

PIOTR PIELA<sup>a,\*</sup>, WOJCIECH TOKARZ<sup>a</sup>, WIKTOR KAŹMIERCZAK<sup>b</sup>, ANNA DETMAN<sup>b</sup>, ANNA SIKORA<sup>b</sup>, JAN PIOTROWSKI<sup>c</sup><sup>a</sup>Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa; <sup>b</sup>Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, Warszawa; <sup>c</sup>Krajowa Spółka Cukrowa SA „Polski Cukier”, Toruń

## ***The use of hydrogen-rich gas obtained from dark fermentation of molasses from sugar industry for fueling a fuel cell***

# **Zastosowanie wodorowego gazu otrzymanego w wyniku kwaśnej fermentacji melasy z przemysłu cukrowniczego do zasilania ogniwa paliwowego**

DOI: 10.15199/62.2016.5.20

**Polymer electrolyte membrane fuel cell was supplied with air and a H<sub>2</sub>-rich gas obtained by microbial fermentation of molasses from the sugar industry. The energy conversion performance in the fuel cell was examd. under various conditions, including minimum energy input necessary for the prepn. of the gaseous reagents (without pre-cleaning of the fermentation gas, at low airflow, without pressurizing the reagents, and at low fuel cell temp.). The H<sub>2</sub> conversion degree was near 100% but decreased even down to 40% during the fuel cell operation time because of flooding of the anode.**

**Przedstawiono wyniki badań działania ogniwa paliwowego z elektrolitem polimerowym zasilanego powietrzem oraz gazem wodorowym pochodzącym z fermentacji melasy, produktu ubocznego przemysłu cukrowniczego. Sprawdzono wydajność konwersji energii w ogniwie w różnych warunkach, także odpowiadających minimalnym nakładom energetycznym na przygotowanie reagentów, tzn. bez wstęp-**

**nego oczyszczania wodorowego gazu fermentacyjnego, przy wolnym przepływie powietrza, a także bez stosowania sprężania reagentów i w niskiej temperaturze pracy.**

Przyjazna środowisku naturalnemu energetyka oparta na paliwie wodorowym jest celem prac badawczych w wielu dziedzinach nauki. Jednym z problemów, które należy rozwiązać są źródła pozyskania wodoru. Oprócz głównych metod otrzymywania wodoru, takich jak reforming węglowodorów kopalnych oraz elektroliza wody, rozwijanych jest wiele metod wykorzystujących procesy biologiczne. Do podstawowych procesów prowadzonych przez mikroorganizmy, w wyniku których powstaje wodór, należą: biofotoliza bezpośrednia (mikroskopijne glony) i pośrednia (sinice), kwaśne bakteryjne fermentacje wodorowe (typu *Clostridium* i typu *Enterobacteriaceae*) oraz fotofermentacja (beztlenowe bakterie fotosyntetyzujące)<sup>1-3</sup>.

Fermentacje kwaśne (*dark fermentation*) stanowią ważny etap beztlenowego rozkładu materii organicznej, którego końcowymi produktami są metan i ditlenek węgla. Zachodzi on powszechnie w środowisku i jest ważnym ogniwem w krążeniu materii i przepływie



Dr hab. Piotr PIELA w roku 1993 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pracuje na stanowisku profesora w Zakładzie Elektrochemii w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie. Specjalność – elektrochemia.

\* Autor do korespondencji:

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, tel.: (22) 568-29-08, fax: (22) 568-20-61, e-mail: piotr.piel@ichp.pl



Dr inż. Wojciech TOKARZ w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Elektrochemii w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie. Specjalność – elektrochemia.

energii w ekosystemach. Człowiek wykorzystał ten proces do produkcji biogazu. Jednak prowadząc proces dwuetapowo w warunkach kontrolowanych i oddzielając fazę kwaśną (głównie fermentacje wodorowej) od fazy metanogennej, można pozyskać oddzielnie wodór i metan<sup>4</sup>). W Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN opracowano w skali laboratoryjnej dwuetapowy system produkcji wodoru i następnie metanu z melasy buraczanej oraz soków i odcieków cukrowniczych przez wyselekcjonowane wspólnoty mikroorganizmów<sup>5, 6</sup>). Następnie system ten został 20-krotnie przeskalowany i pracuje w sposób ciągły w laboratorium Krajowej Spółki Cukrowej SA o/Cukrownia Dobrzelin. Planowane jest przeskalowanie obecnej instalacji o kolejne dwa rzędy wielkości. Ważne jest zatem sprawdzenie możliwości zastosowania wyprodukowanych gazów.

Ogniwa paliwowe to urządzenia efektywnie konwertujące w sposób ciągły energię chemiczną paliwa na energię elektryczną<sup>7</sup>). Sprawność konwersji energii ogniwo paliwowych jest wyższa od sprawności klasycznego spalania paliwa w silniku. Do zasilania ogniwo paliwowych stosuje się najczęściej wodór lub proste substancje organiczne bogate w wodór, takie jak metan lub metanol. Utlenianie elektrodowe wodoru jest najprostszą reakcją z punktu widzenia mechanizmu, dlatego może być prowadzone wydajnie w najłagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury. Niskotemperaturowe ogniwo paliwowe zasilane wodorem i powietrzem składa się z dwóch elektrod, na których zachodzą reakcje utleniania paliwa (anoda) i redukcji tlenu (katoda). Elektrody są rozdzielone membraną przewodzącą protony, która ma za zadanie separować przestrzeń reagentów, zapewniając jednocześnie jonowe połączenie elektrod.

Zewnętrzne połączenie elektryczne zamyka obwód i pozwala czerpać energię elektryczną wytwarzaną w reakcjach półokowych. Aby zapewnić jak najwyższą efektywność konwersji energii w ogniwach paliwowych, stosuje się katalizatory z metali szlachetnych. W przypadku reakcji redukcji tlenu najwydajniejszym katalizatorem jest platyna. Do katalizowania reakcji utleniania stosuje się układy dwuskładnikowe zawierające oprócz platyny dodatek najczęściej rutenu. Konieczność ta wynika z właściwości platyny, która jest bardzo dobrym katalizatorem zrywającym wiązanie w cząsteczce wodoru już przy niskich potencjałach elektrodowych, ale jednocześnie łatwo ulega zatruciu tlenkiem węgla towarzyszącym zwykle wodorowi jako zanieczyszczenie lub powstającym w wyniku utleniania lekkich paliw organicznych albo organicznych zanieczyszczeń wodoru. Utlenienie CO zaadsorbowanego na platynie jest możliwe, ale wymaga niepraktycznie wysokiego potencjału, przy którym na powierzchni platyny aktywuje się tlen z wody i reaguje z CO. Aby obniżyć barierę potencjałową anody platynowej, a co za tym idzie zwiększyć efektywne napięcie ogniwa, stosuje się dodatek rutenu, który ma zdolność aktywacji wody (przechodzenia w formę tlenkową) przy znacznie niższych potencjałach elektrodowych, a tworzący się powierzchniowo tlenek rutenu jest bardzo reaktywny.

