



Gimnazija Novo mesto



Srednja šola Črnomelj

# **MOŽNOST IZRABE ORGANSKIH GOSPODINJSKIH ODPADKOV ZA PROIZVODNJO VODIKA**

(raziskovalna naloga z interdisciplinarnega področja biologija in kemija)

**Aleš Zupančič**

**Jaka Šikonja**

**3. letnik**

Mentorji:

**dr. Ilja Gasan Osojnik Črnivec**

**Marija Kočar**

Somentor:

**dr. Boštjan Erjavec**

Novo mesto, 2014

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Gimnazija Novo mesto, šolsko leto 2013/2014  
KG biovodik / organski odpadki / anaerobna mikrobna razgradnja / biogoriva / temna fermentacija  
AV ZUPANČIČ, Aleš / ŠIKONJA, Jaka  
SA OSOJNIK ČRNIVEC, Ilja Gasan / KOČAR, Marija / ERJAVEC, Boštjan  
KZ 8000 Novo mesto, Slovenija, Seidlova cesta 9  
ZA Gimnazija Novo mesto  
LI 2014  
IN **MOŽNOST IZRABE ORGANSKIH GOSPODINJSKIH ODPADKOV ZA PROIZVODNJO VODIKA**  
TD Raziskovalna naloga  
OP 65 str., 34 slik, 10 pregl., 1 pril.  
IJ SL  
JI sl / en

AI Cilj našega raziskovalnega dela je bil preučiti možnosti izrabe organskih gospodinjskih odpadkov za proizvodnjo vodika. Želeli smo preveriti različne dejavnike, ki vplivajo na proces anaerobne razgradnje in tudi donos vodika – pH vrednost, temperaturna predobdelava inokuluma, vrsta inokuluma in temperatura sistema. Za substrat smo uporabili organske gospodinjske odpadke in različne standarde (glukoza in celuloza). Med anaerobno razgradnjo smo spremljali pretok plina in skupni volumen proizvedenega plina. Sočasno smo s pomočjo plinskega kromatografa določali sestavo plinske mešanice v posameznem bioreaktorju. Po zaključenem procesu smo izračunali stopnjo redukcije organske snovi, ki nakazuje na razgradnjo vhodnih substratov. Preverili smo tudi, ali je biovodik možno proizvajati tako šaržno, kot tudi kontinuirno s stalnim dotokom odpadkov. Preučili smo možnosti uporabe biološko proizvedenega vodika za uporabo na PEM gorivni celici. Po karakterizaciji gorivne celice smo primerjali lastnosti in izkoristek iz gospodinjskih odpadkov nastalega vodika v primerjavi s komercialno dostopnim vodikom na gorivni celici. Rezultati kažejo na to, da je sistem za proizvodnjo vodika primeren za uporabo v praksi. Plinska mešanica iz reaktorja v povprečju vsebuje nad 45 % vodika, približno enaka je vsebnost ogljikovega dioksida, manj pa je dušika in vodikovega sulfida. Za optimalno kombinacijo pri produkciji vodika sta se izkazala temperatura sistema 45 °C in predhodno uravnavanje pH vrednosti testne mešanice na 5,5. Ugotovili smo, da se produkcija vodika v povprečju začne že po petih urah. Glede na izmerjene vrednosti organskih snovi smo ugotovili, da je redukcija organske snovi in s tem tudi izkoristek vhodnega substrata veliko večji pri proizvodnji vodika, kot v proizvodnji metana oz. bioplina. Z dobljenimi rezultati v šaržnih pogojih smo pripravili sistem za kontinuirno proizvodnjo vodika s stalnim dotokom odpadkov. Nastali vodik smo uvajali v dve gorivni celici, na kateri je bil priključen porabnik – električna vetrnica. Uspeli smo doseči kontinuirno proizvodnjo vodika, kot tudi konstantno napetost, tok in skupni pretok plina. Kontinuirna proizvodnja vodika z uporabo organskih odpadkov bi prinesla možnost alternativne in okolju prijazne metode za proizvodnjo vodika in s tem možnost trajne proizvodnje električne energije z gorivnimi celicami. Rezultati so pokazali tudi uporabnost naprave za proizvodnjo vodika predvsem s stališča pred faze v proizvodnji metana. V primeru zaporedne kombinacije obeh procesov in ob uporabi inokuluma, ki je toplotno obdelan na 80 °C, lahko dosežemo dve eksponentni fazi, pri čemer v prvi nastaja vodik (do 46 vol. %), v drugi pa metan (do 84 vol. %). S tem dosežemo tudi zelo visoke izkoristke (redukcije organske snovi), ki znašajo v konkretnem primeru 83,2 %.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

