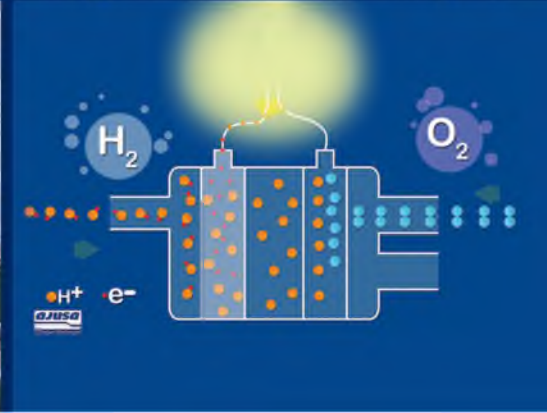
# ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА І ПАЛИВНІ КОМІРКИ



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

# ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ І ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

за загальною редакцією
Ю.М. Солоніна

Київ
ВИДАВНИЦТВО
КіМ
2018

**УДК 620.22:[669.018.73+ 662.6/.9]"2016/2018"**
**Ф 94**

Редакційна колегія:
голова – академік НАН України Ю.М. Солонін
відповідальний секретар – О.Г. Єршова

Члени редакційної колегії:
І.І. Білан, Т.В. Гудименко, Л.О. Ковальова

Друкується згідно з рішенням Наукової ради цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій"

**Ф94** **Фундаментальні** аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій/ за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. – К.: «КІМ", 2018. –260 с.

ISBN 978-617-628-070-5

Видання включає основні результати наукових досліджень, виконаних в провідних інститутах Національної академії наук України в рамках цільової комплексної програми наукових досліджень "Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій" на протязі 2016–2018 років. Монографія буде корисна фахівцям в галузі водневої енергетики.

**УДК 620.22:[669.018.73+ 662.6/.9]"2016/2018"**

ISBN 978-617-628-070-5

# ВСТУП

В розвинених країнах світу виконувалось і виконується багато програм, які ставлять за мету проведення наукових і науково-технологічних розробок для реалізації більш широкого впровадження водневих і паливно-комірчаних технологій. В рамках європейської програми Horizon 2020 на цей напрямок передбачено витратити протягом 2014–2020 років близько 665 млн. $. Свої національні програми щодо водню і паливних комірок мають Німеччина, Франція, Англія, Скандинавія.

Мета цих програм – зробити водневий транспорт в Європі реальністю. Передбачається задіяти 200 легкових електромобілів на паливних комірках, 125 вантажних автомобілів, 25 нових водневих заправок в 10 країнах Європи. Окрім застосування на транспорті, водневі паливні комірки можуть використовуватись в якості резервного та аварійного живлення, енергозабезпечення окремих регіонів та садиб, для живлення портативної електроніки, персональних комп'ютерів та ін.

Визнано, що «спалювання" в паливних комірках дійсно є найбільш ефективним методом перетворення хімічної енергії водню в електрику. Водень і паливні комірки є ключовим питанням на шляху до створення економіки, що базується на чистій енергетиці, до зменшення шкідливих викидів в атмосферу, як передбачається у розвинених країнах, на 80% до 2050 року і зниження залежності від поставок імпортних палив. Водночас це сприятиме диверсифікації вітчизняних джерел енергії і застосуванню сучасних енергоносіїв та технологій в усіх секторах економіки.

Україна після багатьох десятиріч залежності від імпорту традиційних енергоносіїв повинна сформулювати нове бачення нашого енергетичного майбутнього – широке використання вітчизняних відновлюваних ресурсів для отримання чистої енергії, зокрема у вигляді хімічної енергії водню, з метою енергозабезпечення не тільки транспортних засобів, але також окремих регіонів, підприємств, будинків і садиб. В останні роки все більшої популярності набувають розподілені системи генерації електричної енергії, тобто її виробництво для окремих невеликих міст, районів, будинків, садиб. В даному випадку водень, як унікальний енергоносій, і паливні комірки здатні відіграти вирішальну роль в створенні систем автономного енергозабезпечення.

Чисті енерготехнології, які використовують в якості енергоносія водень, можуть гармонійно поєднуватись з системами, що базуються на відновлюваних джерелах енергії (ВДЕ), в першу чергу сонячної, вітрової, геотермальної та ін. Якщо послідовно стояти на позиції використання водню як найбільш ефективного, технологічного і чистого енергоносія, то і отримувати його треба використовуючи також чисте первинне джерело енергії, а саме, в першу чергу, сонце або вітер. Таким чином, маючи на увазі таке органічне поєднання відновлюваної енергетики та водневих технологій, можна говорити про відновлювано-водневу енергетику.

Європейські країни планують до 2020 року досягти використання ВДЕ на рівні до 20% від загального енергоспоживання. В Україні цей показник становить лише 2% при загальній потужності ВДЕ близько 650 МВт. В той же час Україна має унікальні можливості широкого використання ВДЕ. При загальному щорічному споживанні енергоресурсів на рівні 200 млн. т у.п. (умовне паливо) потенціал вітрової енергії на території України оцінюється в 20÷30 млн. т у.п. на рік, сонячної енергії – 400 млн. т у.п на рік, відновлюваних ресурсів біомаси – 22 млн. т у.п. на рік.

Одним із недоліків основних видів ВДЕ, таких як сонячне випромінювання, вітер, є періодичність їх дії, або зміна інтенсивності як на протязі доби, так і впродовж року. Тому актуальним стає питання щодо акумулювання залишкової енергії і її подальша утилізація в період, коли інтенсивність зазначених джерел мінімальна. Використання водню в якості акумулятора енергії в даному випадку вважається найбільш перспективним.

Таким чином, для енергетичної та екологічної безпеки України у майбутньому актуальним є більш широке залучення нетрадиційних енергоносіїв, в першу чергу, водню, використання для його отримання ВДЕ, що не тільки сприятиме диверсифікації забезпечення енергоносіями як центральних так і особливо розподілених енергогенеруючих систем, але й відіграватиме важливу роль у створенні низько-вуглецевої національної економіки. Використання паливних комірок, що працюють на водні, який отримується на базі відновлюваних енергоресурсів, це шлях до майже повної відмови від викидів, що містять вуглець.

Щоб всього цього врешті решт досягти, треба розуміти, що широке впровадження водневих технологій і паливних комірок потребує подальших фундаментальних та інженерних досліджень, створення новітніх матеріалів, процесів і технологій, а також реалізації низки демонстраційних проектів.

Саме всім цим питанням і присвячена дана монографія. Вона буде корисна для фахівців, які працюють в галузі відновлюваної енергетики, опікуються проблемами акумулювання надлишкової енергії, розробляють сучасні воднево-кисневі паливні комірки та системи їх забезпечення воднем.

# РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ ПРИ МАКСИМАЛЬНІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ

Таширев О.Б.[1], Говоруха В.М. [1], Гаврилюк О.А. [1], Сіома І.Б. [1], Матвєєва Н.А. [1], Таширева Г.О. [1], Ястремська Л.С. [2], Бєлікова О.Ю.[1]

[1]Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного Національної академії наук України, 03143, м. Київ, вул. Заболотного 154, tach2007@ukr.net
[2]Національний Авіаційний Університет, проспект Космонавта Комарова 1, Київ, 02000

## Вступ

Мікроорганізми-продуценти водню були відкриті Луї Пастером у 1861 році [1]. Саме клостридії ознаменували епохальне відкриття нового явища у біології – анаеробіозу. За визначенням Луї Пастера "Анаеробіоз – це життя без кисню". Починаючи з 1861 року, і до початку Першої світової війни вивчення анаеробних мікроорганізмів набуло широкого розповсюдження у всій Європі, а також у Росії [2]. Подальше вивчення фізіології та метаболізму облігатно анаеробних мікроорганізмів здійснювали його послідовники Кальмет, Негр, Боке [3], Плотц та Желозо [4].

Наприкінці XIX та на початку XX століть дослідження анаеробних мікроорганізмів проводились переважно у напрямі вивчення зброджування вуглеводів [3]. Проте Перша та Друга Світові Війни спонукали мікробіологів детально вивчати патогенні клостридії-збудники гангрени та інших раневих інфекцій, що пов'язані з бойовими діями [5, 6].