Na tej samej zasadzie co chemiczne ogniwa paliwowe działają biologiczne ogniwa paliwowe<sup>8-10</sup>), które wykorzystują mikroorganizmy lub enzymy zdolne do wytwarzania wodoru z paliw organicznych bezpośrednio na anodzie. Do zasilania tego typu ogniwo stosowano odpadowe roztwory wodne prostych cukrów<sup>11-14</sup>), skrobi<sup>15</sup>) lub kwasów organicznych<sup>16</sup>). Zaletą biologicznych ogniwo paliwowych jest wytwarzanie energii elektrycznej wprost z biomasy bez konieczności

konwersji paliwa do substancji prostych w osobnym procesorze paliwa. Ich wadą jest niewielka wydajność w porównaniu z chemicznymi ogniwami paliwowymi.

W pracy opisano wyniki badań nad układem pośrednim, łączącym biologiczny reaktor z chemicznym ogniwo paliwowym z elektrolitem polimerowym. Reaktor biologiczny jest źródłem paliwa wodorowego, które następnie jest dostarczane bezpośrednio lub po wstępnym oczyszczeniu do ogniwa paliwowego. Wykorzystując tego typu rozwiązanie, można się spodziewać większej niż w przypadku ogniwo biologicznych sprawności i trwałości generatora prądu. Podobne rozwiązanie było już stosowane przez innych badaczy<sup>14, 16-21</sup>). Jedni prowadzili hodowle wspólnot mikroorganizmów fermentacji wodorowych w bioreaktorach o objętości całkowitej 0,5–3 dm<sup>3</sup>, inokulaty pochodziły z oczyszczalni ścieków, a substratami poddawany fermentacji były sztucznie komponowane podłoża zawierające jako jedyne źródło węgla sacharozę<sup>14</sup>), skrobię<sup>19</sup>) lub mieszaninę cukrów imitującą ścieki powstające przy produkcji soków owocowych<sup>17</sup>). W badaniach Shin i wspólr.<sup>16</sup>) wodór był produkowany z kwasu mrówkowego przez czystą hodowlę szczepu *Enterobacter asburiae* SNU-1 (w objętości kilkudziesięciu cm<sup>3</sup>). W innych badaniach źródłem wodoru były mikroskopijne glony<sup>18</sup>), a także beztlenowe orzęski żwaczowe<sup>21</sup>). Wykorzystywano też sztucznie mieszaną gazową wodoru i ditlenku węgla (1:1) imitującą wodorowy gaz fermentacyjny<sup>20</sup>).

W przedstawionych w pracy badaniach źródłem wodoru były bioreaktory o objętości 30 dm<sup>3</sup> pracujące w sposób ciągły, w których w wyniku selekcji rozwinęły się wspólnoty bakterii fermentacji wodorowych. Ich pierwotnym źródłem był osad denny z jeziora meromiktycznego. Czynnikiem selekcyjnym (substratem) był roztwór melasy. Badania te będą pomocne w pokazaniu zastosowań dla wodoru produkowanego metodą mikrobiologiczną przez fermentację. Badania nad mikrobiologiczną metodą produkcji wodoru w procesie fermentacji będą kontynuowane w większej skali z wykorzystaniem takich produktów ubocznych cukrowni, jak melasa i wysłodki w postaci hydrolizatu w celu określenia opłacalności produkcji w porównaniu z innymi metodami pozyskiwania wodoru (elektroliza wody, reforming parowy i odzysk wodoru z gazów odlotowych w rafineriach).

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem wodorowego gazu fermentacyjnego do zasilania niskotemperaturowego ogniwa paliwowego.

## Część doświadczalna

### Surowiec

Źródłem wodorowego gazu fermentacyjnego była dwustopniowa instalacja produkująca wodór i metan metodą mikrobiologiczną poprzez dwuetapowy beztlenowy rozkład melasy buraczanej w systemie ciągłym. W pierwszym etapie (bioreaktory fermentacji wodorowych) w wyniku kwaśnej fermentacji roztworu melasy produkowany był gaz wodorowy. Kwaśne niezagazowane produkty fermentacji melasy były poddawane procesowi metagenizacji w drugim etapie (bioreaktory fermentacji metanowej). Fermentacje wodorowe zachodziły w dwóch bioreaktorach typu zatopione złożo beztlenowe o objętości całkowitej 30 dm<sup>3</sup> każdy. Złożo stanowiły ceramiczne pierścienie Raschiga o średnicy zewnętrznej 2,6 cm. Objętość robocza bioreaktora wynosiła



Dr inż. Wiktor KAŻMIERCZAK w roku 1979 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Jest chemikiem w Zakładzie Biologii Molekularnej w Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie. Specjalność – tworzywa sztuczne.



Mgr inż. Anna DETMAN w roku 2014 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jest doktorantką w Zakładzie Biologii Molekularnej Szkoły Biologii Molekularnej Instytutu Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie. Specjalność – biotechnologia.

20 dm<sup>3</sup>. Do bioreaktora fermentacji wodorowej doprowadzany był 4-proc. roztwór melasy w podłożu mineralnym zawierającym Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (6 g/dm<sup>3</sup>), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (3 g/dm<sup>3</sup>), NaCl (0,5 g/dm<sup>3</sup>), NH<sub>4</sub>Cl (1 g/dm<sup>3</sup>), MgCl<sub>2</sub> (0,19 g/dm<sup>3</sup>) i CaCl<sub>2</sub> (0,011 g/dm<sup>3</sup>). Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) podłoża wynosiło 40 g/dm<sup>3</sup>, a pH 7. Czas zatrzymania wynosił 20 h. Tempo produkcji gazu mierzono za pomocą błonkowego elektronicznego miernika przepływu BEMP-1A (Zakłady Urzędzeń Przemysłowych ZAM Kęty Sp. z o.o., Polska). Próbkę wodorowego gazu fermentacyjnego zbierano do worka Tedlar (Supelco Analytical, USA) o pojemności 1 dm<sup>3</sup> i poddawano analizie chromatograficznej za pomocą chromatografu gazowego Agilent 7890 B.

W niektórych testach do oczyszczania wodorowego gazu fermentacyjnego stosowano płuczki wypełnione ceramicznymi pierścieniami Raschiga o średnicy zewnętrznej 1,6 cm omywane 1 M roztworem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do pochłaniania zanieczyszczeń o charakterze kwaśnym (np. H<sub>2</sub>S i oparów kwasów organicznych) oraz płuczkę z 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pochłaniania związków zasadowych (np. amoniaku). Sumaryczny strumień wodorowego gazu fermentacyjnego z bioreaktorów kierowano do ogniwa za pomocą wężyków silikonowych.