ND Novo Mesto Grammar School  
CX bio-hydrogen / organic waste / anaerobic digestion / biofuel / dark fermentation  
AU ZUPANČIČ, Aleš  
AA OSOJNIK ČRNIVEC, Ilja Gasan / KOČAR, Marija / ERJAVEC, Boštjan  
PP 8000 Novo mesto, Slovenia, Seidlova 9  
PB Novo Mesto Grammar School  
PY 2014

### TI **THE POSSIBILITY OF PRODUCING OF HYDROGEN FROM BIODEGRADABLE WASTE**

DT Research paper  
NO 65 p., 34 fig., 10 tab., 1 ann.  
LA SL  
AL sl / en

AB The aim of the present research was to examine closely the possibilities of using organic household waste for hydrogen production. We investigated different factors, which affect the process of anaerobic degradation and the yield of hydrogen – pH value, temperature pretreatment of inoculum, the type of inoculum and the temperature of the system. For the substrate we used homogenized organic household waste and different standards (glucose and cellulose). During the anaerobic digestion, the gas flow and total volume of gas produced were monitored. At the same time we used a gas chromatograph to determine the composition of the gas mixture in each bioreactor. After completing the process, we calculated the reduction of organic matter, which indicates the degradation of incoming substrates. We also checked whether it is possible to produce biohydrogen both batchwise as well as continuously with a constant inflow of waste. We have examined the possibility of using biologically produced hydrogen in a PEM fuel cell. After the characterization of the fuel cell we have compared the properties and efficiency of biohydrogen with the commercially available fuel cell hydrogen. The results show that the system is suitable for the utilization of biohydrogen. The composition of the gas mixture in the reactor adds to an average of 45 % hydrogen, approximately equal to the carbon dioxide content, and lower percentage of nitrogen and hydrogen sulphide. The optimum combination for the production of hydrogen has proven to be the temperature of the system, 45 °C, and pre- adjusting the pH values of the test mixture to 5.5. We have found out that the production of hydrogen on average starts five hours after the beginning of the process. Depending on the measured value of the organic matter, we found out that the reduction of the organic matter and also the efficiency of incoming substrate is much higher when producing hydrogen than methane or biogas. According to the results obtained in batch conditions, we prepared a system for the continuous production of hydrogen with a constant inflow of waste. The resulting hydrogen was directed into the two fuel cells, to which a consumer (electric fan) was connected. We were able to achieve the continuous production of hydrogen, as well as a constant voltage, current and total gas flow. Continuous hydrogen production using organic waste brings the possibility of an alternative and environmentally friendly method for hydrogen production and the possibility of a permanent electricity production by fuel cells. The results show the usefulness of the device for the production of hydrogen primarily from the standpoint of prior stages in the production of methane. In the case of sequential combination of the two processes and the use of the inoculum, which is heat-treated at 80 °C, we can achieve two- exponential phases , where in the first phase hydrogen is produced (up to 46 % vol.) and in the second methane (up to 84 % vol.). In this way we achieve a very high efficiency (reduction of organic matter), which in the present case adds up to 83,2 %.

Raziskovalna naloga je bila pripravljena na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, v Laboratoriju za okoljske vede in inženirstvo.