У другій половині XX століття анаеробні метанутворювальні мікробні угруповання набули широкого застосування знешкодження астрономічних обсягів органічних сполук, що накопичувались в результаті господарювання людини. З огляду на той факт, що первинною фазою метанового бродіння є гідроліз високомолекулярних сполук (полімерів) так званими первинними анаеробами, були розпочаті детальні дослідження закономірностей їх метаболізму, до яких відносяться і воденьсинтезувальні клостридії [7, 8, 9].

Проте у подальшому дослідження клостридій та інших первинних анаеробів отримало несподіваний поворот. На початку XXI століття гостро постало питання про отримання екологічно чистих енергоносіїв. Підписання багатьма країнами світу Кіотського протоколу передбачало впровадження масштабних заходів щодо зменшення викидів парникових газів в атмосферу [10]. Метан і є тим парниковим газом, викиди якого до атмосфери визначили неприпустимим. Крім того, було визнано стратегічно важливим на світовому рівні необхідність розвитку водневої енергетики. Дійсно, молекулярний водень є екологічно безпечним енергоносієм, тому що при його згоранні утворюється тільки вода [11, 12]. Крім того, водень є набагато ефективнішим енергоносієм у порівнянні з метаном та іншими видами вуглеводневого палива [13]. Ще більш перспективним є використання водню для його трансформації електроенергію у паливних комірках. На загальноприйняту думку, водень є основою енергетики майбутнього [12].

Проте, за висловом Луї де Бройля "Кожен успіх наших знань породжує більше проблем, ніж вирішує їх". На теперішній час стратегічно важливою проблемою є отримання у промислових об'ємах дешевого $H_2$. Вочевидь, електроліз води є економічно збитковим процесом. Інші технології отримання водню (наприклад, крекінг органічних сполук, плазменні техноло-

гії) є ефективними, проте неминуче призводять до системного та масштабного забруднення довкілля вторинними токсичними продуктами. Так, при крекінгу рослинних і тваринних полімерів неминуче утворюються оксиди азоту, фосфору та сірки. При контакті з атмосферною вологою ці оксиди утворюють високодисперсні аерозолі кислот. Зараз існують сорбційні технології знешкодження цих продуктів, але вони є або малоефективними, або високовартісними [11, 12, 14, 15].

На відміну від зазначених методів технології отримання біоводню, біологічні методи є найбільш перспективними. Так, джерелом (субстратом) отримання біоводню є величезні об'єми органічних відходів, що пов'язані із життєдіяльністю людини. До них відносяться відходи мегаполісів (змішані харчові відходи та ін.), відходи численних харчових виробництв, консервні та овочепереробні підприємства, сільськогосподарські відходи рослинництва і тваринництва [12, 16]. Вони потребують створення промислових технологій їх знешкодження, а постійне їх продукування гарантує поповнення сировини. У разі поєднання процесів знешкодження відходів з отриманням $H_2$ одночасно вирішується принаймні дві стратегічні проблеми світового рівня: знешкодження екологічно небезпечних (токсичних) відходів та стабільне і потужне отримання екологічно чистого енергоносія $H_2$. Ще однією позитивною ознакою водневого зброджування органічних відходів є відсутність вторинних токсичних продуктів. Так, якщо при термокрекінгу органічних сполук утворюються оксиди фосфору, азоту і сірки, то при водневому бродінні ці сполуки втягуються у мікробний метаболізм та накопичуються у мікробній біомасі. З огляду на викладене біоводневі технології є стратегічно важливими та найбільш перспективними для майбутнього людства [11, 12, 14, 15].

Проте розробка біотехнологій синтезу $H_2$ із змішаних органічних відходів має ряд методологічних проблем. До них відносяться такі.

1. Змішані органічні відходи (зокрема, харчові) складаються з багатьох класів органічних сполук – твердих полімерів (білки, целюлоза, лігнін та ін.), високомолекулярних розчинних сполук вуглеводів, білків, органічних кислот і спиртів. Саме тому селекція мікробного угруповання, що забезпечує швидке та ефективне водневе зброджування всіх згаданих сполук становить значну методологічну проблему.

2. Змішані органічні відходи є концентратом субстратів, і їх спонтанна (неконтрольована) мікробна деструкція призводить до швидкого утворення широкого спектру концентрованих токсичних сполук : сірководню, аміаку, жирних кислот [17, 18]. Тому необхідним є контролювання процесу зброджування відходів та підтримка оптимальних значень *інженерно-технологічних параметрів (ІТП)* ферментації.

3. Для розробки новітніх біотехнологій отримання $H_2$ необхідно детально вивчити процес анаеробної деструкції змішаних органічних відходів, створити узагальнюючу модель метаболічних шляхів деструкції органічних сполук анаеробними мікробними угрупованнями та на її основі розробити біотехнологічний алгоритм контролю та регуляції базових ІТП водневих біотехнологій. До них віднесено такі: pH, редокс-потенціал культуральної рідини, температура, розмір часток відходів, швидкість та частота масообміну, співвідношення об'ємів твердої (відходів) та рідкої фаз (води), конструкція ферментера, склад воденьсинтезувального мікробного угруповання, тип регуляторів мікробного метаболізму та ін.

Протягом 20 років нами досліджувалися закономірності водневого зброджування як окремих органічних сполук, так і змішаних органічних відходів окремими штамами та мікробними угрупованнями анаеробних мікроорганізмів. Завдяки цим дослідженням нами розроблено теоретичну модель та біотехнологічний алгоритм ефективного та швидкого зброджування екологічно небезпечних органічних відходів з отриманням молекулярного водню – до 50 % у газовій фазі.

Отже, $H_2$ є високоенергетичним, екологічно чистим та найбільш перспективним енергоносієм серед джерел альтернативної енергії. Найбільш рентабельним напрямком його промислового отримання є мікробне зброджування органічних речовин, оскільки екологічно небезпечні тверді змішані харчові відходи мегаполісів є дешевим та постійно поновлюваним субстратом для мікробного синтезу $H_2$.

Тому метою нашої роботи була розробка оптимального режиму зброджування екологічно

небезпечних змішаних харчових відходів з отриманням екологічно чистого енергоносія $H_2$.

## Матеріали і методи

Для досліджень закономірностей водневого зброджування *змішаних харчових відходів* (ЗХВ) та оптимізації ІТП ферментації використовували горизонтальний ферментер з об'ємом робочої камери 20 л (рис. 1А).

Діючою основою біотехнології є розроблений нами *гранульований мікробний препарат* (ГМП) (рис. 1Б). Він містить активні воденьсинтезувальні мікроорганізми та регулятори їх метаболізму. Основними перевагами ГМП є простота його виготовлення, зберігання та застосування. Висока активність метаболізму мікроорганізмів дозволяла швидко зброджувати широкий спектр субстратів з інтенсивним синтезом $H_2$.

Для ефективного зброджування відходів використовували *регулятори мікробнго метаболізму* (РММ). Комплекс водорозчинних сполук, що швидко компенсують негативну дію мікробних екзометаболітів, становив основу РММ-1. входить. РММ-2 включав комплекс нерозчинних сполук, що забезпечував зменшення токсичності екзометаболітів у міру їх накопичення у культуральному середовищі.

Універсальним експрес-індикатором мікробного метаболізму слугував 0,1% розчин бромтимолблау (БТБ). Він використовувався як редокс-індикатор, адже при Eh< -– 200 мВ (pH = 6,0…7,8) знебарвлювався. Крім того, його застосовували одночасно як pH-індикатор: за pH>7 він забарвлювався у синій колір, pH=7 – у зелений, 5<pH<6 – у жовтий, а за pH<5 – у жовто-гарячий.

Оптимізацію ІТП проводили, використовуючи суміш харчових відходів у рівному ваговому співвідношенні. Відходи включали широкий спектр органічних сполук рослинного і тваринного походження: сирі картопля, огірки, капуста, помідори, кабачки, морква, яблука, петрушка, куряче філе, варені картопля, куряче філе, локшина, хліб. Відходи подрібнювали до розміру ребра 1–2 см.

Пастеризовану протягом 10 хв. суміш відходів охолоджували, завантажували до робочої камери ферментера та заливали водопровідної водою. Потім додавали 20 г гранульованого мікробного препарату (ГМП), 140 г РММ-2 та 300 мл індикатора БТБ.

Ферментер герметично закривали, послідовно приєднавши газ-контролер та газгольдер. Ферментацію проводили за температури 30°С. За необхідності періодично вносили РММ-1.

Контроль ефективності процесу здійснювали за наступними показниками: pH, редокспотенціал (Eh, мВ), об'єм синтезованого газу; склад синтезованого газу.

