

ANNA ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ, KRZYSZTOF W. SZEWCZYK

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechnika Warszawska

## WYTWARZANIE WODORU I METANU Z ODPADÓW Z PRODUKCJI BIOPALIW\*

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań nad wytwarzaniem wodoru i metanu z wywaru gorzelnianego, glicerolu oraz z ich mieszaniny. Efektywność wytwarzania wodoru z badanych surowców określono w ciągłej fermentacji wodorowej. Największą szybkość wytwarzania wodoru:  $10,6 \text{ m}^3 \text{ H}_2$  na  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{d}$ , uzyskano dla średniego czasu przebywania 3 h i zasilania reaktora roztworem glicerolu. Z kolei stężenie wodoru w gazie było największe w wypadku hodowli na wywarze gorzelnianym. Płyn pohodowlany po ciemnej fermentacji użyto jako substrat do fermentacji metanowej. Średni czas przebywania w reaktorze wynosił 12 dni. Wytwarzany biogaz zawierał od 56,7% do 70% metanu. Wyniki świadczą o możliwości zagospodarowania frakcji glicerolowej oraz wywaru gorzelnianego z produkcji biopaliw do wytwarzania wodoru i metanu w procesie dwustopniowym.

**Słowa kluczowe:** ciemna fermentacja, wywar gorzelniany, glicerol, wodór, biogaz

### Wstęp

Wzrost zapotrzebowania na energię i paliwa oraz wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych zmusza do poszukiwania nowych i efektywnych technologii wytwarzania paliw ze źródeł odnawialnych (ANTONI i IN. 2007, LUQUE i IN. 2008). Biodiesel oraz etanol to podstawowe biopaliwa otrzymywane z surowców roślinnych (SIVAKUMAR i IN. 2010). Ich wytwarzanie jest związane z powstawaniem produktów ubocznych: w produkcji biodiesla jest to frakcja glicerynowa powstająca w procesie transestryfikacji, w produkcji etanolu zaś odpadem jest wywar gorzelniany. W nowoczesnych wytwórniach biopaliw transestryfikację olejów prowadzi się za pomocą etanolu otrzymanego na miejscu w wyniku fermentacji. W efekcie do zagospodarowania jest zarów-

---

\*Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu rozwojowego nr NR12-0041-04.

no frakcja glicerynowa, jak i wywar gorzelniany. Wzrost produkcji biopaliw, zwłaszcza w Unii Europejskiej, prowadzi do powstawania dużych ilości frakcji glicerynowej i zwiększa zapotrzebowanie na technologie jej zagospodarowania.

Jednym ze sposobów zagospodarowania frakcji glicerynowej jest jej wykorzystanie do produkcji biogazu (YAZDANI i GONZALEZ 2007, SILES LOPEZ i IN. 2009) lub wodoru (SZEWCZYK i NOWAKOWSKI 2009). Z uwagi na większą wartość wodoru takie rozwiązanie wydaje interesujące ekonomicznie (LJUNGGREN i ZACCHI 2010). Jednakże wadą ciemnej fermentacji wodorowej jest to, że oprócz wodoru powstają inne produkty fermentacji, głównie lotne kwasy tłuszczowe, które wymagają dalszej przeróbki. Płyn pofermentacyjny może być wykorzystany jako substrat do otrzymywania wodoru metodą fotofermentacji lub do otrzymywania metanu (SZEWCZYK 2008). Dwustopniowy proces, w którym pierwszym stopniem jest fermentacja wodorowa, a drugim fermentacja metanowa, był badany w skali laboratoryjnej, m.in. do fermentacji roztworów glukozy (COONEY i IN. 2007), ścieków syntetycznych (VENKATA MOHAN i IN. 2008), serwatk (VENETSANEAS i IN. 2009) i ścieków z tłoczni oleju (KOUTROULI i IN. 2009). Brak jest danych dotyczących możliwości wykorzystania takiego procesu do utylizacji odpadów z produkcji biopaliw.

W pracy przedstawiono próbę sprawdzenia możliwości zastosowania procesu dwustopniowego do wytwarzania biopaliw gazowych z glicerolu i wywaru gorzelnianego. W pierwszym stopniu wytwarzany jest wodór w wyniku ciemnej fermentacji, ciekłe produkty z tego etapu stanowią zaś surowiec do fermentacji metanowej. Takie rozwiązanie pozwala na kompleksowe zagospodarowanie surowców odnawialnych w celu prawie bezodpadowego wytwarzania biopaliw ciekłych i gazowych.