### Ogniwo paliwowe

Do testów wykorzystano ogniwa paliwowe z membraną z elektrolitu polimerowego (PEMFC) przygotowane w laboratorium ogniw paliwowych w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. Ogniwa te miały geometryczną powierzchnię aktywną 25 cm<sup>2</sup>. Jako katalizator anodowy wykorzystano czerń platynowo-rutenową o ładunku 8 mg/cm<sup>2</sup>, a jako katalizator katodowy czerń platynową o ładunku 4 mg/cm<sup>2</sup>. Zastosowano w nich membranę elektrolitową typu Nafion 117 (perfluorowany polimer protonowymienny o masie równoważnikowej 1100 Da, grubość membrany w stanie suchym ok. 180 μm). Warstwy dyfuzyjne były typu W-1400LT (anoda) i W-2500LT (katoda) i pochodziły od firmy E-TEK, Inc. (obecnie część BASF). Testom poddano dwa identycznie zbudowane ogniwa o numerach 099 i 150. Różnica między nimi polegała na tym, że ogniwo 099 było zmontowane w 2011 r. i poddawane w latach 2011–2014 wielorakim badaniom w laboratorium ogniw paliwowych w IChP, a ogniwo 150 było wytworzone w 2014 r. specjalnie na potrzeby testów. Temperatura ogniwa paliwowego była regulowana za pomocą zewnętrznego regulatora temperatury z algorytmem PID. Ogniwo polaryzowano za pomocą programowalnego opornika Agilent 6051A sterowanego komputerowo. Krzywe voltamperometrii cyklicznej rejestrowano potencjostatem Solartron 1287. Opór wewnętrzny ogniwa mierzono, używając stacji testowej ogniw paliwowych firmy Fuel Cell Technologies, Inc.

### Metodyka badań

Przeprowadzono dwa rodzaje eksperymentów polaryzacyjnych. Jeden polegał na narzuceniu stałego napięcia na ogniwo i rejestracji prądu w długim czasie. W drugim eksperymencie rejestrowano tzw. krzywą polaryzacyjną. Polegała to na krokowym (co 50 mV) zmianianiu napięcia ogniwa od napięcia obwodu otwartego do określonej, małej wartości napięcia i z powrotem do napięcia obwodu otwartego. Przy każdej wartości napięcia oczekiwano 30 s, po czym rejestrowano prąd o ustalonej wartości. Zestaw tak uzyskanych punktów prąd-napięcie stanowił *quasi*-stacjonarną krzywą polaryzacyjną.

Dodatkowym rodzajem testu elektrochemicznego przeprowadzanego w laboratorium ogniw paliwowych w IChP była voltamperometria cykliczna elektrod ogniwa. Polegała ona na liniowej w czasie zmianie potencjału elektrody badanej omywanej gazem obojętnym (czystym N<sub>2</sub>), podczas gdy elektroda przeciwna zasilana była wodorem i na rejestracji prądów, które pochodziły wtedy od powierzchniowych procesów przebiegających na katalizatorze elektrody badanej. W laboratorium w IChP, w trakcie rejestracji krzywych polaryzacyjnych, mierzono także opór wewnętrzny ogniwa metodą impedancyjną.

Elementem doświadczenia z wodorowym gazem fermentacyjnym był także okresowy pomiar prędkości przepływu gazu do ogniwa przy użyciu błonkowego elektronicznego miernika przepływu, a także okresowe analizy chromatograficzne składu wodorowego gazu fermentacyjnego celem określenia ilości wodoru docierającego do ogniwa. W każdej z konfiguracji ilość powietrza butlowego (powietrze syntetyczne czyste) dostarczanego przez nawilżacz do katody ogniwa regulowana była za pomocą rotametu firmy Aalborg z zaworem iglicowym.

Na rys. 1A pokazano ogniwo paliwowe w teście z wodorowym gazem fermentacyjnym. Ogniwa podłączano do fermentorów produkujących gaz wodorowy w konfiguracji (i) bez oczyszczania wodorowego gazu fermentacyjnego i z nawilżaniem powietrza w temperaturze otoczenia, (ii) ze wstępnym oczyszczeniem wodorowego gazu fermentacyjnego i nawilżaniem powietrza w temperaturze pokojowej oraz (iii) ze wstępnym oczyszczeniem oraz nawilżaniem wodorowego gazu fermentacyjnego i powietrza w kontrolowanej podwyższonej temperaturze. W pierwszej wersji wylot gazowych produktów z fermentorów był podłączany bezpośrednio do wlotu anody ogniwa paliwowego, a powietrze z butli ciśnieniowej przed dotarciem do katody ogniwa przepływało przez nieogrzewaną płuczkę z wodą. W drugiej wersji zastosowano dwie płuczki do sorpcji ewentualnych zanieczyszczeń znajdujących się w wodorowym gazie fermentacyjnym, a niekorzystnych dla działania ogniwa. Na rys. 2 pokazano schemat aparatury wykorzystanej w tej konfiguracji. W trzeciej wersji, oprócz płuczek oczyszczających, zastosowano także ogrzewane płuczki nawilżające w celu wprowadzenia odpowiedniej ilości pary wodnej do strumieni gazowych zasilających

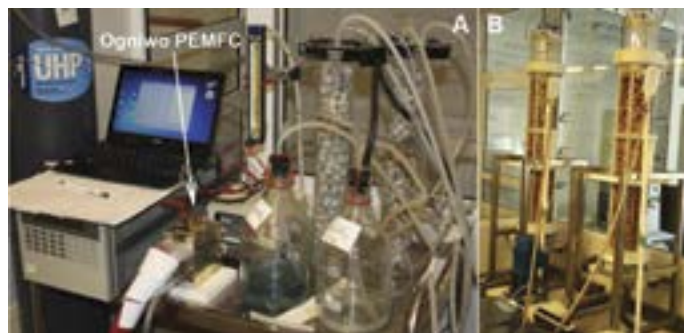


Fig. 1. (A) – Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) under test with hydrogen-rich fermentation gas; (B) – fermenters producing hydrogen-rich fermentation gas at the Dobrzelin Sugar Factory (Polish Sugar Company KSC SA "Polski Cukier")

Rys. 1. (A) – Ogniwo paliwowe PEMFC w teście z wodorowym gazem fermentacyjnym; (B) – fermentory produkujące wodorowy gaz fermentacyjny w Cukrowni KSC SA o/Dobrzelin



Dr hab. Anna SIKORA w roku 1994 ukończyła studia na Wydziale Biologii Uniwersytetu Warszawskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Biologii Molekularnej w Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie. Specjalność – mikrobiologia.



Mgr inż. Jan PIOTROWSKI w roku 1975 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Jest ekspertem ds. innowacji i badań naukowych w Krajowej Spółce Cukrowej SA, Biuro w Warszawie. Specjalność – nauka i innowacje w przemyśle cukrowniczym.