Крім колориметричного контролю за допомогою БТБ, показники pH і редокс-потенціалу культуральної рідини визначали потенціометричним методом (pH-метр-мілливольтметр "pH-150 МА"). Показник pH визначали пористим скляним електродом ЭСК-10603/4, а Eh – вимірювальним платиновим електродом ЭПВ-1 і хлорсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1М3.

Об'єм синтезованого газу визначали за об'ємом води, що було витиснуто з газгольдера у приймний колектор.

Склад синтезованого газу аналізували на газовому хроматографі ЛХМ-8-МД [19] за пло-

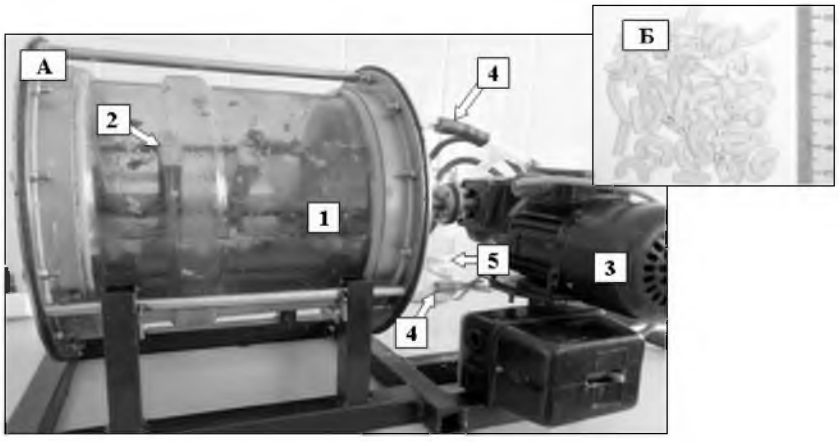



**Рис. 1.** А – Установка для зброджування змішаних харчових відходів (1 – робоча камера ферментера; 2 – лопасті для перемішування відходів; 3 – мотор для перемішування відходів, 4 – штуцери для внесення регуляторів, відбору культуральної рідини та відведення синтезованого газу, 5 – газ-контролер, до якого послідовно приєднаний газгольдер; Б – Загальний вигляд гранульованого мікробного препарату для водневого зброджування змішаних харчових відходів

щею піків її компонентів. Хроматограф обладнаний двома сталевими колонками – одна (I) для аналізу $H_2$, $O_2$, $N_2$ і $CH_4$, друга (II) – для аналізу $CO_2$. Параметри колонок: I – $l$ = 3 м, $d$ = =3 мм, з молекулярним ситом 13X (NaX); II – $l$ = 2 м, $d$ = 3 мм, з носієм Рогарак-Q; температура колонок + 60 °С, температура випарювача + 75 °С, температура детектора (катарометра) + 60 °С, струм детектора – 50 мА. Газ-носій – аргон, швидкість протоку газу – 30 $см^3$/хв.

Про завершення ферментації свідчили: деструкція часток відходів, стабілізація pH та редокс-потенціалу середовища, припинення синтезу газу, зменшення концентрації $H_2$.

Ефективність водневого зброждування ЗХВ підвищували за рахунок оптимізації частоти перемішування відходів ***N*** – співвідношення тривалості перемішування до тривалості паузи, та співвідношення маси рідкої та твердої фаз (вода – тверді відходи) – ***R***. Це дозволяло підтримувати оптимальні значення pH та редокс-потенціалу середовища.

Оптимальний режим масообміну визначали у трьох варіантах: 1). відсутність перемішування; 2). 0,5 хв. перемішування / 60 хв. паузи; 3). 15 хв. перемішування / 30 хв. паузи. Швидкість обертання лопастей ферментера становила 24 оберти/хв.

Оптимальне співвідношення відходів до води визначали у трьох варіантах: 1). 1:1 (2 кг відходів: 2 кг води); 2). 1:3 (2 кг відходів: 6 кг води); 3). 1:6 (1 кг відходів: 6 кг води).

Ефективність ферментації оцінювали за наступними ІТП.

*Тривалість зброджування* (***T, доби***) – час деструкції відходів з моменту їх завантаження у ферментер до максимальної деструкції відходів та припинення процесу бродіння (припинення синтезу газу, зменшення концентрації водню в газовій суміші та ін.).

*Вихід молекулярного водню* (***$VH_2$, л***) – кількість літрів $H_2$, синтезованого мікроорганізмами з 1 кг відходів у перерахунку на їх абсолютно суху масу (АСМ).

*Коефіцієнт деструкції відходів* (***Kd***) – співвідношення початкової та кінцевої маси відходів у (перерахунку на АСМ), що характеризує ступінь деструкції відходів.

Масштабування оптимізованого процесу зброджування відходів проводили у розробленому нами дослідно-промисловому ферментері об'ємом 240 л (рис. 2). Особливістю конструкції ферментера є перемішування ферментаційної суміші за рахунок її перекачування насосом.

До ферментера вносили пастеризовану суміш харчових відходів загальною масою 19 кг. Серед них картопля (6 кг), яблука (4,5 кг), а також підгниле картопляне лушпиння (2 кг), макаронні вироби (2 кг), пліснявий чорний та білий хліб (1,5 кг), підгнилі рис з овочами (0,5 кг), вареники з капустою (0,5 кг), а також гречана каша, мюслі, стручки гороху, шкірки бананів загальною масою 2 кг. Як інокулят використовували 1,0 кг біомаси чотирьох анаеробних воденьсинтезувальних мікробних угрупувань у рівних вагових співвідношеннях (по 0,25 кг) – чорноземного грунту, гранульованого мікробного препарату (ГМП), активного мулу аеротенка (АМА), зброженого осаду метантенка (ЗОМ). Підтримання оптимуму pH та редокс-потенціалу середовища забезпечували РММ-1, що додавали за необхідності під час ферментації, та РММ-2 масою 2 кг, що було внесено на початку процесу. Співвідношення твердої та рідкої фаз становило 1:8. Режим масообміну: 2 хв перемішування / 15 разів на добу.

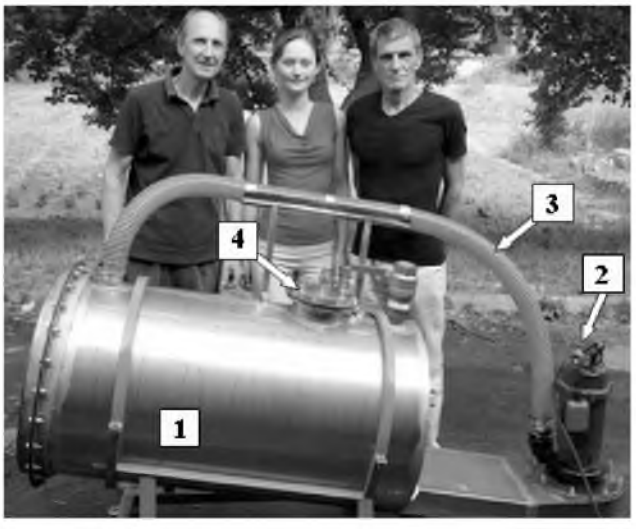



**Рис. 2.** Дослідно-промислова установка для зброджування відходів (1 – робоча камера ферментера; 2 – мотор для масообміну (перемішування) відходів; 3 – шланг для замкненого масообміну (оборотного перекачування) ферментаційної суміші; 4 – штуцери для внесення регуляторів, відбору культуральної рідини та відведення синтезованого газу)

## Результати і обговорення

### Термодинамічне обґрунтування новітньої біотехнології отримання біоводню з одночасним знешкодженням екологічно небезпечних змішаних харчових відходів

Зброджування органічних субстратів відбувається за реакцією дисмутації або диспропорціонування. Це означає, що молекула будь-якого органічного субстрату одночасно є донором та акцептором електронів, тобто одночасно як окиснюється, так і відновлюється [20]. Наприклад, глюкоза, що утворюється при гідролізі крохмалю, зброджується анаеробними мікроорганізмами відповідно до рівняння [21, 22, 23, 24]:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = 4H_2 + 2CO_2 + +2CH_3COOH,\ DG_o = -184\ kJ/M. \quad (1)$$

Частина молекули глюкози відновлюється до $H_2$, а інша частина – окиснюється до $CO_2$ та ацетату. Фактично $H_2$ утворюється завдяки відновленню двох протонів дегідрогеназами (гідрогеназами): $2H^+ + 2e = H_2$. Стандартний редокс-потенціал Ео' цієї реакції, відповідно до рівнянь Пурбе становить –414 мВ [9, 25]:

$$Eh = 0{,}000 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0591 \cdot lgPH_2. \quad (2)$$

У наведеному рівнянні (2) 0,000 мВ є стандартним електрохімічним потенціалом відновлення $2H^+$ до $H_2$ при pH = 0,0. Показник 0,0591 pH є коефіцієнтом перерахунку редокс-потенціалу відповідно до величини pH, а $lgPH_2$ враховує парціальний тиск $H_2$ у середовищі. За стандартних умов приймається, що парціальний тиск $H_2$ становить 1,0 атм. Тому $lgPH_2 = lg1 = 0$ та $0{,}0591\ lgPH_2 = 0$. Для біологічних редокс-реакцій за стандартний показник pH приймається величина 7,0. Звідси Eh = 0,000 – –0,0591 pH = 0,000 – 0,0591 7 = 0,000 – 0,4137 = =– 0,414 В = –414 мВ.