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Mentorji:

dr. Ilja Gasan Osojnik Črnivec, univ. dipl. inž. zoot.  
Kemijski inštitut Ljubljana – Laboratorij za okoljske vede in inženirstvo

Marija Kočar, prof. biol.  
Gimnazija Novo mesto

Somentor:

dr. Boštjan Erjavec, univ. dipl. inž. kem. inž.  
Kemijski inštitut Ljubljana – Laboratorij za okoljske vede in inženirstvo

Recenzent:

izr. prof. dr. Albin Pintar  
Kemijski inštitut Ljubljana – Laboratorij za okoljske vede in inženirstvo

Lektorica:

Natalija Petakovič, prof.  
Gimnazija Novo mesto

#### IZJAVA MENTORJA O USTREZNOSI RAZISKOVALNEGA DELA

Podpisana Marija Kočar, prof. biologije, izjavljam, da sta dijaka Gimnazije Novo mesto in Srednje šole Črnomelj Aleš Zupančič in Jaka Šikonja izdelala raziskovalno nalogo z naslovom *Možnost izrabe organskih odpadkov za proizvodnjo vodika*. Raziskovalna naloga je v skladu s 48. razpisom srečanja mladih raziskovalcev Slovenije 2014, Pravilnikom o projektih na področju mladinskega raziskovalnega dela ter mojimi navodili.

Podpis mentorice:

Datum in kraj:

## ZAHVALA

Najine raziskovalne naloge danes ne bi bilo v takšni obliki in obsegu brez podpore ljudi, ki so kakorkoli pripomogli k nastanku raziskovalne naloge. Iskreno se zahvaljujeva:

- mentorjema dr. Ilji Gasanu Osojniku Črnavcu s Kemijskega inštituta Ljubljana ter profesorici Mariji Kočar za pripravljenost, strokovno pomoč, vodenje pri izdelavi in vse nasvete pri eksperimentalnem kot tudi pri teoretičnem delu,
- somentorju dr. Boštjanu Erjavcu s Kemijskega inštituta Ljubljana za njegove nasvete in pomoč pri karakterizaciji gorivne celice in uporabi biovodika z gorivnimi celicami,
- prof. dr. Albinu Pintarju s Kemijskega inštituta Ljubljana za pripravljenost in omogočenje raziskovanja na vrhunski raziskovalni opremi v Laboratoriju za okoljske vede in inženirstvo, strokovni pregled raziskovalne naloge in nasvete za izboljšave,
- mladi raziskovalki Petri Muri s Kemijskega inštituta Ljubljana za vso pomoč pri eksperimentalnem delu, načrtovanju izvedbe raziskovalne naloge ter strokovni pregled raziskovalne naloge,
- raziskovalki dr. Moom Sinn Aw s Kemijskega inštituta Ljubljana za pomoč pri karakterizaciji gorivne celice,
- gospe Špeli Božič s Kemijskega inštituta Ljubljana za praktične nasvete in opravljanje elementnih analiz,
- gospodu Emilu Medenu s Kemijskega inštituta Ljubljana za koristne nasvete pri pripravi eksperimentalnega dela in kontinuirnega procesa proizvodnje vodika,
- profesorici Nataliji Petakovič iz Gimnazije Novo mesto za lektoriranje raziskovalne naloge ter
- mag. Janezu Gorencu iz Gimnazije Novo mesto za pregled in pomoč pri oblikovanju angleškega povzetka ter za prevod naloge.

Iskreno se zahvaljujeva tudi vsem ostalim, ki na seznamu niso navedeni, najinima družinama za podporo in nasvete. Brez vseh vas danes pred vami ne bi bilo te raziskovalne naloge, temveč zgolj ideja v glavah dveh dijakov.

Za konec se iskreno zahvaljujeva še psihologinji Petri Škof iz Gimnazije Novo mesto za pomoč pri organizaciji raziskovalne naloge in koordinacijo celotnega projekta.