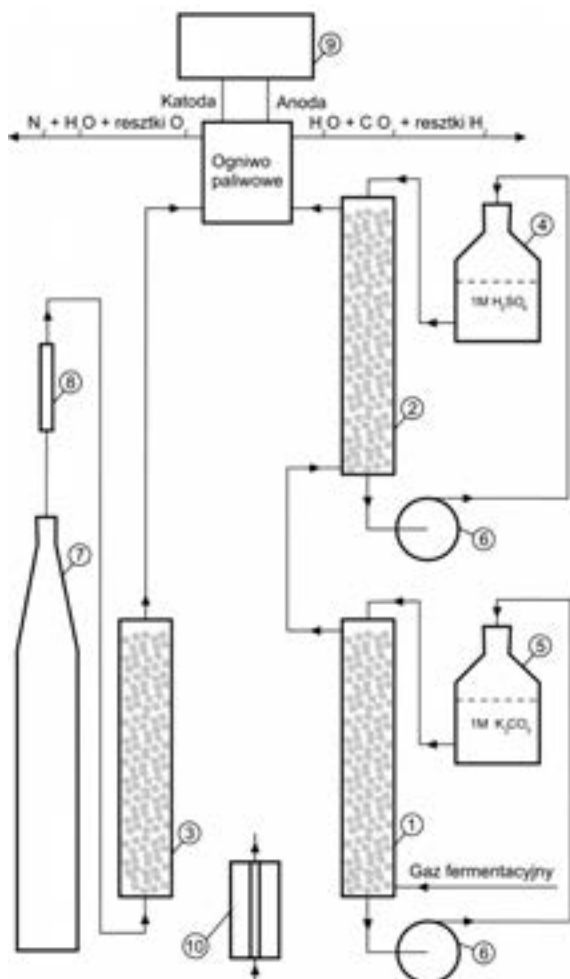


Fig. 2. Scheme of station for testing hydrogen fuel cells working at room temperature and fueled with hydrogen-rich fermentation gas from a bio-reactor; 1 – packed column rinsed with sodium carbonate solution for hydrogen sulfide absorption, 2 – packed column rinsed with sulfuric acid solution for ammonia absorption, 3 – air humidification column, 4 – sulfuric acid solution container, 5 – sodium carbonate solution container, 6 – circulation pumps, 7 – compressed air cylinder, 8 – manual flow regulator, 9 – fuel cell control system, 10 – bubble flow meter for selected gas stream

**Rys. 2. Schemat stanowiska do badania ogniw wodorowych pracujących w temperaturze otoczenia zasilanych strumieniem wodorowego gazu fermentacyjnego z bioreaktora;** 1 – kolumna z wypełnieniem zraszającym roztworem węglanu sodu do absorpcji siarkowodoru, 2 – kolumna z wypełnieniem zraszającym roztworem kwasu siarkowego do absorpcji amoniaku, 3 – kolumna do nawilżania powietrza, 4 – zasobnik roztworu kwasu siarkowego, 5 – zasobnik roztworu węglanu sodu, 6 – pompy cyrkulacyjne, 7 – butla sprężonego powietrza, 8 – rotametr, 9 – układ monitorująco-kontrolny ognia paliwowego, 10 – miernik błonkowy do pomiaru wybranego strumienia gazu

ogniwo, którego temperatura też była podnoszona w stosunku do temperatury otoczenia. Nawilżanie było wymagane, gdy zwiększano temperaturę ognia, ponieważ elektrolit polimerowy Nafion przewodzi protony tylko w stanie nawilżenia. Schemat aparatury w tej najbardziej złożonej konfiguracji przedstawiono rys. 3.

Dwustopniowa instalacja produkująca wodór i metan metodą mikrobiologiczną polegającą na dwuetapowym beztlenowym rozkładzie melasy buraczanej w systemie ciągłym składała się z 4 bioreaktorów, 2 fermentacji wodorowych i 2 fermentacji metanowych. Na rys. 1B pokazano bioreaktory do fermentacji wodorowych. Bioreaktory te produkowały gaz zawierający średnio ok. 40% obj. wodoru.

## Omówienie wyników

W tabeli podano przykładowe wydajności produkcji wodorowego gazu fermentacyjnego zmierzone w trakcie 4 miesięcy pracy. Bioreaktory fermentacji metanowej produkowały gaz zawierający 60–70%

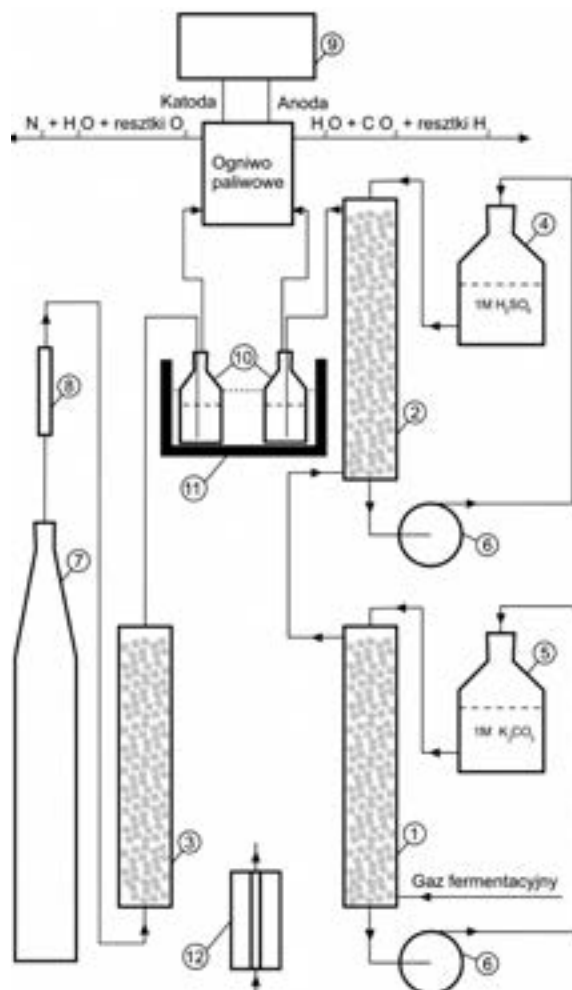


Fig. 3. Scheme of station for testing hydrogen fuel cells working at increased temperature and fueled with hydrogen-rich fermentation gas from a bio-reactor; 1 – packed column rinsed with potassium carbonate solution for hydrogen sulfide absorption, 2 – packed column rinsed with sulfuric acid solution for ammonia absorption, 3 – air humidification column, 4 – sulfuric acid solution container, 5 – potassium carbonate solution container, 6 – circulation pumps, 7 – compressed air cylinder, 8 – manual flow regulator, 9 – fuel cell control system, 10 – Dreschel gas washing bottle, 11 – water bath, 12 – bubble flow meter for selected gas stream

**Rys. 3. Schemat stanowiska do badania ogniw wodorowych pracujących w podwyższonej temperaturze zasilanych strumieniem wodorowego gazu fermentacyjnego z bioreaktora;** 1 – kolumna z wypełnieniem zraszającym roztworem węglanu potasu do adsorpcji siarkowodoru, 2 – kolumna z wypełnieniem zraszającym roztworem kwasu siarkowego do adsorpcji amoniaku, 3 – kolumna do nawilżania powietrza, 4 – zasobnik roztworu kwasu siarkowego, 5 – zasobnik roztworu węglanu potasu, 6 – pompy cyrkulacyjne, 7 – butla sprężonego powietrza, 8 – rotametr, 9 – układ sterująco kontrolny ognia paliwowego, 10 – płuczka Dreschla do nawilżania i ogrzewania strumieni gazów, 11 – łaźnia wodna, 12 – miernik błonkowy do pomiaru wybranego strumienia gazu

metanu. Łącznie praca instalacji zapewniała produkcję 60–70 dm<sup>3</sup> wodoru oraz 250–350 dm<sup>3</sup> metanu na kg ChZT melasy.

