

Krystian FRAHN, Krzysztof W. SZEWCZYK, Anna ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ, Paweł SOBIESZUK

e-mail: a.zamojska@ichip.pw.edu.pl

Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej | Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Badania nad wytwarzaniem wodoru i metanu w bioelektrolizerze

Wstęp

Ogniwo elektrochemiczne, w którym zachodzą samorzutne reakcje utleniania i redukcji oraz wytwarzany jest prąd nazywane jest ogniwem galwanicznym. W ostatnich latach zaczęto wykorzystywać mikroorganizmy jako biokatalizatory w ogniwach elektrochemicznych. Takie ogniwa nazwano mikrobiologicznymi ogniwami paliwowymi MFC (*Microbial Fuel Cell*). Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe można w prosty sposób zmodyfikować tak, by umożliwić reakcję wytwarzania wodoru na katodzie. Działające w ten sposób urządzenie nazwano mikrobiologicznym ogniwem elektrolitycznym lub bioelektrolizerem MEC (*Microbial Electrolytic Cell*). Reakcja elektrolizy wymuszana jest przyłożonym z zewnątrz prądem elektrycznym. Dzięki wykorzystaniu mikroorganizmów jako katalizatorów maksymalną produktywność wodoru można uzyskać już przy przyłożonym napięciu 0,8 V [Chae, 2008], natomiast podczas elektrolizy wody wymagane jest napięcie na poziomie około 1,6 V.

Zasada działania bioelektrolizera

Najpopularniejsze bioelektrolizery to aparaty składające się z trzech komór: pożywkowej, anodowej i katodowej. Komora pożywkowa i anodowa przedzielona jest membraną mikrofiltracyjną, która umożliwia przepływ pożywki lub produktów ubocznych reakcji biochemicznych w obie strony, jednocześnie uniemożliwiając przenikanie mikroorganizmów z komory anodowej do pożywkowej. Komora anodowa i katodowa są oddzielone od siebie membraną jonowymienną, która przepuszcza protony.

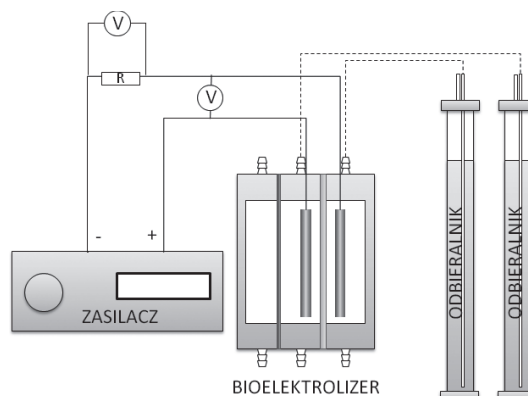
W komorze anodowej mikroorganizmy przeprowadzają beztlenowy proces utleniania substratu np. glukozy, w wyniku którego powstają elektrony i protony. Uwolnione elektrony są przekazywane na anodę i przepływają zewnętrznym obwodem do katody. Na każdy elektron przepływający do katody musi do niej dotrzeć też proton, który przepływa z komory anodowej do katodowej poprzez membranę jonowymienną. W komorze katodowej zapewnia się warunki beztlenowe, brak tam zatem akceptorów elektronów i może zajść redukcja protonów do wodoru. Dodatkowo należy wymusić reakcję elektrolizy przyłożonym z zewnątrz prądem elektrycznym. Z równowagi termodynamicznej wynika, że minimalne przyłożone napięcie wynosi 0,13 V [Liu, 2004]. W praktyce jednak przykłada się napięcie około 0,8 V, ponieważ mikroorganizmy zużywają część energii na wzrost i procesy wewnątrzkomórkowe, a w układzie występują dodatkowe straty napięcia wynikające z oporów na poszczególnych elementach układu.

