприятно влияет на процесс анаэробного сбраживания биомассы, а водород, обладая более низкой растворимостью в водной среде, отводится на использование.

Получаемый биоводород с 50–70 % его содержанием в биогазе (остальное – преимущественно CO_2) может использоваться в исходном состоянии без специальной подготовки как эффективное энергетическое средство для получения тепловой и электрической энергии [11], как газовое топливо в автомобильном транспорте, а также в качестве сырьевой базы в химической промышленности. Кроме того, получаемый биоводород, после его очистки от примесей других газов (CO_2 , CO , H_2S) по предложенной нами технологии также можно использовать для энергетических топливных элементов, либо работать в качестве энергетических станций в домашних условиях.

Выводы:

1. Изучены особенности кинетики и механизма анаэробных процессов биохимического сбраживания послеспиртовой барды, связанных с выделением H_2 и CO_2 .

2. Установлено, что только 20 % биомассы используется для образования биоводорода, остальное количество H_2 в биохимических процессах выделяется из молекул воды за счет их взаимодействия с CO (*шифт*-реакция): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

3. Показано, что при введении микроколичеств изопреноидных соединений, структура молекул которых характеризуется наличием двойных ненасыщенных связей, стабилизируется биоводородный процесс. В результате содержание молекулярного водорода в биогазе в течение первых 10 суток достигло значений 67,8 и 40,2 % для в присутствии микродобавок гипсозида и спиростана соответственно.

4. Разработана функциональная схема реактора для биохимического анаэробного получения биоводорода, в котором за счет использования специальных БАВ стимулируется процесс выделения H_2 , при этом рекомендуется производить непрерывный отвод образующегося водорода из зоны реакции для снижения его парциального давления в реакторе и повышения общего количества биоводорода.

Литература

1. Омелянский, В. Л. Избранные труды : в 2 томах / В. Л. Омелянский. – Москва ; Ленинград : АН СССР, 1953. – 559.
2. Цыганков, Ф. Ф. Получение водорода биологическим путем / Ф. Ф. Цыганков // Журнал Российского Химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2006. – № 6. – С. 26–33.
3. Das, D. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature / D. Das, T. N. Veziroglu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2001. – Vol. 26, issue 1. – P. 13–28.
4. Hydrogen Production through the Water–Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts / A. Haryanto, S. Fernando, S. To [et al.] // Energy Fuels. – 2009. – Vol. 23, is. 6. – P. 3097–3102.
5. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling / Grabow, L., Gokhale, A., Evans, S. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, is. 12. – P. 4608–4617.
6. Калужный, С. В. Биогаз: Проблемы и решения. Серия: Биотехнология / С. В. Калужный, А. Г. Пузанков, А. Г. Варфоломеев. – Москва: ВИНТИ, 1988. – Т. 21. – 190с.
7. Effects of Amaranths' Seeds on Dehydrogenase Activity and Gases Emission in Methanogenic Bioreactors / Covaliov V., Senicovscaia I., Nenno V. [et al.] // Studia Universitatis Moldaviae. Real and Natural Sciences Ser. – 2015, Nr.1 (81). – P. 230–235.
8. Duca, Gh. Intensive biochemical processes of wastewater treatment with high calorificity biogas production / Duca Gh., Covaliov V., Covaliova O. // Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry. Chapter 13. – IGI Global Publ.House, USA, 2020. – P. 291–306. – URL: www.igi-global.com (дата обращения: 15.06.2020). – Text : Electronic.
9. Application of Bioactive Substances in the Biogas technology / Covaliov V., Malina J. F., Duca Gh. [et al.] // Water Sci., Technol. Library, 2014. – Vol. 69, Management of Water Quality in Moldova, ISBN 978-3-319-02707-4. Publ. House Springer Cham Heidelberg New York Dodrecht London, 2014. – Chapter 12. – P. 225–241.
10. Морозенко, Д. Н. Производство электрической и тепловой энергии при утилизации ТБО / Д. Н. Морозенко, С. А. Кусачева, С. Н. Черняев // Международный журнал прикладных и фундаментальных наук. – 2016. – № 6–7. – С. 943–947.
11. Fermentative degradation of lignocellulose for biogas production: 1. Pre-processing methods / Covaliov, V., Ungureanu, D., Covaliova, O., Ionet, I. // Journ. Studia Universitatis, Ser. Natural Sciences. – 2014. – Nr. 2 (72). – P. 130–134.

O.V. Kovaleva, V.V.Kovalev

BIOHYDROGEN PRODUCTION FOR HEATING SYSTEMS USING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

The study of the influence of biologically active substances on the efficiency of the processes of biochemical production of hydrogen from biomass is presented. The prospects of the proposed new direction of biohydrogen thermal energy, which is the most environmentally friendly in comparison with other methods of producing hydrogen, are shown. The theoretical foundations of the formation of biohydrogen are considered. The conditions are justified and a method has been developed to increase the H₂ content in biogas to 40–68%.

Biohydrogen, biogas, anaerobic digestion, biologically active substances, bioreactor, heating systems, alternative fuels.