Table. Example of the determined production rates and hydrogen contents in the hydrogen-containing fermentation gas

**Tabela. Przykładowe zmierzone tempa produkcji i stężenia wodoru w wodorowym gazie fermentacyjnym**

Data pomiaru	Produkcja gazu, cm <sup>3</sup> /min		Zawartość H <sub>2</sub> w gazie, % obj.	
	reaktor 1	reaktor 2	reaktor 1	reaktor 2
02.12.2014	116	116	41,7	37,7
11.12.2014	100	-	39,2	-
17.03.2015	83	90	39,2	39,8

Pierwszy test na ogniwie 099 wykonano, zasilając anodę nieoczyszczonym wodorowym gazem fermentacyjnym produkowanym w dwóch fermentorach w łącznym tempie ok. 230 cm<sup>3</sup>/min (ok. 90 cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>). Na rys. 4 przedstawiono krzywą polaryzacyjną uzyskaną w takich warunkach tuż po polaryzacji ogniwa przez 20 h przy stałym napięciu 0,4 V. Dla porównania pokazano jeszcze dwie krzywe: jedną przy zasilaniu wodorowym gazem fermentacyjnym generowanym w pojedynczym fermentorze (ok. 110 cm<sup>3</sup>/min, 44 cm<sup>3</sup>/min H<sub>2</sub>) oczyszczanym wg schematu przedstawionego na rys. 2 oraz krzywą zarejestrowaną w laboratorium ogniw paliwowych w IChP przy zasilaniu ogniwa 099 czystym wodorem w tempie 80 cm<sup>3</sup>/min. W zakresie małych prądów (wysokich napięć) krzywa otrzymana dla nieoczyszczonego gazu była „pogorszona”, a w zakresie wysokich prądów (niskich napięć) była ona porównywalna z krzywą uzyskaną dla czystego wodoru podawanego w podobnym tempie.

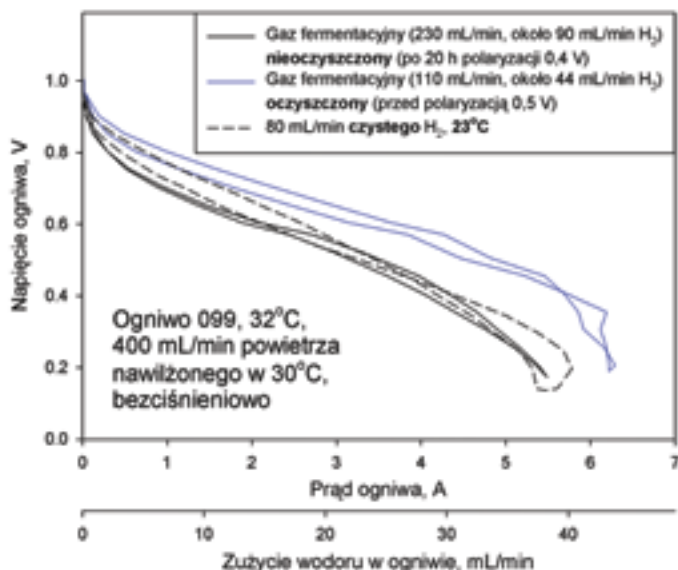


Fig. 4. Steady-state polarization curves for fuel cell #099 supplied with non-purified and purified hydrogen-rich fermentation gas from bio-reactor

Rys. 4. Krzywe polaryzacyjne ogniwa 099 zasilanego nieoczyszczonym i oczyszczonym wodorowym gazem fermentacyjnym

Wynik taki mógł wynikać z niższej temperatury ogniwa zasilanego czystym wodorem w stosunku do zasilania nieoczyszczonym wodorowym gazem fermentacyjnym, a także z efektów pamięci w pracy ogniw PEMFC (powolna zmiana stanu membrany i warstw katalitycznych). Dość zaskakujące było, że gdy do ogniwa podawano oczyszczony wodorowy gaz fermentacyjny w mniejszej ilości, krzywa polaryzacyjna była lepsza w całym zakresie. Dla tych warunków zarejestrowano maksymalną możliwą użycie wodoru w ogniwie (ok. 44 cm<sup>3</sup>/min dostarczane i 43 cm<sup>3</sup>/min konwertowane na prąd, co dawało 98% konwersji).

Wyniki długotrwałych polaryzacji stałonapięciowych ogniwa 099 zasilanego wodorowym gazem fermentacyjnym pokazano na rys. 5. W przypadku gazu nieoczyszczonego zaobserwowano wzmożony spadek prądu i stopnia konwersji wodoru. Niestety, także w przypadku gazu oczyszczonego zaobserwowano istotne spadki. Wydaje się, że spadki te były spowodowane stopniowym gromadzeniem się kropelek wody w anodowej części ogniwa pracującego w niskiej temperaturze i bez nadciśnienia. Kropelki te utrudniały transport wodoru do powierzchni anody, szczególnie w przypadku mieszaniny wodoru i gazu obojętnego (CO<sub>2</sub>), co powodowało zmniejszenie efektywnej powierzchni czynnej anody i zmniejszenie prądu. Katoda nie była winna spadkowi, ponieważ znaczne podwyższenie przepływu powietrza nie powodowało zwiększenia prądu.

Poszukiwano także przyczyn szybszego pogorszenia działania ogniwa zasilanego gazem nieoczyszczonym, analizując ogniwo w laboratorium ogniw paliwowych w IChP po teście na gazie nieoczyszczonym.