Część doświadczalna

Do przeprowadzenia doświadczeń użyto aparatu o kształcie prostopadłościanu (Rys. 1). Składał się on z trzech komór. Wymiary komór pożywkowej i katodowej wynosiły 100 × 100 × 15 mm, podczas gdy komory anodowej 100 × 100 × 20 mm. Całkowita objętość robocza biokatalizatora wynosiła 500 cm³. Membrana mikrofiltracyjna była wykonana z polipropylenu o nominalnej średnicy porów 0,2 μm. Zastosowano membranę jonowymienną *Ionac Mc-3470* firmy *Sybron Chemicals Inc.* Do komory anodowej i katodowej wpuszczone były pręty grafitowe, do których przymocowane były włókniny węglowe jako elektrody. Wymiary elektrod wynosiły 10 × 8 cm. Na zewnątrz aparatu do prętów grafitowych przymocowane zostały przewody elektryczne, które mogły być podłączone do zasilacza lub opornika. Do badań zastosowano osad denny adaptowany, zawierający wyselekcjonowane mikroorganizmy redukujące żelazo. Pożywka była roztworem octanu sodu o stężeniu: 10,0 g/dm³ w podłożu M9 (K₂HPO₄: 7,3 g/dm³, KH₂PO₄: 3 g/dm³;

NH₄Cl: 1 g/dm³; NaCl: 0,5 g/dm³ oraz 10 ml roztworu zawierającego MgSO₄ o stężeniu 12 g/dm³ i CaCl₂ o stężeniu 1,19 g/dm³). Katoditem podczas pracy aparatu jako ogniwo paliwowe był roztwór heksacyjanożelazianu(II) potasu o składzie: 2,5 g/dm³ K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O i 2,0 g/dm³ KH₂PO₄.

Stanowisko doświadczalne (Rys. 1) zawierało bioelektrolizer, podłączone do niego odbieralniki na gaz oraz zasilacz *Quad Power Supply* KB-60-01 firmy *Kabid* umożliwiający przykładanie prądu o określonym napięciu. Bioelektrolizer i odbieralniki na gaz były połączone wężykami wykonanymi z *Tygonu*. Przewody elektryczne w trybie pracy bioogniwa były podłączone do opornika 1000 Ω, a napięcie na okładkach ogniwa było sprawdzane przy użyciu multimetru. Podczas pracy aparatu jako bioelektrolizer, przewody były podłączone do zasilacza tak, jak to pokazuje rys. 2: przewód prowadzący z anody podłączony był do dodatniego biegunu zasilacza, a katoda do ujemnego biegunu.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: linie ciągłe – przewody elektryczne, linie przerywane – wężyki gazowe, R – opornik V – woltomierz

Badany bioelektrolizer pracował w sposób okresowy. Po zmontowaniu układu, napełnieniu komór odpowiednimi roztworami oraz zaszczerpieniu mikroorganizmami przestrzeni anodowej aparat pracował jako bioogniwo (bez przyłożonego napięcia) przy rezystancji 995 Ω do momentu znacznego spadku napięcia. Następnie wymieniano pożywkę w komorze pożywkowej i przykładano odpowiednią wartość napięcia (przeprowadzono 4 serie badań: 500, 600, 702 i 804 mV), stosując opór 10 Ω. Po upływie około 1 doby kończono pracę bioelektrolizera i mierzono spadek stężenia ChZT pożywki oraz objętości powstałych gazów w komorze anodowej i katodowej. Skład tych gazów mierzono przy użyciu chromatografu gazowego.

Analiza pracy bioelektrolizera wymaga wprowadzenia pewnych charakterystycznych wielkości:

– szybkość objętościowa wytwarzania wodoru lub metanu, Q :

$$Q = \frac{V_{\text{gazu}}}{V_{\text{cell}} t} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{d}} \right] \quad (1)$$

– ogólna wydajność wytwarzania wodoru (stosunek ilości wytworzonego wodoru do teoretycznej ilości możliwej do wytworzenia ze zużytego substratu), φ_H :

$$\varphi_H = \frac{V_H P M_{O_2}}{2 R T V_i \Delta C_{ChZT}} \quad [-] \quad (2)$$