## KAZALO VSEBINE

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>9</b>
1.1	BIOGORIVA .....	9
1.2	BIOVODIK .....	11
1.3	PROIZVODNJA BIOVODIKA S TEMNO FERMENTACIJO .....	14
1.4	DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA PROIZVODNJO VODIKA .....	17
1.4.1	pH VREDNOST .....	17
1.4.2	TEMPERATURA .....	18
1.4.3	HIDRAVLIČNI ZADRŽEVALNI ČAS .....	19
1.4.4	PREDOBDELAVA INOKULUMA .....	19
1.4.5	HRANILA .....	19
1.5	VODIK .....	20
1.5	VODIKOVE GORIVNE CELICE .....	22
1.5.1	GORIVNE CELICE S TRDNIMI OKSIDI – SOFC .....	24
1.5.2	ALKALNE GORIVNE CELICE – AFC .....	25
1.5.3	GORIVNE CELICE S FOSFORJEVO KISLINO – PAFC .....	25
1.5.4	METANOLNE GORIVNE CELICE – DMFC .....	26
1.5.5	GORIVNE CELICE S STALJENIM KARBONATOM – MCFC .....	26
1.5.6	GORIVNE CELICE S PROTONSKO PREVODNO MEMBRANO – PEMFC ali PEM 27	
<b>2</b>	<b>NAMEN NALOGE</b> .....	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>HIPOTEZE</b> .....	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>METODE DELA</b> .....	<b>30</b>
4.1	PRIPRAVA VHODNEGA SUBSTRATA IN INOKULUMA .....	30
4.2	KARAKTERIZACIJA SUBSTRATA IN INOKULUMA .....	30
4.2.1	MERJENJE GOSTOTE INOKULUMA .....	31
4.2.2	DOLOČANJE SUHE IN ORGANSKE SNOVI .....	31
4.4	TEST VODIKOVEGA POTENCIALA .....	32
4.4.1	PRIPRAVA TESTNIH MEŠANIC .....	34
4.4.2	PRIPRAVA TESTNIH STEKLENIC IN URAVNAVANJE pH .....	35
4.5	ANALIZA SESTAVE PLINA IN TESTNIH MEŠANIC .....	36
4.5.1	SPREMLJANJE SESTAVE PLINA .....	36
4.5.2	ANALIZA TESTNIH MEŠANIC PO POSKUSU .....	37

4.6	KARAKTERIZACIJA GORIVNIH CELIC .....	37
4.6	PILOTNI (KONTINUIRNI) POSKUS .....	39
4.6.1	PRIPRAVA BIOREAKTORJA .....	39
4.6.1	PRIPRAVA SISTEMA ZA KONTINUIRNO PROIZVODNJO BIOVODIKA 40	
<b>5</b>	<b>REZULTATI .....</b>	<b>43</b>
5.1	KARAKTERIZACIJA INOKULUMA IN SUBSTRATA .....	43
5.2	KARAKTERIZACIJA TESTNIH MEŠANIC .....	45
5.3	SESTAVA PLINSKE MEŠANICE .....	52
5.4	KARAKTERISTIKE GORIVNE CELICE .....	53
5.5	PILOTNI PREIZKUS .....	55
<b>6</b>	<b>RAZPRAVA .....</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>62</b>
<b>9</b>	<b>PRILOGE .....</b>	<b>65</b>

## KAZALO SLIK

Slika 1:	Življenjski krog biogoriv. ....	9
Slika 2:	Anaerobna razgradnja organskih snovi v bioplin (Schnürer, 2010) priredba: avtorja	15
Slika 3:	Letna proizvodnja odpadkov za posamezno državo v EU (Eurostat, 2011) .....	16
Slika 4:	Vpliv pH vrednosti na količino proizvedenega vodika (Lin s sod., 2011) .....	17
Slika 5:	Vpliv temperature na proizvodnjo biovodika (Lin s sod., 2012) .....	18
Slika 6:	Možne poti za pridobivanje vodika .....	20
Slika 7:	Proizvedena energija z gorivnimi celicami, glede na uporabljen elektrolit .....	23
Slika 8:	Delovanje SOFC gorivne celice .....	24
Slika 9:	Delovanje AFC gorivne celice .....	25
Slika 10:	Delovanje PAFC gorivne celice .....	25
Slika 11:	Delovanje DMFC gorivne celice .....	26
Slika 12:	Delovanje gorivne celice s staljenim karbonatom .....	26
Slika 13:	Delovanje PEM gorivne celice .....	27
Slika 14:	Organski gospodinjski odpadki iz Dijaškega doma Vič .....	30
Slika 15:	Sistem AMPTS .....	32
Slika 16:	Priprava testnih steklenic .....	36
Slika 17:	Reverzibilna gorivna celica (Horizon Fuel Cells) .....	37
Slika 18:	Shema sistema za karakterizacijo gorivne celice .....	38
Slika 19:	Pilotni bioreaktor s črpalko .....	39
Slika 20:	Sistem za kontinuirno proizvodnjo biovodika .....	40
Slika 21:	Dovod odpadkov v bioreaktor .....	41
Slika 22:	Celokupna produkcija bioplina iz standardov .....	46