Наведені розрахунки свідчать про те, що ефективне водневе зброджування органічних сполук (як твердих полімерних, так і розчинних) відбувається у нейтральному середовищі та за низького значення редокс-потенціалу (тобто, за облігатно анаеробних умов).

З рівняння (1) очевидно, що при зброджуванні органічних речовин відбувається сильне закислення середовища, тому що з 1 моля глюкози синтезується 2 моля $CH_3COOH$. Накопичення органічних кислот неминуче призводить до інгібування водневого зброджування за механізмом зворотного зв'язку [26, 27]. Але у найбільшому ступені пригнічення синтезу $H_2$ відбувається за рахунок істотного підвищення редокс-потенціалу при закисленні середовища. Так, при pH = 7,0 оптимальний для воднего бродіння редокс-потенціал становить – 414 мВ, а при pH = 3,0 редокс-потенціал підвищується (рівняння 2) до –180 мВ (рис. 3).

Звідси очевидно, що для ефективного воднего зброджування органічних сполук необхідна перманентна регуляція pH, а саме – підтримання на рівні 7,0.

Розглянемо шляхи регуляції pH при воднему бродінні. Загальноприйнятим є нейтралізація сильними лугами – NaOH та KOH. Проте він має істотний недолік – при щонайменшому перевищенні концентрації лугу pH збільшується до 12,0–14,0, що призводить до загибелі мікроорганізмів. Тому цей шлях коригування pH є вкрай непідхожим для водневого зброджування. Регулювання pH може досягатися також за рахунок додавання насичених розчинів слабких лужних сполук, таких як $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$, $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$. Проте цей шлях теж має певні недоліки, які унеможливлюють його застосування у промислових біотехнологіях. Так, при гідролізі полімерів відбувається

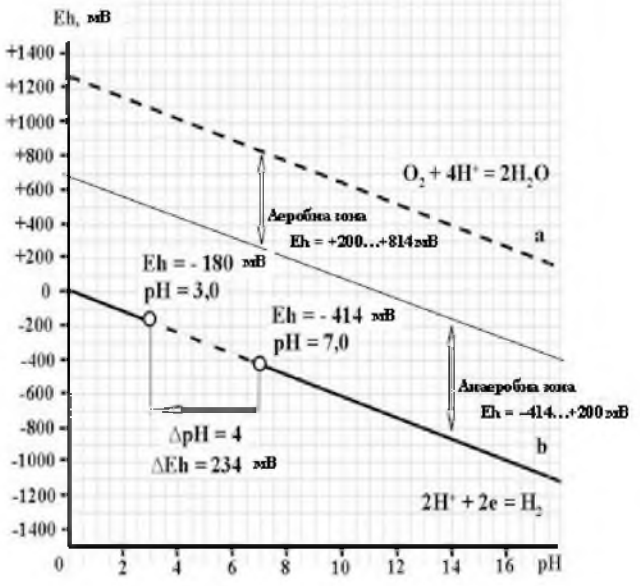



**Рис. 3.** Вплив pH на Eh (редокс-потенціал) та ефективність воднего зброджування: a (верхня) і b (нижня) – границі стабільності води; a: $O_2+4H^+=2H_2O$, $Eh=1{,}228–0{,}0591 \cdot pH – 0{,}0295\ lgPH_2$; b: $2H^+ + 2e=H_2$, $Eh = 0{,}000 – 0{,}0591 \cdot pH – 0{,}0591\ lgPH_2$.

потужне закислення середовища. Тому для нейтралізації середовища необхідне внесення значної кількості цих лугів, що призводить до істотного збільшення об'єму середовища, іноді більшого за початковий об'єм ферментаційної суміші. Крім того, зазначені сполуки однозначно призведуть до пригнічення мікробного метаболізму внаслідок підвищення іонної сили середовища. Нарешті, фосфатні буфери у високій концентрації пригнічують бродіння внаслідок надмірної концентрації фосфору (як біологічно активної сполуки).

Звідси очевидно, що для ефективної нейтралізації середовища мають бути використані нерозчинні та небіологічно активні слабо лужні буферні сполуки. Найбільш підхожим є $CaCO_3$. За будь-якої високої концентрації він не може впливати на мікробний метаболізм внаслідок його нерозчинності. Вельми позитивною властивістю є його втягування в реакцію нейтралізації корелятивно до накопичення у середовищі кислих метаболітів. Будь-яка кількість органічної кислоти, що утворилась, негайно буде нейтралізована карбонатом. Крім того, частинки $CaCO_3$ є сорбентом. На їх поверхні концентруються анаеробні мікроорганізми, що призводить до створення локальної низькопотенціальної зони та внаслідок цього – до підвищення ефективності синтезу $H_2$. З огляду на те, що $CaCO_3$ є нерозчинною сполукою, для забезпечення нейтралізації кислих метаболітів дуже важливим є інтенсивне перемішування ферментаційної суміші.

Для ефективного водневого бродіння, крім нейтрального pH, необхідні низькопотенціальні умови (–414 мВ). Очевидно, що для цього необхідно, насамперед, видалення повітря ($O_2$) та зниження редокс-потенціалу середовища до електронегативних значень. Видалення повітря може досягатись завдяки продуванню газової фази у біореакторі аргоном, азотом та вуглекислим газом. Для зниження редокс-потенціалу здебільшого використовується сульфід натрію ($Na_2S{\cdot}9H_2O$), який знижує редокс-потенціал до –180...–200 мВ. Проте для промислового водневого зброджування зазначені способи видалення повітря та зниження редокс-потенціалу є технологічно складними та високовартісними. При великих об'ємах біореакторів, 5000–10000 м$^3$, зазначені способи взагалі практично неможливі.

На противагу фізико-хімічним способам pH-Eh регуляції є простий та ефективний спосіб мікробної регуляції. На рис. 3 показано, що аеробній зоні відповідає діапазон значень Eh = +200...+814 мВ. За наявності аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів відбувається швидке видалення кисню ($C_{орг} + O_2 \rightarrow CO_2$) та зниження редокс-потенціалу до –300...–400 мВ [28]. Отже, застосування аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів забезпечує створення оптимальних умов для анаеробного зброджування органічних сполук воденьсинтезувальними мікроорганізмами. Звідси випливає, що для промислових біотехнологій необхідне використання змішаних мікробних угруповань, до складу яких входять аеробні, факультативно та облігатно анаеробні мікроорганізми.

Анаеробні метаболічні шляхи зброджування органічних сполук є диверсифікованими. Це означає, що подальший метаболізм продуктів гідролізу полімерних органічних сполук (крохмалю. білків) може здійснюватися не тільки воденьсинтезувальними бактеріями, але і конкурентними до них ацетогенними, сульфатвідновлювальними та метаногенними мікроорганізмами:

$$4H_2 + 2CO_2 = CH_3COOH + 2H_2O,$$
$$4H_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ = H_2S + 4H_2O,$$
$$HCO^-_3 + H^+ + 4H_2 = CH_4 + 3H_2O \quad [9].$$

За наявності таких конкурентних шляхів $H_2$ у газовій фазі практично відсутній. Так, при сульфатредукції та метаногенезі споживаються по 4 молі водню. Тому для ефективного водневого бродіння необхідно позбавитися конкурентних метаболічних шляхів.