– wydajność reakcji katodowej (liczba moli wodoru uzyskana na katodzie w stosunku do liczby teoretycznie możliwej do wytworzenia przez zastosowany prąd), φ_{kat} :

$$\varphi_{kat} = \frac{V_H P 2F}{\int_0^t IdtRT} \quad (3)$$

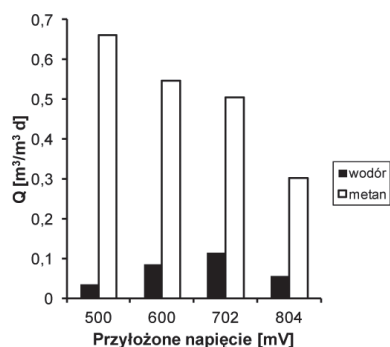
– wydajność kulombowska (stosunek wielkości ładunku przeniesionego z anody do katody do wielkości ładunku możliwego do uzyskania z utlenionego w procesie substratu), φ_C :

$$\varphi_C = \frac{\int_0^t IdtM_{O_2}}{4FV_L \Delta ChZT} \quad (4)$$

gdzie: F – stała Faradaya ($F = 96485 \text{ C/mol e}$); I – natężenie prądu [A]; M_{O_2} – masa cząsteczkowa tlenu ($M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$); P – ciśnienie [Pa]; R – stała gazowa ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$); V – objętość uzyskanego gazu wodoru (H) lub metanu (CH_4) [m^3]; T – temperatura [K]; t – czas [doba]; V_{cell} – suma objętości komory anodowej i katodowej [m^3]; V_L – objętość pożywki [m^3];

Wyniki i dyskusja

Rys. 2 przedstawia objętościową szybkość produkcji wodoru i metanu. Najmniejszą wydajność produkcji wodoru ($0,035 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$) uzyskano dla napięcia 500 mV. Szybkość ta rosła wraz ze wzrostem napięcia i osiągnęła największą wartość równą $0,115 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$, otrzymaną dla napięcia 702 mV. Następnie przy napięciu 804 mV wartość z powrotem zmniejszyła się. Jednocześnie podczas pracy bioelektrolizera zbierano gaz powstający w komorze anodowej. Składał się on w większości z metanu. Ilość powstającego w aparacie metanu znacznie przewyższała objętość powstałego wodoru (Rys. 2).



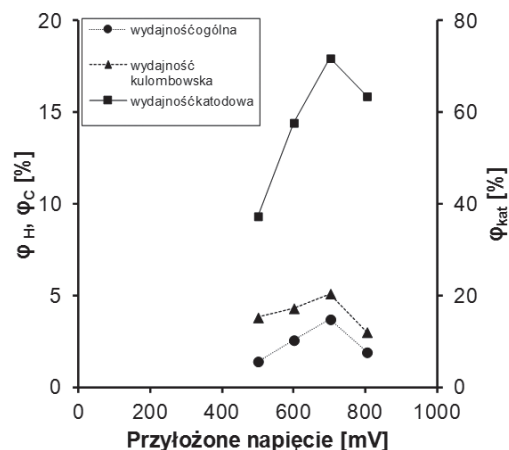
Rys. 2. Szybkość produkcji wodoru i metanu w bioelektrolizerze w zależności od przyłożonego napięcia

Stąd wniosek o obecności mikroorganizmów metanogenicznych w stosowanym osadzie dennym. Jednakże można zauważyć zależność szybkości powstawania metanu od zastosowanego napięcia. Dla napięcia 804 mV szybkość ta była najmniejsza ($0,303 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$), podczas gdy dla najmniejszego napięcia, szybkość powstawania metanu osiągnęła wartość najwyższą $0,66 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$.

Wy tłumaczeniem zmian ilości powstałego metanu może być negatywny wpływ zastosowanego napięcia na mikroorganizmy metanogenne oraz konkurencję o pożywkę z mikroorganizmami aktywnymi elektrycznie. Również mikroorganizmy aktywne elektrycznie okazały się czułe na zbyt wysokie napięcie biokatalizatora, stąd niższa produkcja wodoru dla najwyższego przyłożonego napięcia.