Slika 23: Celokupna produkcija bioplina iz vzorca.....	47
Slika 24: Stopnja produkcije bioplina iz standardov.....	48
Slika 25: Stopnja produkcije bioplina iz vzorca.....	48
Slika 26: Celokupna produkcija vodika iz standardov.....	49
Slika 27: Celokupna produkcija vodika iz vzorca.....	50
Slika 28: Stopnja produkcije vodika iz standardov.....	51
Slika 29: Stopnja produkcije vodika iz vzorca.....	51
Slika 30: Napetost in tok gorivne celice v odvisnosti od volumske koncentracije vodika.....	53
Slika 31: Izkoristek gorivne celice.....	54
Slika 32: Napetosti na gorivni celici in na vetrnici med pilotnim preizkusom.....	55
Slika 33: Produkcija bioplina v pilotnem reaktorju v eksponentni fazi.....	56
Slika 34: Pilotni sistem za kontinuirno proizvodnjo vodika.....	65

## KAZALO PREGLEDNIC

Tabela 1: Primerjava lastnosti vodika z ostalimi gorivi (prirejeno po Šuper, 2008).....	21
Tabela 2: Primerjava različnih vrst gorivnih celic.....	24
Tabela 3: Sestava testnih mešanic.....	35
Tabela 4: Karakteristike inokuluma.....	43
Tabela 5: Karakteristike substrata.....	44
Tabela 6: Elementna analiza substratov in inokuluma.....	44
Tabela 7: pH vrednost inokuluma.....	44
Tabela 8: Redukcija organske snovi za posamezen bioreaktor.....	45
Tabela 9: Povprečna sestava plinske mešanice po obeh paralelkah (v vol. %).....	52
Tabela 10: Sestava plinske mešanice v eksponentni fazi pilotnega poskusa (v vol. %).....	55



# 1 UVOD

## 1.1 BIOGORIVA

Fosilna goriva, kot so nafta, premog in zemeljski plin, igrajo pomembno vlogo pri napredku človeštva. Ob tem se je potrebno zavedati, (I) da je energija iz fosilnih goriv omejena, saj naj bi zaloge fosilnih goriv zadoščale za trideset do petdeset let (Trs, 2011), (II) poleg tega pa stranski produkti njihovega izgorevanja (npr. ogljikov dioksid, ogljikov monoksid, dušikovi oksidi, žveplove spojine ...) močno prispevajo k onesnaževanju okolja (Mukhopadhy in Forssell, 2005; Kapdan in Kargi, 2006; Lee in sod., 2011; Trs, 2011). Nedvomno je najbolj bogat vir energije na našem planetu sončna svetloba, kar s pridom izkoriščajo zelene rastline, ki v procesu fotosinteze svetlobno energijo pretvarjajo v kemično in jo shranijo v različnih oblikah organskih snovi (Bolton, 1995; po Lee s sod., 2011). Biogoriva so lahko okolju prijazno nadomestilo za fosilna goriva, saj lahko pomembno vplivajo na uresničevanju ciljev, kot so izboljšanje zanesljive oskrbe z energijo, zmanjšanje emisij toplogrednih plinov ter ustvarjanje novih možnosti vzdržnega razvoja podeželja. Danes tekoča fosilna goriva pokrivajo kar 40 % svetovnih energetske potreb, sledi premog s 30 %, ostalo pa pokrijejo jedrska energija ter obnovljivi viri.