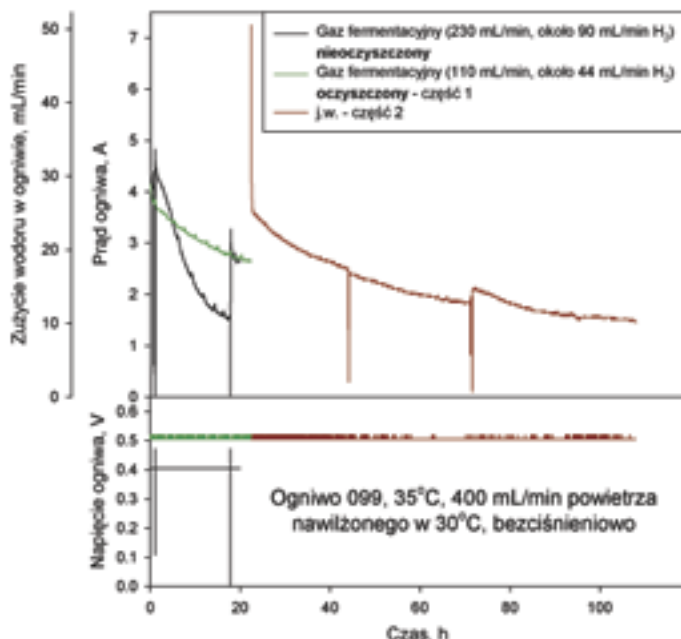


Fig. 5. Constant voltage polarization of fuel cell #099 supplied with non-purified hydrogen-rich fermentation gas from bio-reactor

Rys. 5. Polaryzacje stałonapięciowe ogniwa 099 pracującego na nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym

Poszukiwanie trucizn katalizatorów anodowego i katodowego polegało na zarejestrowaniu woltamperogramów cyklicznych elektrod. Na rys. 6 przedstawiono te woltamperogramy. W przypadku zarówno anody, jak i katody, trzy cykle potencjałowe dały krzywe praktycznie nakładające się na siebie i to o cechach czystych powierzchni użytych do budowy ogniwa katalizatorów. Było zaskakujące, że w nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym nie było substancji trwale adsorbujących się na elektrodach. Drugim testem było porównanie działania ogniwa 099 zasilanego czystym wodorem w warunkach typowych dla technologii PEMFC (podwyższona temperatura i ciśnienie) przed i po testach na nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym. Na rys. 7 pokazano uzyskane krzywe polaryzacyjne wraz ze zmianami oporu wewnętrznego ogniwa w trakcie rejestracji tych krzywych. Zaobserwowano niewielkie, ale wyraźne zmniejszenie wydajności ogniwa oraz jego przyczynę w postaci wzrostu oporu wewnętrznego. Najprawdopodobniej dochodziło do sorpcji zanieczyszczenia o charakterze zasadowym w elektrolicie polimerowym. Takim zanieczyszczeniem mógłby być amoniak.

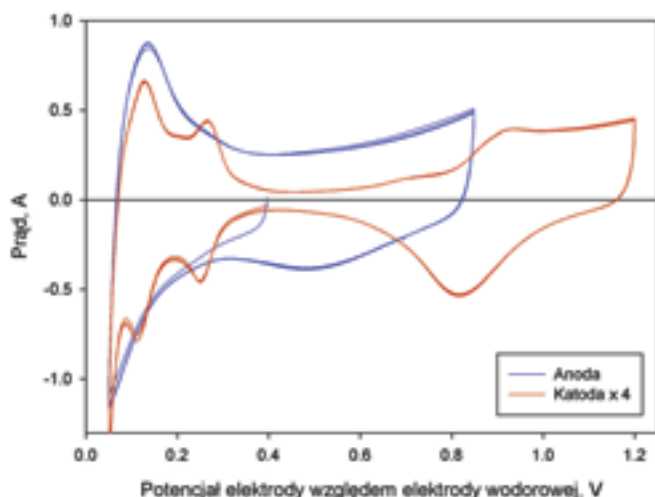


Fig. 6. Cyclic voltammetry curves of fuel cell #099 electrodes after non-purified hydrogen-rich fermentation gas tests

Rys. 6. Woltamperogramy cykliczne elektrod ogniwa 099 po teście na nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym

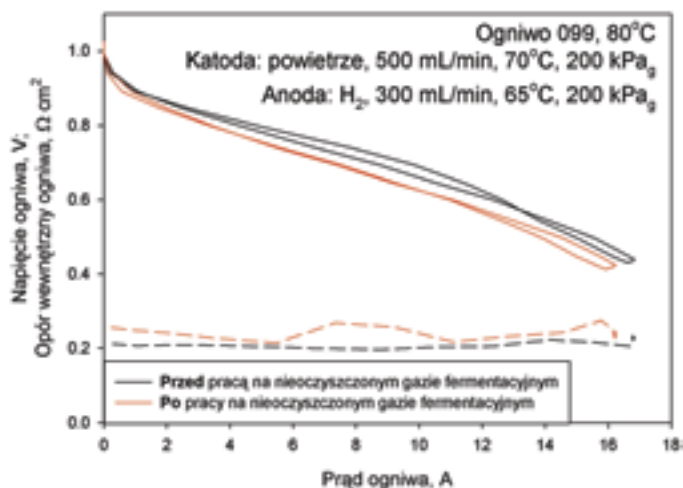


Fig. 7. Steady-state polarization curves and internal resistance changes for fuel cell #099 supplied with pure hydrogen; curves recorded before and after non-purified hydrogen-rich fermentation gas tests

Rys. 7. Krzywe polaryzacyjne wraz z oporem wewnętrznym ogniwa 099 zasilanego czystym wodorem uzyskane przed i po testach na nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym

Do prób z oczyszczonym wodorowym gazem fermentacyjnym w podwyższonej temperaturze (schemat doświadczenia na rys. 3) wykorzystano nowe ogniwo nr 150. Na rys. 8 pokazano serię krzywych polaryzacyjnych, gdy pomiary rozpoczęto w temperaturze ogniwa 65°C, a zakończono w temp. 37°C. Z wykresu wynika, że ogniwo w 65°C ulegało wysychaniu powodującemu silne pogorszenie wydajności, mimo nawilżania gazów w temp. 50°C, co odpowiadało wilgotności względnej w ogniwie wynoszącej 50%. Z uwagi na niedostateczną kontrolę objętościowego tempa przepływu gazu anodowego, co było spowodowane absorpcją CO<sub>2</sub> w cieczach fermentatorów oraz w roztworach oczyszczających i wodzie nawilżającej przy zmiennym nadciśnieniu w dużej przestrzeni gazu anodowego instalacji, i związaną z tym słabą kontrolą nawilżania ogniwa od strony anody zaniechano dalszych testów w podwyższonej temperaturze ogniwa.