Podobny wniosek o dużej wrażliwości metanogenów na wartość przyłożonego napięcia można wysnuć analizując zależność wydajności kulombowskiej procesu od przyłożonego napięcia (Rys. 3).

Wartość wydajności kulombowskiej rosła stopniowo wraz ze wzrostem napięcia, jednakże dla najwyższego napięcia spadła do znacznie niższego poziomu. Wraz z nią zmniejszyła się także wartość ogólnej wydajności powstawania wodoru oraz reakcji katodowej. Spadek wydajności kulombowskiej wskazuje na gorszą efektywność pozyskiwania elektronów z substratu. Wartość efektywności kulombowskiej w najlepszym przypadku (napięcie 702 mV) wynosiła 5,1%. Jest to wartość stosunkowo niska w porównaniu do wartości dostępnych w literaturze



Rys. 3. Zależność wydajności ogólnej wytwarzania wodoru, wydajności kulombowskiej oraz wydajności reakcji katodowej od zastosowanego napięcia

(92% [Rozendal i inni, 2006]; 79–98% [Call i Logan, 2008]). Wynika to z dużego zużycia substratu przez bakterie metanogenne.

Wydajność reakcji katodowej rosła od 37,3 do 71,8%. W przedziale napięć 500–702 mV, po czym zmniejszyła się do wartości 63,5% dla najwyższego napięcia. Wartości tego parametru uzyskane dla napięć 600–800 mV są porównywalne lub nieco mniejsze do spotykanych w literaturze: 57% [Rozendal i inni, 2006] oraz 80% [Chae i inni, 2008]. Wskazują one na zwiększenie się efektywności reakcji katodowej wraz z napięciem i zachodzenie reakcji wytwarzania wodoru z lepszą wydajnością. Wydajność ogólna produkcji wodoru jest odzwierciedleniem efektywności pobierania elektronów z substratu i zachodzenia reakcji katodowej. Największą wartość (3,7%) uzyskano dla napięcia 702 mV. Jest ona znacznie mniejsza od spotykanych w literaturze dla tego samego substratu: 53% [Rozendal i inni, 2006] i bliższa wartościom uzyskiwanym w aparatach wykorzystujących ścieki bytowe jako substrat: 9,8% [Ditzig i Logan, 2007].

Wnioski

Udowodniono możliwość przeprowadzenia bioelektrolizy, poprzez przyłożenie napięcia znacznie niższego, niż wymagane do zajścia elektrolizy wody bez użycia mikroorganizmów.

Mikroorganizmy aktywne elektrycznie wykazują wrażliwość na stosowanie wyższych napięć.

Bakterie metanogenne zawarte w stosowanym osadzie dennym zużywają większość pożywki produkując niepożądany metan. Należy zatem poszukiwać metod ograniczenia aktywności metanogenów.

LITERATURA

- Call D., Logan B.E., 2008, Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane, *Env. Sci. Technol.* 42, 3401-3406. DOI: 10.1021/es8001822
- Chae K.J., Choi M.J., Lee J., Ajayi F.F., Kim S., 2008, Biohydrogen production via biocatalysed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis, *Internat. J. Hydr. Energy*, 33, 5184-5192. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.013
- Ditzig J., Liu H., Logan B.E., 2007, Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR), *Int. J. Hydr. Energy*, 33, 2296-2304. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.02.035
- Liu H., Logan B.E., 2004, Electricity generation using air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane, *Env. Sci. Technol.* 38, 4040-4046 DOI: 10.1021/es0499344
- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Euverink G.J.W., Metz S.J., Buisman C.J., 2006, Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalysed electrolysis, *Internat. J. Hydr. Energy*, 31, 1632-1640. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.006

Praca została wykonana dzięki funduszom przyznawanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach projektu badawczego Nr N R15 0049 10.