Biogoriva so vsa tekoča ali plinasta pogonska motorna goriva, proizvedena iz biomase (Svoljšak, 2009). Biomasa vključuje biološko razgradljive dele proizvodov, odpadke in ostankov v kmetijstvu, gozdarstvu in z njimi povezanimi proizvodnimi dejavnostmi ter biološko razgradljive dele industrijskih in komunalnih odpadkov (Eisentraut, 2010). Biomasa vključuje biološko razgradljiv organski material, ki nastaja v gospodinjstvih, živilsko-predelovalni industriji, kmetijstvu, gozdarstvu ter med samo predelavo industrijskih in komunalnih odpadkov. Energetika pojem biomase obravnava kot organsko snov, ki jo lahko uporabimo kot vir energije. Danes pa je med pomembnejšimi viri, saj namreč sodi med obnovljive vire energije, kot navaja Smole Đorđević (2012).



Slika 1: Življenjski krog biogoriv.

(Vir: <http://www.extension.org/sites/default/files/w/2/22/BiofuelLifeCycle.jpg>; priredba: avtorja)

Najbolj razširjen vir za pridobivanje energije iz biomase je les, uporabljajo pa tudi slamo, hitro rastoče kulturne rastline (npr. sladkorni trs, oljna repica, soja ...) ter organske odpadke (komunalni in živinorejski odpadki). Tako npr. zgorevanje lesne biomase (drva, peleti in sekanci) izrabljamo za pridobivanje toplote, medtem ko z različnimi tehnološki procesi biomaso lahko pretvorimo v tekoče ali plinaste ogljikovodike, ki so uporabni kot gorivo (Trs, 2011).

Uporaba biogoriv ni nekaj novega, saj sega že v čase, ko so nastajali zametki koncepta za današnji dizelski motor, saj je prvi tovrstni motor deloval na arašidovo olje. Danes proizvodnja biogoriv ni konkurenčna proizvodnji fosilnih goriv, kljub vsemu pa je področje biogoriv v zadnjih treh letih doživelo korenite spremembe, predvsem z vidika razumevanja njihove obnovljivosti, njihovega potenciala, pa tudi z vidika snovne ustreznosti, primernosti in ekonomike, kot navaja Svoltjšak (2009).

Ključna prednost biogoriv pred fosilnimi gorivi je, da veliko prispevajo k zmanjšanju emisij toplogrednih plinov, proizvedenih v transportu, poleg tega pa je njihova proizvodnja vzdržna (Eisenhaut, 2010). Boljše poznavanje področja pa prinaša tudi neprijetne resnice, saj v trenutnem stanju razvoja brez intenzivnega kmetijstva, ki vključuje porabo velike količine umetnih škropiv, gnojil ter vode, ni mogoče proizvesti zadostne količine surovin, ki bi bile zanimive za proizvodnjo biogoriv, predvsem z ekonomskega stališča. Danes v evropski uniji biomasa prispeva 2 % celotne primarne oskrbe z energijo oz. 60 % obnovljivih virov. Od tega okrog 7-10 % potreb po energiji zadostimo z energijo lesne biomase, kot navaja Smole Đorđević (2012).

Cegnar (2012) navaja, da so med najpomembnejšimi biogorivi v Evropi:

- etanol,
- biodizel,
- bioplin in
- lesna biomasa.

Največji potencial med biogorivi ima bioplin, saj zmanjšuje emisije ogljikovega dioksida in metana, proizvodnja in uporaba je decentralizirana, zato je povečana zanesljivost energetske oskrbe, omogoča zmanjšanje uporabe umetnih gnojil ter pomembno prispeva k ohranjanju naše kulture krajine, kot navaja Cegnar (2012).

Poznamo štiri generacije biogoriv (Eisehaut, 2010; Trs, 2011):

- biogoriva 1. generacije so tista, ki jih proizvedemo iz sladkorjev, škroba, rastlinskih olj ali živalskih masti. Med biogoriva prve generacije prištevamo rastlinsko olje, biodizel, bioalkohole, bioplin, biovodik idr. Ta so edina biogoriva, ki se jih proizvaja v večjem obsegu,
- biogoriva 2. generacije so se razvila zaradi dvigovanja cen živil in tudi zaradi potrebe po večji energetske učinkovitosti. Biogoriva druge generacije so pridobljena na podlagi predelave lignoceluloze, ki jo vsebujejo ostanki rastlin, kot so lesna biomasa, slama,

trava idr.. Njihova uporaba omogoča do 40 % večji energetski izkoristek na hektar poljščin,