Dla ogniwa 150 przeprowadzono test polaryzacji trwający 50 h przy napięciu 0,5 V z zasilaniem oczyszczanym i nawilżanym wodorowym gazem fermentacyjnym z dwóch fermentatorów. Na rys. 9 pokazano zapis wyników tego eksperymentu. Widoczny jest znaczny spadek prądu w czasie, którego przyczyny były zapewne związane z gromadzeniem się wilgoci w anodzie ogniwa i wzrostem bariery

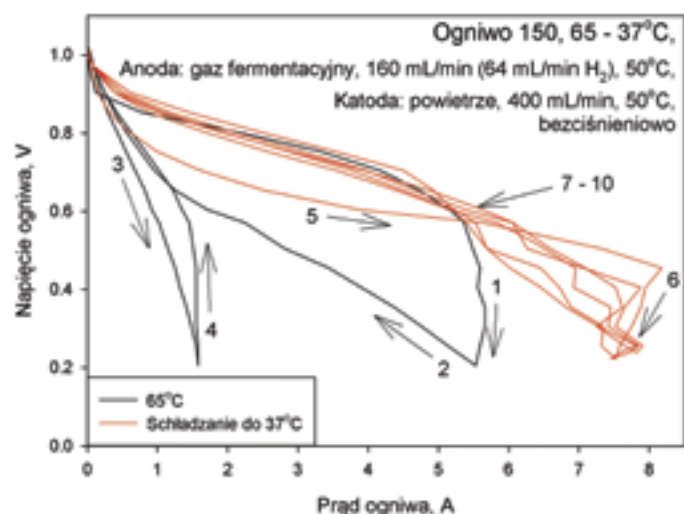


Fig. 8. Steady-state polarization curves of fuel cell #150 recorded at 65–37°C; numbers and arrows indicate consecutive voltage-controlled transitions and their directions

Rys. 8. Krzywe polaryzacyjne ogniwa 150 w zakresie temp. 65–37°C; numery i strzałki oznaczają kolejne przebiegi kontrolowanego napięcia ogniwa oraz ich kierunki

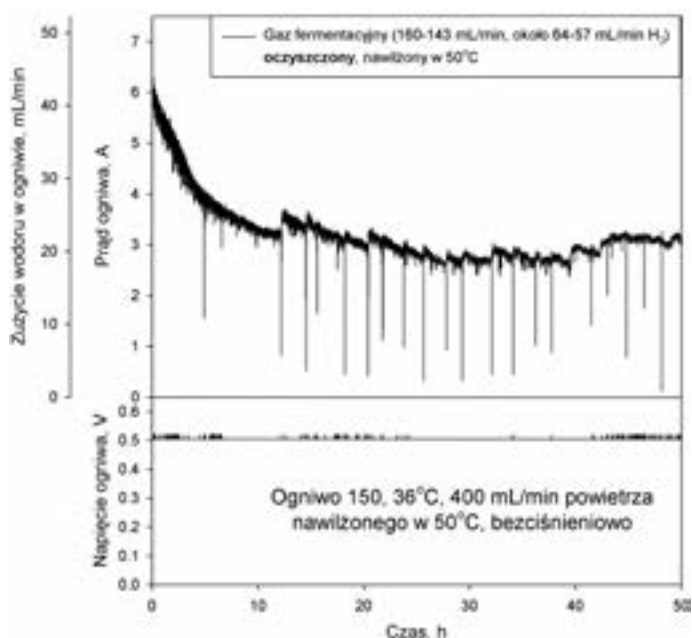


Fig. 9. Constant voltage polarization of fuel cell #150 supplied with purified and humidified hydrogen-rich fermentation gas from bio-reactor

Rys. 9. Polaryzacja stałonapięciowa ogniwa 150 pracującego na oczyszczonym i nawilżonym wodorowym gazie fermentacyjnym

dyfuzyjnej dla wodoru. Tym niemniej, po ok. 20 h ogniwo osiągnęło stan stacjonarny, w którym zużywało ok. 22 cm<sup>3</sup>/min wodoru, co oznaczało stopień konwersji wodoru niespełna 40%.

Zarejestrowano również krzywe polaryzacyjne ogniwa 150 pracującego na wodorowym gazie fermentacyjnym bezpośrednio przed i po polaryzacji stałonapięciowej z rys. 9. Krzywe te pokazano na rys. 10. Widać, że wydajność ogniwa pogorszyła się na skutek długotrwałej pracy pod napięciem 0,5 V w całym zakresie obciążeń. Znowu pojawiło się pytanie, na ile pogorszenie to było trwałe, lub inaczej, na ile mogło być ono odwrócone, np. poprzez osuszenie ogniwa, jeśli było związane tylko z nagromadzeniem ciekłej wody w ogniwie.

Celem sprawdzenia stanu ogniwa 150 po testach na wodorowym gazie fermentacyjnym zarejestrowano krzywą polaryzacyjną ogniwa zasilanego czystym wodorem w warunkach typowych dla

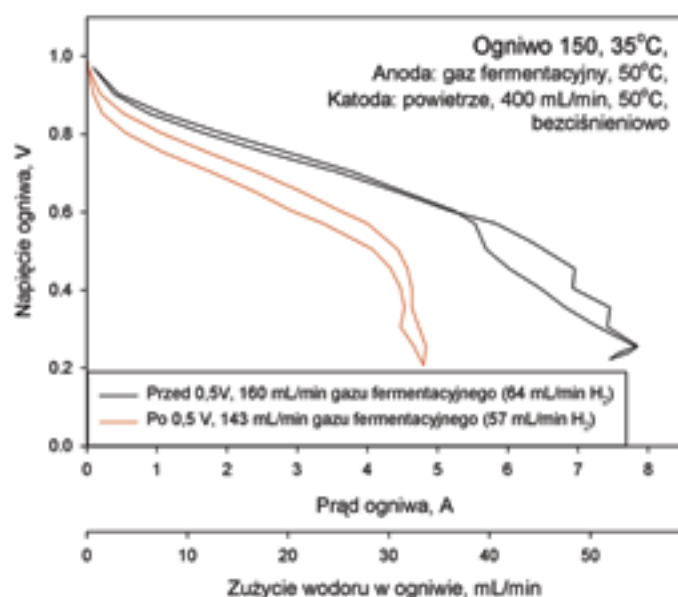


Fig. 10. Steady-state polarization curves for fuel cell #150 before and after constant voltage polarization from Fig. 9

Rys. 10. Krzywe polaryzacyjne ogniwa 150 przed i po polaryzacji stałonapięciowej z rys. 9



chemicznych ogniw PEMFC i porównano ją z krzywą zarejestrowaną wstępnie po przygotowaniu ogniwa 150 do testów na wodorowym gazie fermentacyjnym. Porównanie to przedstawiono na rys. 11. Widać, że wydajność ogniwa pogorszyła się dużo mniej niż wydajność ogniwa 099, które pracowało na nieoczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym (rys. 7). W szczególności dla ogniwa 150 nie doszło do podwyższenia oporu wewnętrznego. Świadczyło to, że płuczki oczyszczające skutecznie zatrzymywały zanieczyszczenie oddziałujące na elektrolit polimerowy.