Воденьсинтезувальні бактерії роду *Clostridium* мають ряд позитивних властивостей, які дозволяють швидко та ефективно отримувати H2 із змішаних харчових відходів. Так, клостридії мають широкий "метаболічний потенціал", тобто вони можуть зброджувати тверді полімерні та розчинні субстрати, що належать до різноманітних класів органічних сполук, як то білки, амінокислоти, целюлоза, крохмаль, вуглеводи, органічні кислоти, спирти та ін. [28]. Тому клостридії найбільш підхожі для вод-

невого зброджування широкого спектру змішаних органічних відходів.

Наявність у клостридій низькопотенційних кінцевих переносників електронів виключає інгібування метаболізму кінцевим продуктом – молекулярним воднем. Фередоксини клостридій мають стандартний редокс-потенціал –400…–420 мВ, і тому навіть при дуже високих концентраціях $H_2$ із стандартним редокс-потенціалом –414 мВ не пригнічує метаболізм, а значить і синтез власне водню [28]. Наявність фередоксинів забезпечує таку високу стійкість клостридій до $H_2$, що ще наприкінці XIX століття водень використовували як "інертний газ" для ізоляції клостридій у анаеробних агарових трубках [2].

Таким чином, теоретичний огляд можливих шляхів ефективного водневого синтезу при зброджуванні змішаних органічних відходів призвів до таких висновків.

1. Необхідними та достатніми умовами є нейтральне середовище (pH = 7,0) та низький редокс-потенціал (Eh = –400… –414 мВ).
2. При ферментації органічних сполук необхідна ретельна регуляція pH та Eh. Відхилення від оптимальних показників призводить до катастрофічного пригнічення деструкції органічних сполук та синтезу водню.
3. Ефективна регуляція pH має досягатися за використання хімічно інертного та нетоксичного $CaCO_3$.
4. Швидка та ефективна регуляція Eh досягається за рахунок використання змішаних мікробних угруповань, до складу яких, крім воденьсинтезувальних, входять аеробні та факультативно анаеробні мікроорганізми. Останні швидко відновлюють кисень повітря до води та знижують редокс-потенціал до оптимальних значень для синтезу $H_2$, тобто до –380… –400 мВ.
5. Отримані на основі термодинамічних розрахунків теоретичні положення слугують основою для розробки оптимальної біотехнології водневого зброджування змішаних органічних відходів, а також для створення анаеробного ферментера оптимальної конструкції.

## Експериментальне підтвердження термодинамічних розрахунків новітньої біотехнології отримання $H_2$ з одночасним знешкодженням екологічно небезпечних харчових відходів

Встановлено, що за зброджування відходів масообмін є необхідним для забезпечення оптимальних значень показників pH та редокс-потенціалу середовища. Це досягалось за рахунок рівномірного розподілу мікроорганізмів, твердих часток відходів у середовищі, а також регуляторів мікробного метаболізму.

За зброджування відходів без перемішування практично повністю пригнічувались як синтез $H_2$, так і деструкція відходів. Про це свідчать отримані ІТП ферментації. Так, коефіцієнт деструкції відходів, ***Kd***, складав лише 4. Час деструкції $\boldsymbol{T}$ = 6,5 діб. Вихід водню $\boldsymbol{VH_2}$ також був незначним і становив 14 л/кг відходів. Максимальна концентрація $H_2$ становила 38 %. Режим без перемішування не забезпечував рівномірного перерозподілу відходів, мікроорганізмів та регуляторів мікробного метаболізму. Частки відходів розшаровувались на дві фази. Частина з них щільним шаром осідала на дні ферментера, а друга – спливала на поверхню рідкої фази. Обидві фракції обмежували рівномірний розподіл мікроорганізмів серед відходів. Внаслідок цього відбувалось катастрофічне закислення середовища (до pH = 4,0) на поверхні твердих часток. Крім того, такий режим не забезпечував рівномірного розподілу регуляторів мікробного метаболізму, що мали зменшити негативну дію екзометаболітів мікроорганізмів.

Масообмін забезпечував рівномірний розподіл часток відходів, мікроорганізмів та РММ. Це покращило доступ мікроорганізмів до субстрату, видалення токсичних екзометаболітів з поверхні відходів та прискорило їх нейтралізацію в культуральній рідині. Таким чином, масообмін забезпечив підтримання оптимальних значень pH та Eh середовища. Перемішування відходів з частотою $\boldsymbol{N}$ = 0,5 хв. перемішування / 60 хв. паузи забезпечувало прискорену деструкцію відходів та високу ефективність синтезу $H_2$ мікроорганізмами. У такому режимі час деструкції відходів ($\boldsymbol{T}$) становив лише 5 діб. Коефіцієнт деструкції відходів ***Kd*** = 59. Вихід вод-

ню $VH_2$ становив 44 л/кг відходів. Максимальна концентрація водню становила 30 %.

Проте максимальна ефективність зброджування досягалась з частотою перемішування ***N*** = 10 хв. перемішування / 20 хв. паузи (рис. 4). Це забезпечувало не тільки рівномірний розподіл відходів, мікроорганізмів та регуляторів мікробного метаболізму, але і прискорене механічне руйнування часток відходів та змивання з їх поверхні екзометаболітів-інгібіторів. За такого режиму перемішування час деструкції відходів ***T*** становив усього 4 доби. Коефіцієнт деструкції ***Kd*** = 94. Вихід водню $VH_2$ становив 123 л/кг відходів. Максимальна концентрація водню становила 41 %.

Таким чином, режим перемішування з частотою ***N*** = 10 хв. перемішування / 20 хв. паузи є оптимальним. Він забезпечував максимальну деструкцію відходів за найкоротший час. При цьому досягався найвищий вихід водню ($VH_2$= = 123 л/кг відходів), тобто зростав у 9 разів порівняно із відсутністю перемішування.

Не менш важливим для забезпечення високої ефективності зброджування відходів є оптимальне масове співвідношення твердої (відходи) та рідкої (вода) фаз (***R***). З одного боку, це дозволяє мінімізувати об'єм води, а з другого – зменшує інгібування росту мікроорганізмів за рахунок високої концентрації субстрату та мікробних екзометаболітів.

За ***R*** = 1:1 процес ферментації був неефективним. Висока концентрація екзометаболітів у малому об'ємі рідини призводила до пригнічення синтезу $H_2$. За таких умов за 6,5 діб вихід $H_2$, $VH_2$, складав лише 35 л/кг відходів. Коефіцієнт деструкції відходів також був низьким, ***Kd*** = 5.

Збільшення об'єму рідкої фази значно покращувало процес (рис. 4). Співвідношення фаз ***R*** = 1:3 давало можливість ефективно регулювати мікробний метаболізм та збільшувати вихід $H_2$. Так, вихід водню $VH_2$ зріс у 3,5 рази. Тривалість циклу (***T***) скоротилася до 4 діб. Коефіцієнт деструкції відходів ***Kd*** зріс у 18 разів.

Було припущено, що подальше збільшення об'єму водної фази має призвести до підвищення ефективності синтезу $H_2$. Так, за ***R*** = 1:6 за найкоротший час (3 доби) досягався найвищий вихід водню $VH_2$ = 127 л/кг відходів. Проте ефективність деструкції відходів була майже в 1,5 рази нижча порівняно зі співвідношенням 1:3. Показник ***Kd*** становив тільки 67. Очевидно, що збільшення об'єму рідкої фази істотно підвищує ефективність процесу, – як коефіцієнт деструкції, так і вихід Н2. На нашу думку, оптимальним є ***R*** = 1:3, тому що воно забезпечує зменшення маси відходів у 93 рази, а вихід водню становить 123 л/кг відходів.

На рис. 4 динаміку водневого зброджування відходів за оптимізованого режиму.

Отримані інженерно-технологічні показники деструкції екологічно небезпечних харчових відходів та одночасного синтезу енергоносія (водню) стали основою для розробки конструкції дослідно-промислового ферментера і технологічного регламенту ферментації.

У такому ферментері співвідношення твердої та рідкої фаз становило 1:8, а режим масообміну становив 2 хв перемішування / 15 разів на добу. Наявність зовнішнього насосу забезпечувала необхідний масообмін для збалансованих процесів синтезу $H_2$ та деструкції змішаних харчових відходів.

В результаті було отримано такі базові інженерно-технологічні показники: $VH_2$ = 90 л з 1 кг відходів, ***Kd*** = 140, ***T*** = 4 доби.