- pri biogorivih 3. generacije pridobivamo olje iz alg, ki jih nato z nadaljnjo predelavo pretvorimo v energente, primerljive naftnim. Množične uporabe v bližnji prihodnosti še ne moramo pričakovati, saj se poleg visokih stroškov pojavlja še veliko vprašanj glede njihove pridelave in učinkovitosti,
- v 4. generacijo biogoriv uvrščamo tehnološko zahtevne načine pretvorb organskih molekul, ki jih proizvajajo organizmi, ter goriva iz gensko spremenjenih organizmov (GSO), ki ne sodijo v nobeno izmed ostalih kategorij. Razvoj biogoriv četrte generacije temelji na uporabi gensko spremenjenih bakterij *Escherichia coli*, različnih cianobakterij ter alg, ki so sposobne proizvajati biodizel, ki je zelo podoben nafti, ter ga tudi ekstracelularno izločiti iz celic, kot navaja Lu s sod. (2011).

## 1.2 BIOVODIK

Po nekaterih ocenah naj bi zaloge nafte pošle v naslednjih desetletjih (USDOE, 2006; Demirbas, 2009). Zanimiva alternativa je vodik, ki je čist, obnovljiv in cenovno ugoden energent. Države, ki vlagajo v razvoj vodikovih tehnologij, upajo, da bo do leta 2050 vodik nadomestilo za fosilna goriva (Tseng s sod., 2005). Uporaba fosilnih goriv je povečala skrbi ekologov v zvezi z emisijami toplogrednih plinov in ostalih ekoloških vprašanj. Vodik kot gorivo je obetavna alternativa obstoječim fosilnim gorivom, ker ima možnost zmanjšati vse ekološke probleme, ki jih povzročajo fosilna goriva (Show s sod., 2011).

Vodik je najpogostejši element v vesolju. Večina trenutno uporabljanega vodika ni proizvedena iz obnovljivih virov energije (Lee s sod. 2011). Alternativo predstavlja biokemijska produkcija vodika, pri čemer vodik nastaja kot metabolni produkt mikrobiološke razgradnje biomase (Perera in Nirmalakhandan, 2010; Kongjan in Angelidaki, 2010).

Biovodik je obnovljivo biogorivo, proizvedeno iz obnovljivih surovin s kemičnimi, termokemičnimi, biološkimi ter biokemičnimi procesi, kot navaja Demirbas (2009). Danes je veliko raziskav usmerjenih ravno k proizvodnji vodika iz obnovljivih surovin. Biovodik, pridobljen iz odpadkov, je obetavna alternativa za proizvodnjo električne energije.

Biovodik lahko učinkovito konkurira fosilnim gorivom, saj nastaja v procesu anaerobne mikrobne razgradnje z nizkoogljično bilanco, ki je čista in okolju prijazna metoda. Poleg tega pri zgorevanju vodika nastaja voda in ne toplogredni plini, ki npr. nastajajo pri zgorevanju bioplina in obremenjujejo naše okolje. Prav tako lahko koristno uporabimo odpadne vode in organske gospodinjske odpadke ter s tem rešujemo problem ravnanja z odpadki.

Obstajajo trije tipi mikroorganizmov, ki so sposobni proizvodnje vodika (Demirbas, 2009):

- cianobakterije,
- anaerobne bakterije ter
- aerobne fermentativne bakterije.

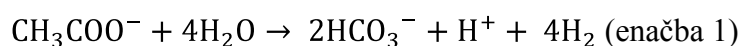
Cianobakterije v procesu fotosinteze vodo neposredno razcepijo na vodik in kisik s pomočjo svetlobe. Fotosintetske bakterije uporabljajo organske substrate, npr. organske kisline. V procesu anaerobne razgradnje bakterije kot edini vir elektronov in energije uporabljajo organske snovi in jih pretvarjajo v vodik. Biovodik lahko proizvedemo tudi s pomočjo bakterij rodu *Clostridia sp.* s spremljanjem in prilagajanjem temperature, pH vrednosti, zadrževalnega časa v reaktorju ter ostalih dejavnikov (Hou, 2011).