## **Material i metody**

### **Surowce**

W badaniach wykorzystano wywar gorzelniany z produkcji etanolu z surowców skrobiowych (żyta) z gorzelnii Grodkowo oraz syntetyczną pożywkę glicerolową. Pożywka glicerolowa zawierała (na 1 dm<sup>3</sup>) 100 g glicerolu oraz składniki mineralne: K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (7,0 g), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (5,5 g), NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (1,0 g), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,25 g), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,02 g), ekstrakt drożdżowy (2,0 g).

### **Osad beztlenowy**

Osad beztlenowy wykorzystywany w badaniach pochodził z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Grodzisku Mazowieckim. Aby wyeliminować metanogeny, prowadzono hodowlę ciągłą ze średnim czasem przebywania 12 godzin. Mierzono stężenie metanu w gazie. Gdy stężenie metanu zmniejszyło się do zera, zakończono hodowlę, a uzyskany osad beztlenowy wykorzystano w badaniach fermentacji wodorowej. Do badania fermentacji metanowej wykorzystano osad z oczyszczalni ścieków bez żadnej wstępnej obróbki.

## Hodowle drobnoustrojów

Fermentację wodorową prowadzono w bioreaktorze Biostat ® B plus firmy Sartorius Stedim Biotech S.A., wyposażonym w szklane naczynie hodowlane o objętości czynnej 1 dm<sup>3</sup> i jednostkę sterująco-pomiarową. Wszystkie hodowle prowadzono w temperaturze 40°C i szybkości mieszania 50 r.p.m. Przy pierwszej hodowli do reaktora wprowadzono 0,25 dm<sup>3</sup> osadu beztlenowego oraz dodano 0,75 dm<sup>3</sup> pożywki. W pozostałych doświadczeniach po odprowadzeniu 0,7 dm<sup>3</sup> medium pohodowlanego do reaktora wprowadzano 0,1 dm<sup>3</sup> nowego osadu oraz 0,6 dm<sup>3</sup> pożywki. Hodowle pozostawiano na 24-48 h w celu namnożenia bakterii acidogennych oraz przystosowania do nowego źródła węgla. Następnie prowadzono hodowle ciągłe z odpowiednimi czasami przebywania. Fermentację metanową prowadzono w bioreaktorze zbiornikowym o objętości czynnej 7 dm<sup>3</sup>, wyposażonym w układ regulacji temperatury. Hodowle prowadzono w temperaturze 35°C.

## Metody analityczne

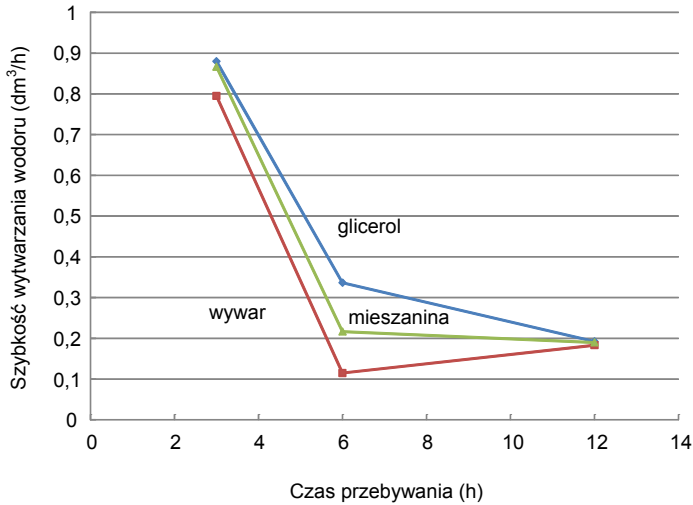
Wyprodukowane przez drobnoustroje gazy gromadzono w odbieralniku z podziałką, wypełnionym nasyconym roztworem NaCl. Analizę składu gazu przeprowadzono chromatografem gazowym Shimadzu GC – 14 B wyposażonym w detektor termokonduktometryczny oraz kolumnę Carboxen 1010 PLOT. Gazem nośnym był argon. Oznaczenia ChZT oraz LKT wykonywano przy użyciu zestawów NANOCOLOR® (CHZT 1500 i LKT 3000). Próbkę przeznaczoną do analizy odwirowywano w wirówce Centrifuge MPW-223e przy 5000 r.p.m. w czasie 10 min.

## Wyniki

Rysunek 1 przedstawia zależność szybkości wytwarzania wodoru w ciągłej fermentacji od średniego czasu przebywania dla badanych substratów. We wszystkich przykładach największą szybkość wytwarzania wodoru uzyskano dla najkrótszego czasu przebywania równego 3 h. Szybkość wytwarzania wodoru w fermentacji glicerolu była największa, dla fermentacji wywaru gorzelnianego zaś najmniejsza.