Отримані показники у подальшому будуть використані для розробки промислового технологічного регламенту та масштабування ферментерів.

Головною метою ферментації є синтез екологічно чистого енергоносія – $H_2$ та високий природоохоронний ефект, тобто швидке та ба-

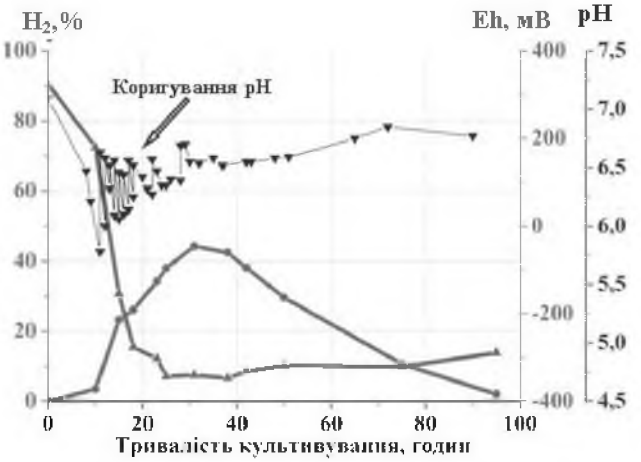



**Рис. 4.** Ефективність водневого зброджування харчових відходів за оптимізованих показників масообміну та співвідношення фаз

гатократне зменшення об'єму відходів. За 4 доби регульованої ферментації розмір часток відходів зменшується в 10–20 разів з 2–4 см до 1–3 мм. Натомість за спонтанного гниття частки не руйнуються та залишаються практично незміненими протягом місяців.

Перевагою отримання біоводню є те, що газову суміш можна спалювати безпосередньо із газгольдера без попереднього очищення (об'ємне співвідношення $H_2$: $CO_2$ = 1: 1).

## Узагальнення. Біотехнологічні аспекти водневого бродіння на основі термодинамічного прогнозування

На основі термодинамічного прогнозування закономірностей зброджування змішаних органічних відходів (твердих та розчинних) були сформульовані та експериментально підтверджені дві стратегічно важливі умови ефективного біотехнологічного процесу, а саме: Eh = –300…–400 мВ, pH = 6,0…7,0. Швидке зниження редокс-потенціалу досягається за рахунок використання аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів, а нейтралізація кислих продуктів гідролізу – внесенням надлишку $CaCO_3$.

Проте втілення цих простих, на перший погляд, вимог потребує одночасного ретельного контролю та регуляції декількох інженерно-технологічних параметрів. Необхідність урахування цих параметрів потребує окремого обговорення.

1. Регуляція показника pH за допомогою $CaCO_3$ є досить інерційним процесом, тобто нерозчинний карбонат повільно реагує з розчиненими кислотами. Тому для швидкого коригування pH разом з $CaCO_3$ необхідно додатково використовувати насичений розчин слабких основ, таких як $NaHCO_3$ та $Na_2CO_3$. У такій подвійній pH-буферній системі $CaCO_3$ забезпечує сталий pH на рівні близько 5,0, а розчинні карбонати відіграють роль "тонкого" дотитровування кислого розчину до величин 6,5…7,0.

2. Водневе зброджування змішаних харчових відходів є гетерофазним процесом. За такого процесу має місце розшарування на тверду та рідку фази. На початку бродіння у рідкій фазі знаходяться розчинні органічні сполуки, а на дні ферментера – тверді полімерні сполуки. Звідси очевидно, що з самого початку ферментації буде відбуватися різке закислення обох фаз, яке потребує негайного коригування pH. При внесенні до середовища $CaCO_3$ він відразу осідає щільним шаром на межі розділу фаз. Очевидно, що внесення розчинних pH-буферів може забезпечити коригування pH лише у рідкій фазі, а у шарі твердих відходів відбуватиметься катастрофічне закислення. З огляду на викладене очевидно, що швидке коригування pH у ферментаційному середовищі потребує ефективного масообміну. У більшості сучасних біотехнологій на цей показник не звертається достатньої уваги, проте оптимальні показники масообміну вкрай необхідні для забезпечення ефективності деструкції вихідних сполук та нарешті – ефективного синтезу $H_2$. Очевидно, що для достатнього масообміну необхідне використання потужних двигунів та роторів (перемішувачів) з такою конфігурацією, що забезпечить повне перемішування всієї маси відходів. Розповсюджені на теперішній час біореактори мають "вертикальну" конфігурацію. Вони представляють собою циліндри, у яких діаметр значно менший за їх висоту. Звідси очевидно, що тверді відходи за таких умов будуть утворювати щільний шар, який неможливо або майже неможливо перемішувати роторами будь-якого типу (пропелерні, шнекові та інші). Саме тому теоретичний розгляд особливостей технологічного процесу водневого зброджування твердих органічних відходів призвів до необхідності використання принципово іншої конструкції – горизонтальних циліндричних ферментерів.

Отже, розробка ефективних біотехнологій отримання $H_2$ є одним із пріоритетних напрямків розвитку альтернативної енергетики. Наразі технології водневого зброджування потребують вдосконалення у напрямку підвищення ефективності синтезу молекулярного водню, а також деструкції субстрату [29, 30]. Наприклад, показано отримання лише 65 л $H_2$ з 1 кг харчових відходів [30].

Для підвищення ефективності синтезу $H_2$ зараз застосовують термофільні режими зброджування, які суттєво здорожують процес. За таких умов показано зростання ефективності синтезу $H_2$ у 1,3 рази 63 л/кг відходів (мезофільний режим) до 81 л/кг (термофільний режим) [29]. Крім того, зростання виходу $H_2$ досягають

шляхом використання високоенергетичних субстратів (кукурудзяний крохмаль, гексози тощо). З таких субстратів вихід $H_2$ суттєво зростав та становив відповідно 150 л/кг і 311 л/кг відходів [31, 32]. Проте таке виробництво $H_2$ є нерентабельним, оскільки вимагає використання високовартісних субстратів. Високий вихід $H_2$ є природним, оскільки крохмаль та гексози повністю зброджуються до водню. Використана нами суміш продовольчих відходів, близьких до справжніх побутових, ресторанних та промислових харчових відходів, містила лише до 10% гексоз. Проте розроблений нами режим ферментації забезпечував вихід $H_2$ на рівні збродження крохмалю (до 127 л/кг відходів).

Розроблена нами технологія збродження змішаних харчових відходів забезпечує не тільки високий вихід $H_2$, але і швидку та ефективну деструкцію екологічно небезпечних відходів. З літературних даних показано низьку ефективність деструкції харчових відходів, яка коливається в межах 40–80% [31, 33], що відповідає Kd = 2,5–5,0. У нашому дослідженні було отримано високоефективну деструкцію відходів – 98–99% (Kd = 93–140), що суттєво перевищує наявні результати.

## Висновки

1. Висока ефективність синтезу $H_2$ та деструкції змішаних харчових відходів досягається за рахунок підтримання оптимальних показників pH та редокс-потенціалу культурального середовища.

2. Підтримання оптимальних pH та Eh забезпечується за оптимізації режимів ферментації, серед яких масообмін культуральної суміші та співвідношення мас твердої фази (харчових відходів) до рідкої (води) під час водневого збродження відходів є необхідною умовою ефективного водневого збродження відходів.

3. Збродження відходів в режимі без перемішування є неефективним для синтезу $H_2$ та деструкції відходів. Масообмін в режимі 0,5 хв. перемішування та 60 хв. паузи значно збільшує ефективність водневого збродження відходів. Проте він не є оптимальним через тривалу паузу, внаслідок чого відбувається розшарування часток відходів, накопичення екзометаболітів мікроорганізмів та пригнічення синтезу водню. Масообмін в режимі 10 хв. перемішування та 20 хв. паузи є оптимальним для ефективного синтезу $H_2$ з максимальною деструкцією відходів. Він забезпечував рівномірний розподіл компонентів середовища, що визначило високі інженерно-технологічні показники ефективності ферментації.

4. Співвідношення твердої фази до рідкої 1:1 є неоптимальним, адже призводить до пригнічення розвитку мікроорганізмів та інгібування процесу ферментації в цілому. Показано, що співвідношення твердої фази до рідкої 1:6 є ефективним для синтезу водню, проте не забезпечує ефективної деструкції відходів. Оптимальним для ефективного синтезу водню з максимальною деструкцією відходів є співвідношення твердої фази до рідкої 1:3.