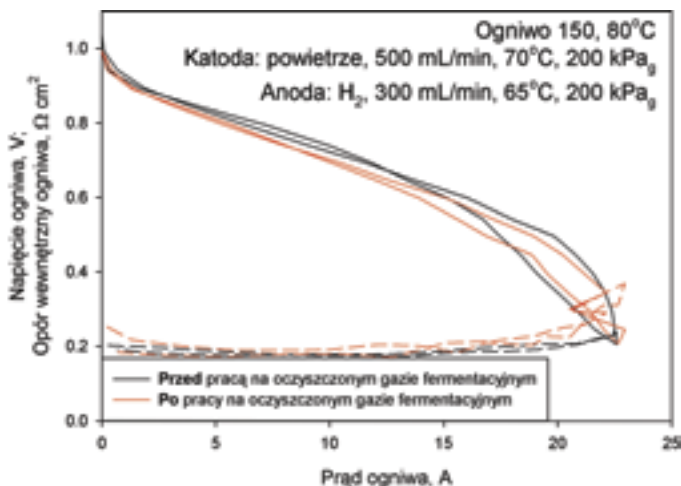


Fig. 11. Steady-state polarization curves and internal resistance changes for fuel cell #150 supplied with pure hydrogen; curves recorded before and after purified hydrogen-rich fermentation gas tests

Rys. 11. Krzywe polaryzacyjne wraz z oporem wewnętrznym ogniwa 150 zasilanego czystym wodorem uzyskane przed i po testach na oczyszczonym wodorowym gazie fermentacyjnym

## Podsumowanie

Wykazano, że wodorowy gaz fermentacyjny pochodzący z kwaśnej fermentacji melasy może być wykorzystany jako paliwo dla ogniwa paliwowego typu PEMFC. W określonych warunkach i w ograniczonym czasie stopień konwersji wodoru w ogniwie może być bliski 100%. Jednak w dłuższym czasie ogniwo pracujące w niskiej temperaturze i bez nadciśnień zużywa coraz mniej wodoru z dostarczanego gazu, co jest najprawdopodobniej spowodowane wzrostem oporów transportu wodoru do katalizatora anodowego w ogniwie. Uzasadnia to rozdział wodoru od CO<sub>2</sub> oraz sprężanie wodoru przed ogniwem przy badaniach w większej skali. Postępowanie takie pozwoliłoby lepiej kontrolować warunki pracy ogniwa, a przez to zwiększyć jego temperaturę i wydajność w systemie biogazownia wodorowa-ogniwo paliwowe.

Zanieczyszczenia w surowym wodorowym gazie fermentacyjnym wydają się być niegroźne dla katalizatorów ogniwa, ale pogarszają opór ogniwa poprzez oddziaływanie z elektrolitem polimerowym, który ma charakter kwasowy. To ostatnie zjawisko udaje się powstrzymać poprzez zastosowanie płukania rozcieńczonym mocnym kwasem wodorowego gazu fermentacyjnego przed wprowadzeniem go do ogniwa.

Praca powstała w ramach projektu PBS1/B9/9/2012 Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Autorzy pragną podziękować mgr Emilii Włodarczyk, Dorocie Jaźwińskiej, Annie Furman oraz mgr Błażejowi Kurasowi, pracownikom KSC SA o/Cukrownia Dobrzelin, za pomoc techniczną przy obsłudze dwuetapowej instalacji produkującej wodór i metan metodą mikrobiologiczną.

Otrzymano: 25-01-2016

## LITERATURA

- [1] D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2004, **29**, 173.
- [2] A. Sikora, *Post. Mikrobiol.* 2008, **47**, 465.
- [3] M. Krupp, R. Widmann, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2009, **34**, 4509.
- [4] A.J. Guwy, R.M. Dinsdale, J.R. Kim, *Bioresource Technol.* 2011, **102**, 8534.
- [5] A. Chojnacka, M.K. Błaszczyk, P. Szczęsny, K. Nowak, M. Sumińska, K. Tomczyk-Zak, U. Zielenkiewicz, A. Sikora, *Bioresource Technol.* 2011, **102**, 10057.
- [6] A. Chojnacka, P. Szczęsny, M. Błaszczyk, U. Zielenkiewicz, A. Detman, A. Salamon, A. Sikora, *Plos One* 2015, **10**(5):e0128008.
- [7] P. Piela, A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 2006, **85**, nr 1, 13 i **85**, nr 3, 164.
- [8] Z. Du, H. Li, T. Gu, *Biotechnol. Adv.* 2007, **25**, 464.
- [9] R.A. Bullen, T.C. Arnot, J.B. Lakeman, F.C. Walsh, *Biosens. Bioelectron.* 2006, **21**, 2015.
- [10] Y. Fan, H. Hu, H. Liu, *J. Power Sources* 2007, **171**, 348.
- [11] S. Pandit, G. Balachandar, D. Das, *Front. Chem. Sci. Eng.* 2014, **8**, 43.
- [12] L. Zhuang, S. Zhou, Y. Yuan, T. Liu, Z. Wu, J. Cheng, *Bioresource Technol.* 2011, **102**, 284.
- [13] L.Q. Hoa, Y. Sugano, H. Yoshikawa, M. Saito, E. Tamiya, *Biosens. Bioelectron.* 2010, **25**, 2509.
- [14] C.N. Lin, S.Y. Wu, K.S. Lee, P.-J. Lin, C.Y. Lin, J.S. Chang, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2007, **32**, 802.
- [15] N. Lu, S. Zhou, L. Zhuang, J. Zhang, J. Ni, *Biochem. Eng. J.* 2009, **43**, 246.
- [16] J.H. Shin, J.H. Yoon, S.H. Lee, T.H. Park, *Bioresource Technol.* 2010, **101**, S53.
- [17] A. Gonzalez del Campo, P. Canizares, J. Lobato, M.A. Rodrigo, F.J. Fernandez, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2012, **37**, 9028.
- [18] S. Chader, B. Mahmaha, K. Chetehouna, F. Amrouche, K. Abdeladim, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2011, **36**, 4089.
- [19] J. Wei, Z.T. Liu, X. Zhang, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2010, **35**, 2949.
- [20] O. Razbani, M. Assadi, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2013, **38**, 13781.
- [12] P. Piela, T. Michałowski, R. Miltko, K. W. Szewczyk, R. Sikora, E. Grzesiuk, A. Sikora, *J. Microbiol. Biotechnol.* 2010, **20**, 1092.

## UWAGA, OFERTA SPECJALNA!

Autorom, którzy w 2015 r. opublikowali na łamach „Przemysłu Chemicznego” **artykuły naukowe sponsorowane przez ich instytucje** oferujemy specjalną, ulgową prenumeratę wersji papierowej naszego czasopisma w 2016 r. wraz z dostępem do internetowej bazy archiwalnych artykułów z lat 1993-2015 (ponad 4100 publikacji, ponad 26 tysięcy stron) w cenie 100,- zł brutto. Oferta dotyczy osób fizycznych, których artykuły opublikowaliśmy w 2015 r. lub których prace oczekują na druk w tym trybie w 2016 r.

Zamówienia proszę kierować na adres:

**przemyslchemiczny@sigma-not.pl** lub **prenumerata@sigma-not.pl**