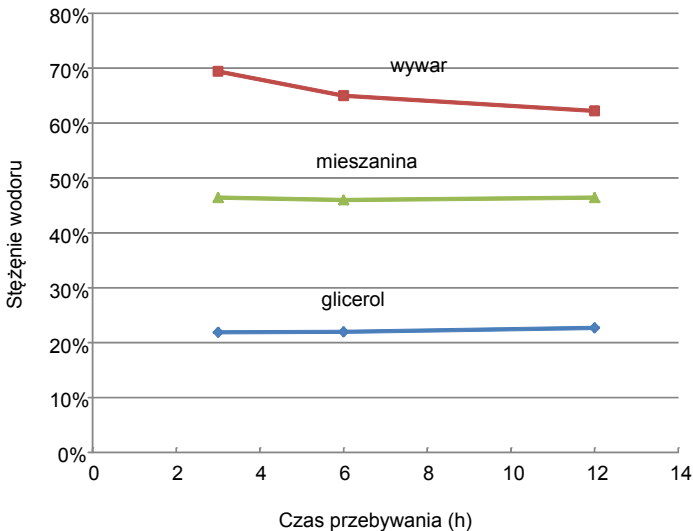
Rysunek 2 przedstawia zależność stężenia wodoru w fazie gazowej od średniego czasu przebywania dla badanych substratów. Największe stężenie wodoru uzyskano dla fermentacji wywaru gorzelnianego, a najmniejsze dla fermentacji glicerolu. Wartość średniego czasu przebywania nieznacznie wpływała na stężenie wodoru w fazie gazowej.

Na rysunku 3 przedstawiono przebieg zmiany stężenia metanu w gazie pofermentacyjnym w reaktorze fermentacji metanowej zasilanym płynem po ciągłej fermentacji wodorowej. Zawartość metanu w biogazie niewiele się zmieniała, co świadczy o stabilnym przebiegu fermentacji metanowej. Szybkość wytwarzania metanu wynosiła 0,135 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·d. Ogólna redukcja ChZT w procesie dwustopniowym wynosiła 66%.



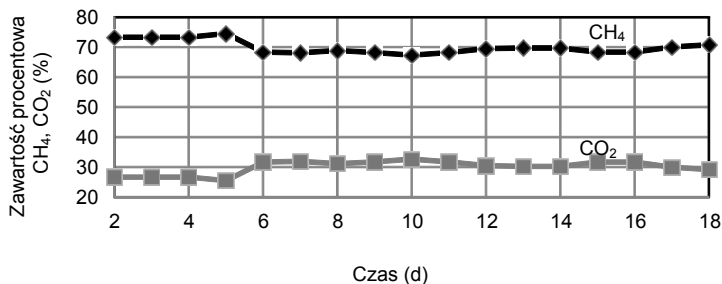
Rys. 1. Zależność szybkości wytwarzania wodoru od średniego czasu przebywania i rodzaju substratu

Fig. 1. The relationship between hydrogen production rate and hydraulic retention time for different substrates



Rys. 2. Zależność stężenia wodoru w fazie gazowej od średniego czasu przebywania i rodzaju substratu

Fig. 2. The relationship between hydrogen concentration in gaseous phase and hydraulic retention time for different substrates



Rys. 3. Zmiany składu fazy gazowej w fermentacji metanowej płynu pofermentacyjnego

Fig. 3. The time profile of methane and carbon dioxide concentrations in biogas during methanogenic fermentation of the dark fermentation effluent

## Dyskusja

Uzyskane dane doświadczalne wskazują, że stosując hodowlę ciągłą, można otrzymać mieszaną populację drobnoustrojów, zdolną do prowadzenia fermentacji wodorowej glicerolu i wywaru gorzelnianego. Szybkość wytwarzania wodoru zależy od rodzaju stosowanego substratu oraz średniego czasu przebywania w bioreaktorze. Większą szybkość produkcji wodoru uzyskano dla fermentacji roztworów glicerolu. Podobny efekt zwiększenia wydajności wytwarzania metanu i wodoru w wyniku dodawania glicerolu do różnego rodzaju odpadów poddawanych fermentacji obserwowali FOUNTOLAKIS i MANIOS (2009). Największa szybkość wytwarzania wodoru w niniejszych badaniach wyniosła  $10,6 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$  i była zbliżona do wartości podawanych w literaturze przedmiotu. REN i IN. (2010) w ciągłej fermentacji wodorowej melasy odnotowali produktywność w zakresie  $6,5\text{-}9,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ . ACEVES-LARA i IN. (2010) donoszą, że dla fermentacji melasy dzięki optymalizacji procesu produktywność wyniosła  $10,1 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ . CHEN i IN. (2001) dla ciągłej fermentacji wodorowej sacharozy uzyskali największą szybkość wytwarzania wodoru równą  $14,1 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ .

Otrzymana zależność szybkości wytwarzania wodoru z ciągłej fermentacji od średniego czasu przebywania jest zgodna z teorią hodowli ciągłej (SZEWCZYK 2007). W ogólnym wypadku występuje maksimum zależności szybkości wytwarzania od średniego czasu przebywania. Zatem dla czasów przebywania większych od wartości optymalnej obserwuje się zmniejszanie szybkości wytwarzania produktu ze wzrostem średniego czasu przebywania. CHANG i IN. (2008) badali fermentację wodorową pozostałości po wytwarzaniu glutaminianu sodu z melasy w zakresie czasów przebywania 2-12 h i największą szybkość wytwarzania wodoru, równą  $8,96 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ , również odpowiadała czasowi przebywania równemu 3 h. Podczas ciągłej fermentacji sacharozy (MAINTINGUER i IN. 2008) szybkość wytwarzania wodoru osiągała największą wartość dla czasu przebywania 2 h. Taką samą wartość optymalnego czasu przebywania uzyskali XING i IN. (2008) dla fermentacji wodorowej glukozy.

Skład produktów ciemnej fermentacji wodorowej zależy od warunków środowiska, a zwłaszcza ciśnienia cząstkowego wodoru oraz metabolizmu drobnoustrojów biorą-

cych udział w procesie. Podczas stosowania złożonych populacji drobnoustrojów do fermentacji wodorowej występują różne drogi metabolizmu u poszczególnych rodzajów bakterii, zatem stężenie wodoru w fazie gazowej może także wskazywać na dominujący typ fermentacji. Możliwy jest też przebieg procesów fermentacyjnych związanych z wytwarzaniem etanolu lub kwasu mlekowego, w których nie powstaje wodór (REN i IN. 2010). COLLET i IN. (2004), w badaniach fermentacji laktozy przez *Clostridium thermolacticum* stwierdzili, że udział wodoru w fazie gazowej wzrasta wraz ze zmniejszaniem się średniego czasu przebywania w zakresie od 77 h do 6 h. W niniejszych badaniach stwierdzono nieznaczny wpływ średniego czasu przebywania na stężenie wodoru w fazie gazowej dla małych wartości czasów przebywania od 3 do 12 h.

## Wnioski

1. W wyniku hodowli ciągłej można uzyskać populację drobnoustrojów zdolnych do fermentacji wodorowej glicerolu, wywaru gorzelnianego oraz ich mieszanin.

2. Największą szybkość wytwarzania wodoru uzyskano dla najkrótszego czasu przebywania w hodowli ciągłej równego 3 h.

3. Największą szybkość wytwarzania wodoru uzyskano dla fermentacji glicerolu, najmniejszą zaś dla fermentacji wywaru gorzelnianego.

4. Największe stężenie wodoru uzyskano dla fermentacji wywaru gorzelnianego.

5. Płyn po fermentacji wodorowej badanych substratów może być wykorzystany jako substrat fermentacji metanowej.

6. Stężenie metanu w wytwarzanym biogazie wynosi do 70%.

7. Możliwe jest zagospodarowanie odpadów z produkcji biopaliw, czyli wywaru gorzelnianego oraz frakcji glicerynowej, w dwustopniowym procesie biologicznego wytwarzania wodoru i metanu.

## Literatura

- ACEVES-LARA C.A., LATRILLE E., STEYER J.P., 2010. Optimal control of hydrogen production in a continuous anaerobic fermentation bioreactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 19: 10710-10718.
- ANTONI D., ZVERLOV V., SCHWARZ W.H., 2007. Biofuels from microbes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77, 1: 23-35.
- CHANG J.J., WU J.H., WEN F.S., HUNG K.Y., CHEN Y.T., HSIAO C.L., LIN C.Y., HUANG C.C., 2008. Molecular monitoring of microbes in a continuous hydrogen-producing system with different hydraulic retention time. *Int. J. Hydrogen Energy* 33: 1579-1585.
- CHEN C.C., LIN C.Y., CHANG J.S., 2001. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57, 1: 56-64.
- COLLET C., ADLER N., SCHWITZGUÉBEL J.P., PÉERINGER P., 2004. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 14: 1479-1485.
- COONEY M., MAYNARD N., CANNIZARO C., BENEMANN J., 2007. Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. *Bioresource Technol.* 98, 14: 2641-2651.