5. Отримані результати є перспективними для розробки новітніх промислових біотехнологій деструкції відходів з одночасним синтезом $H_2$ та біоремедіації довкілля.

**REFERENCES**

**[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]**

*1. Пастер Л. Исследования о брожениях. Перевод с французского под редакцией и с комментариями Г.Л. Селибера с приложением статьи К.А. Тимирязева. Москва – Ленинград: Сельхозгиз; 1937. 478 с.*

*2. Гюнтер К. Руководство бактеріології і бактеріоскопіческой техніке. Саратовъ: (Б. и.); 1897. 418 с.*

*3. Кальмет А., Негр Л, Бокэ А. Руководство по микробиологической и серолдогической технике. М ; Л.: Биомедгиз; 1937. 600 с.*

*4. Plotz H., Geloso J. Relations entre la croissance des microorganismes anaerobies et le potential du milieu de culture. Ann. Inst. Pasteur. 1930; 45: 613-640.*

*5. Опыт советской медицины в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг. Т1-3. М.: Государственное издательство медицинской литературы; 1952.*

*6. Кузин М И., Костюченок Б.М. Раны и раневая инфекция. М.; Книга по Требованию; 1990. 592 с.*

*7. Дуда В.И. Теоретические и методические основы изучения анаэробных микроор-ганизмов. Пущино: НЦБИ АН СРСР; 1978. С. 7.*

*8. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию Учебное пособие. М.: Книжный дом "Университет"; 2001. 256 с.*

*9. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир; 1987. 567 с.*

*10. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата, Организация Объединенных Наций. 1998.*

*11. Nath K., Das D. Biohydrogen production as a potential energy resource – Present state-of-art. Journal of Scientific & Industrial Research. 2004; 63: 729-738.*

*12. Kapdan I.K., Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. Enzyme and Microbial Technology. 2006; 38: 569-582.*

*13. OECD/IEA Electricity Information for coal; Australian Energy Consumption and Production, historical trends and projections, ABARE Research Report 1999. 2008.*

*14. Kim H.Y. A low cost production of hydrogen from carbonaceous wastes. Int. J. Hydrogen Energy. 2003; 28: 1179-1186.*

*15. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будуще. Рос. хим. ж. 2006; L(6): 5-18.*

*16. Alibardi L., Cossu R. Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products. Waste Management. 2015; 36: 147-155.*

*17. Ababouch L., Chaibi A., Busta F. F. Inhibition of Bacterial Spore Growth by Fatty Acids and Their Sodium Salts. Journal of Food Protection. 1992; 55 (12): 980-984.*

*18. Lay J.J., Li Y.Y., Noike T Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. Water Research.* 1997; 31(6): 1518-1524.

*19. Berezkin V.G. Chemical methods in gas chromatography. Journal of chromatography library. 1983; 24: 311.*

*20. Lehninger A., Nelson D., Cox M., Principles of Biochemistry, 2nd ed. New York: Worth, 1993.*

*21. Khandelwal K.C. Hydrogen Production by Microorganisms. Progress in Hydrogen Energy. 1987; 53-57.*

*22. Noike T., Mizuno O. Hydrogen fermentation of organic municipal wastes.. Water Science and Technology. 2000; 42(12): 155-162.*

*23. Wakayama T, Miyake J. Hydrogen from biomass. Biohydrogen II, Pergamon Press, New York. 2001; 41-51.*

*24. Wen-Hsing Chen. Biological hydrogen production by anaerobic fermentation Retrospective Theses and Dissertations. Iowa State University; 2006. 126.*

*25. Pourbaix M Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press, London. 1966; 177-190.*

*26. Herrero A. A. End-product inhibition in anaerobic fermentations. Trends in biothechnology. 1983; 1(2): 49-53.*

*27. Sivagurunathana P., Senabc B., Lin C.Y. Overcoming propionic acid inhibition of hydrogen fermentation by temperature shift strategy. International Journal of Hydrogen Energy. 2014; 39(33): 19232-19241.*

*28. Gottschalk G. Bacterial Metabolism. Springer-Verlag New York XIII; 1979. 359 p.*

*29. Kim S., Shin H. Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. International Journal of Hydrogen Energy. 2008; 33(19): 5266-5274.*

*30. Wang X., Zhao Y.A. A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. International Journal of Hydrogen Energy. 2009; 34(1): 245-254.*

*31. Zhang R., El-Mashad H.M., Hartman K. and et. al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. Bioresource Technology. 2007; 98: 929-935.*

*32. Hawkes F.R., Hussy I., Kyazze G. and et. al. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. International Journal of Hydrogen Energy. 2007; 32(2): 172-84.*

*33. Elbeshbishy E., Nakhla G., Hafez H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Inuence of inoculum pre-incubation and inoculum source. Bioresource Technology. 2012; 110: 18-25.*

## DEVELOPMENT OF BIOTECHNOLOGIES FOR MOLECULAR HYDROGEN OBTAINING WITH MAXIMUM DESTRUCTION OF FOOD WASTE

Tashyrev O.B., Hovorukha V.M., Havryliuk O.A., Sioma I.B.[1],
Matvieieva N.A., Tashyreva H.O., Iastremska L.S., Bielikova O.Iu.

Molecular hydrogen is a high-energy, environmentally friendly and most promising energy carrier among alternative energy sources. Fermentation of organic matter is the most profitable direction of its industrial production, since environmentally hazardous solid food waste of megacities is cheap and constantly renewable substrate for microbial synthesis of H2. However, such biotechnologies require detailed study and efficiency improvement.

Therefore, the purpose of our work was to develop an optimal mode of fermentation of environmentally hazardous multi component food waste to obtain environmentally friendly energy carrier $H_2$.

On the basis of thermodynamic prediction of the regularities of food waste fermentation, two strategically important conditions for an effective biotechnological process were formulated and experimentally confirmed, namely: Eh = –300...–400 mV, pH = 6.0...7.0. Biotechnology developed by us provided not only high yield of $H_2$ ($\boldsymbol{VH_2}$ = 100-127 l/kg of waste), but also rapid ($\boldsymbol{T}$ = 3-4 days) and effective destruction of environmentally hazardous waste ($\boldsymbol{Kd}$ = 93-140).

We have developed the theoretical model and biotechnological algorithm for efficient obtaining of $H_2$ and rapid fermentation of environmentally hazardous organic waste. Obtained results are promising for development of novel industrial biotechnologies for synthesis of H2 with simultaneous destruction of waste and bioremediation of environment.

# ЗМІСТ

## Розділ 1. **ОТРИМАННЯ ВОДНЮ**

**ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ СИСТЕМ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІТРУ, СОНЯЧНОЇ РАДІАЦІЇ ТА ГЕОТЕРМАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ** ..... 4

*Кудря С.О., Морозов Ю.П., Кузнєцов М.П.*
Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, м. Київ-94, вул. Г. Хоткевича, 20А, geotherm@ukr.net

**РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ ПРИ МАКСИМАЛЬНІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ** ..... 15

*Таширев О.Б., Говоруха В.М., Гаврилюк О.А., Сіома І.Б., Матвєєва Н.А., Таширева Г О., Ястремська Л.С., Бєлікова О.Ю.*
Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного Національної академії наук України, 03143, м. Київ, вул. Заболотного 154, tach2007@ukr.net
Національний Авіаційний Університет, проспект Космонавта Комарова 1, Київ, 02000

**РОЗРОБКА ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ, ЗДАТНИХ ВИДІЛЯТИ ВОДЕНЬ З ВОДИ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 26

*Манілевич Ф.Д. Пірський Ю.К., Данильцев Б.І., Куций А.В., Козін Л.Х.*
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: fedor@ionc.kar.net

**ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ НА СВІТЛОЧУТЛИВОМУ АНОДІ РЕВЕРСИВНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ОПЦІЄЮ АКУМУЛЯЦІЇ ВОДНЮ ТА ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ** ..... 34

*Ткаченко Т В., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Корж Р.В., Кашковський В.І., Бортишевський В.А.*
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна, ttv13ttv@gmail.com, kash54vik@gmail.com

**РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ В ЗБАГАЧЕНИЙ ВОДНЕМ СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК** ..... 46

*Дудник О.М., Соколовська І.С.*
Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@nas.gov.ua

**ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ** ..... 57

*Долгіх Л.Ю., Столярчук І.Л., Старая Л.О., Пятницький Ю. І., Стрижак П.*
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, м. Київ, 03028, ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

**ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧН СИСТЕМИ З АКУМУЛЮВАННЯМ "СОНЯЧНОГО" ВОДНЮ** ..... 69

*Колбасов Г.Я., Русецький І.А., Щербакова Л.Г., Солонін Ю.М, Данилов М.О., Фоманюк С.С., Слободянюк І.О., Воробець В.С.*
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, вул. Кржижановського 3, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: larisa_c@ukr.net

**ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІДНОВЛЮВАНИХ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ПІД ДІЄЮ ВИДИМОГО СВІТЛА ЗА УЧАСТЮ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТІВ З ШАРУВАТИМИ НІОБАТАМИ** ..... 77

*Швалагін В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В., Строюк О.Л., Кучмій С.Я.*
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, проспект Науки, 31, e-mail: stephan@ukr.net

**ПЛАЗМО-ПАРО-КИСНЕВА ГАЗИФІКАЦІЯ ДОННИХ МУЛІВ ТА ІНШИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВІДХОДІВ** ..... 87

*Жовтянський В.А.*
Інститут газу НАН України, м. Київ, 03113, вул. Дегтярівська, 39, zhovt@ukr.net

**БЕЗМЕМБРАННИЙ ГЕНЕРАТОР ВОДНЮ ВИСОКОГО ТИСКУ** ..... 99

*Соловей В.В., Зіпунніков М.М, Шевченко А.А., Воробйова І.О., Семикін В.М.*
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, 61046, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

Розділ 2. **ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ**

**КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АТОМІВ АЗОТУ, ВКЛЮЧЕНИХ В СТРУКТУРУ ГРАФЕНОПОДІБНОГО КЛАСТЕРА, НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ** ..... 108

*Дем'яненко Є.М, Лобанов В.В., Гребенюк А.Г., Карпенко О.С., Картель М.Т.*
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, Demianenko_en@ukr.net

**РОЗРОБКА ДЖЕРЕЛ ВОДНЮ ДЛЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 116

*Щур Д.В., Боголепов В.О., Савенко О.Ф., Матисіна З.А., Золотаренко Ол.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко О.Д., Мелешевич К.А., Камінецька О.А., Копилова Л.І., Шапошнікова Т.І.*
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
dmitry.schur@gmail.com, shurzag@ipms.kiev.ua

**УДОСКОНАЛЕННЯ МАСОГАБАРИТНИХ ПОКАЗНИКІВ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ** ..... 127

*Мацевитий Ю.М., Соловей В.В., Чорна Н.А.*
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ, 61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, E-mail: nataliyachernaya7@gmail.com

**ВПЛИВ Ti, Fe І SI НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ І КІНЕТИКУ РОЗКЛАДУ $MgH_2$, СИНТЕЗОВАНОГО РЕАКТИВНИМ МЕХАНІЧНИМ СПЛАВЛЕННЯМ** ..... 133

*Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М.*
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh2017@ukr.net

**ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДЕНЬСОРБУЮЧИХ ТА ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ МН-ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕМЕНТУ ОБОРОТНОЇ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ** ..... 144

*Щербакова Л.Г., Патлун Д.В., Грайворонська К.В., Солонін Ю.М.*
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ,
03680, Київ-142,вул. Кржижановського, larisa_c@ukr.net

**РОЗРОБЛЕННЯ НОВИХ СПЛАВІВ ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ЯК ЕФЕКТИВНИХ ВОДЕНЬАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У ПРИСТРОЯХ ПОСТАЧАННЯ ВОДНЮ** ..... 156

*Завалій І.Ю., Березовець В.В., Денис Р.В., Штендер В.В.*
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, E-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua

**СТВОРЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ГЕТЕРОФАЗНИХ ВОДНЕВОСОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ТА ТИТАНУ** ..... 166

*Рудь О.Д., Прядко Т.В., Саввакін Д.Г., Лахник А.М.,*
*Дехтяренко В.А., Кір'ян І.М.*
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
03142, м.Київ, бульв. акад. Вернадського, 36 rud@imp.kiev.ua

**ОСОБЛИВОСТІ КОНСТРУКЦІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЄМНОСТЕЙ ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ** ..... 177

*Савицький М.М., Савицький О.М., Ващенко В.М., Шкрабалюк Ю.М.*
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,
03680, м. Київ-5, вул. Казимира Малевича, 11, e-mail: sam@paton.kiev.ua

Розділ 3. **ПАЛИВНІ КОМІРКИ**

**РОЗРОБЛЕННЯ РЕЖИМІВ ВИГОТОВЛЕННЯ АНОДУ ТА ЕЛЕКТРОЛІТУ КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ МЕТОДОМ СТРІЧКОВОГО ЛИТТЯ** ..... 184

*Полішко І.О., Бродніковський Є.М., Іванченко С.Е., Лисуненко Н.О.,*
*Бродніковський Д.М., Бродніковська І.В., Барановський Д.І.,*
*Бричевський М.М., Васильєв О.Д., Рагуля А.В., Білоус А.Г.,*
*В'юнов О.І., Янчевський О. З., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.*
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
03680, Київ, вул. Кржижановського 3, polishko.ihor@gmail.com
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, belous@ionc.kiev.ua

**БАГАТОШАРОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ТОВСТИХ ПЛІВОК ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600 °С) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ** ..... 190

*Білоус А.Г., В'юнов О.І., Янчевський О.З., Коваленко Л.Л., Солопан С.О., Васильєв О.Д., Рагуля А.В., Бродніковський Є.М , Полішко І.О., Іванченко С.Е., Бродніковський Д.М., Лисуненко Н.О., Бродніковська І.В., Барановський Д.І.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, <belous@ionc.kiev.ua>

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03680, Київ, вул. Кржижановського, 3, <bregor@ukr.net>

**СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ ТА МЕТАЛО-ОКСИДНИХ ВОДЕНЬПРОНИКНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 196

*Морозов І.А., Бездорожев О.В., Солонін Ю.М., Гетьман О.І.*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ-142, 03680, imorozov@i.ua

**КАТАЛІТИЧНІ ТА РЕСУРСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ – ПРОТОТИПІВ АНОДІВ КПК В ПРОЦЕСАХ ОКИСНЮВАЛЬНОГО РИФОРМІНГУ $C_1$-$C_4$ АЛКАНІВ** ..... 205

*Канцерова М Р. , Губарені Є.В., Чедрик В.І., Орлик С.М., Васильєв О.Д.*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, mkantserova@ukr.net

Інститут проблем матеріалознавства ім. И.Н. Францевича НАН України, oleksa.vasylyev@gmail.com

**РОЗРОБКА ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ МЕМБРАННО-ЕЛЕКТРОДНИХ БЛОКІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВОДНЕВО-ПОВІТРЯНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА БАТАРЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ** ..... 212

*Пірський Ю.К., Стезерянський Е.А, Панчишин Т.М., Крупеннікова О.С. Омельчук А.О.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

**КАРБОНІЗОВАНІ CO-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОСНОВІ АЗОТВМІСНИХ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 220

*Я.І. Курись, О.О. Парійська, В.Г. Кошечко, В.Д. Походенко*

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, м. Київ-28, пр. Науки, 31, kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ТА РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ЇХ ПІДВИЩЕННЯ** ..... 232

*Осташ О.П., Подгурська В.Я., Василів Б.Д., Івасишин А.Д., Васильєв О.Д., Пріхна Т.О., Свердун В.Б., Бродніковський Є.М.*

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, fmidep17@gmail.com
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, oleksa.vasylyev@gmail.com
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, prikhna@ukr.net

**ОЛІГОМЕРНІ ТА ПОЛІМЕРНІ ДОНОРИ ПРОТОНІВ І ГІДРОКСИД-АНІОНІВ ТА НАНОСТРУКТУРОВАНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ПОЛІМЕРНІ МЕМБРАНИ НА ЇХ ОСНОВІ** ..... 242

*Гуменна М.А., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Клепко В.В., Шевченко В.В.*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02160, Київ, valpshevchenko@gmail.com

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

# ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ І ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

за загальною редакцією
Ю.М. Солоніна

Монографія

Формат 60x84/16. Ум.-друк. арк. 28,7. Тираж 300 пр. Зам. № 030-18.

Видавець та виготівник "Видавництво КІМ"
Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб'єктів
видавничої справи серії ДК № 2888 від 3.07.2007 р.
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3
ОКТБ – корп. 5, оф. 140. Тел.: (044) 221-41-05.