- FOUNTOULAKIS M.S., MANIOS T., 2009. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. *Bioresource Technol.* 100, 12: 3043-3047.
- KOUTROULI E.C., KALFAS H., GAVALA H.N., SKIADAS I.V., STAMATELATOU K., LYBERATOS G., 2009. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. *Bioresource Technol.* 100, 15: 3718-3723.
- LJUNGGREN M., ZACCHI G., 2010. Techno-economic analysis of a two-step biological process producing hydrogen and methane. *Bioresource Technol.* 101, 20: 7780-7788.
- LUQUE R., HERRERO-DAVILA L., CAMPELO J.M., CLARK J.H., HIDALGO J.M., LUNA D., MARINAS J.M., ROMERO A.A., 2008. Biofuels: a technological perspective. *Energy Environ. Sci.* 1, 5: 542-564.
- MAINTINGUER S.I., FERNANDES B.S., DUARTE I.C.S., SAAVEDRA N.K., ADORNO M.A.T., VARESCHE M.B., 2008. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 16: 4309-4317.
- REN N.Q., TANG J., LIU B.F., GUO W.Q., 2010. Biological hydrogen production in continuous stirred tank reactor systems with suspended and attached microbial growth. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7: 2807-2813.
- SILES LÓPEZ J.Á., MARTÍN SANTOS M.Á., CHICA PÉREZ A.F., MARTÍN M.A., 2009. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technol.* 100, 23: 5609-5615.
- SIVAKUMAR G., VAIL D.R., XU J., BURNER D.M., LAY J.O., GE X., WEATHERS P.J., 2010. Bioethanol and biodiesel: Alternative liquid fuels for future generations. *Eng. Life Sci.*, 10, 1: 8-18.
- SZEWCZYK K.W., 2007. Techniczne podstawy hodowli drobnoustrojów w bioreaktorach. W: *Podstawy biotechnologii przemysłowej*. Red. W. Bednarski, J. Fiedurek. WNT, Warszawa: 119-206.
- SZEWCZYK K.W., 2008. Biologiczne wytwarzanie wodoru. *Post. Mikrobiol.* 47, 3: 241-247.
- SZEWCZYK K.W., NOWAKOWSKI T., 2009. Mikrobiologiczne wytwarzanie wodoru z glicerolu. *Inż. Aparat. Chem.* 3: 113-114.
- VENETSANEAS N., ANTONOPOULOU G., STAMATELATOU K., KORNAROS M., LYBERATOS G., 2009. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresource Technol.* 100, 15: 3713-3717.
- VENKATA MOHAN S., MOHANAKRISHNA G., SARMA P.N., 2008. Integration of acidogenic and methanogenic processes for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 9: 2156-2166.
- XING D., REN N., WANG A., LI Q., FENG Y., MA F., 2008. Continuous hydrogen production of auto-aggregative *Ethanoligenens harbinense* YUAN-3 under non-sterile condition. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 5: 1489-1495.
- YAZDANI S.S., GONZALEZ R., 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr. Opin. Biotech.* 18, 3: 213-219.

## PRODUCTION OF HYDROGEN AND METHANE FROM BIOFUELS WASTE

**Summary.** The results of experimental investigation on hydrogen and methane production from stillage, glycerol and their mix are presented. Continuous dark fermentation was used to evaluate effectiveness of hydrogen production. The greatest rate of hydrogen production was  $10.6 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3\text{d}$  obtained for glycerol fermentation with the mean hydraulic residence time (HRT) equal 3 hours. The hydrogen concentration was the highest for stillage fermentation. The effluent from dark fermentation was used as a substrate for methane fermentation with HRT = 12 days.

The concentration of methane in biogas produced was 56.7-70%. The results provide a feasibility of a two-step process to utilise glycerol and stillage from biofuels plants to produce hydrogen and methane.

**Key words:** dark fermentation, glycerol, stillage, hydrogen, biogas

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Krzysztof W. Szewczyk, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa, Poland, e-mail: k.szewczyk@ichip.pw.edu.pl*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*11.05.2011*

*Do cytowania – For citation:*

*Zamojska-Jaroszewicz A., Szewczyk K.W., 2011. Wytwarzanie wodoru i metanu z odpadów z produkcji biopaliw. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #51.*