Izraz biovodik se nanaša na nefosilno ter biorazgradljivo gorivo, proizvedeno iz rastlin, živali in mikroorganizmov, kot navaja Wang (2012). Biovodik je opredeljen kot vodik, proizveden na biološki način, zlasti s pomočjo bakterij, kot biogorivo iz odpadnih organskih snovi. Kot navaja Benemann (1998), je biovodik vodik, proizveden s pomočjo mikroalg ali bakterij (po Demirbas, 2009). Trenutno še ni razvite uporabne metode za proizvodnjo biovodika. Biovodik je privlačna alternativa tudi kot pogonsko avtomobilsko gorivo, ki se lahko uporablja v motorjih z notranjim izgorevanjem. Zaradi okoljskih prednosti bo delež biovodika na avtomobilskem trgu goriv v prihodnjem desetletju hitro rasel. Razlogov za to je več, saj lahko proizvodnjo biovodika štejemo kot ustrezno tehnologijo, tako za industrijsko razvite ekonomije kot tudi države v razvoju.

Najbolj znane industrijske metode za pridobivanje vodika vključujejo t. i. parno preoblikovanje zemeljskega plina, uplinjanje premoga ter cepljenje vode z elektriko, najpogosteje iz fosilnih goriv. Ti energetsko intenzivni procesi okolje obremenjujejo z velikimi količinami sproščenega ogljikovega dioksida in drugih toplogrednih plinov, ki se pojavljajo kot stranski produkt produkcije vodika. Poleg toplotnega proizvodjanja vodika z uplinjanjem biomase lahko vodik proizvajamo tudi biološko – s pomočjo mikroorganizmov.

Trenutno sta aktualni dve poti za uporabo organizmov v proizvodnji vodika (Demirbas, 2009; Lewis, 2011):

- direktna proizvodnja vodika (t. i. fotobiovodika), pri čemer mikroorganizmi elektrone uporabijo za redukcijo protonov do vodika. Reakcijo, ki pri tem poteka, lahko zapišemo v obliki naslednje enačbe (Lewis in Evans, 2011):



- proizvodnja vodika s pomočjo mikroorganizmov, ki cepijo molekule enostavnih sladkorjev (npr. glukoze) in proizvajajo vodik.

Večino obnovljivih surovin lahko pretvorimo v goriva, ki jih nato uporabljamo kot nadomestek za nafto. Biomasa ima velik potencial za proizvodnjo vodika, kot glavno gorivo prihodnosti, vendar ima tudi proizvodnja vodika iz biomase svoje omejitve. Donos vodika iz biomase je majhen, saj je vsebnost vodika v biomasi nizka (6 %), v primeru metana pa znaša kar 25 % . Energijska vrednost je tako majhna zaradi 40 % vsebnosti kisika v biomasi.

Vodik vsebuje visoko stopnjo energije, ki je čista s stališča, da uporaba vodika ne proizvaja onesnaževal (Kapdan in Kargi, 2006; po Lee s sod., 2011). Pri anaerobni produkciji vodika s fermentacijo se kemična energija iz organskih snovi pretvori v vodik. Tehnologija se trenutno kaže kot velik potencial za nadomestek tehnologij, ki temeljijo na fosilnih gorivih.

Trenutno se skoraj ves proizveden vodik uporablja v industriji za rafiniranje nafte, obdelavo kovin in predelavo hrane. V zadnjih letih se je ustvarilo varno in zanesljivo omrežje distribucije vodika. Po celem svetu je speljanih več kot 800 km cevi vodikovega plinovoda, od tega 225 km v Porurju, ki obratujejo že od leta 1938, in dobrih 200 km v Združenih državah Amerike, večinoma v Teksasu (NREL, 2009).

Ob razlitju se bo vodik, ker je lažji, hitreje razširil kot metan in se bo hitro razpršil po prostoru. To je na prostem verjetno vodikova največja varnostna prednost, čeprav imajo veter in hitrost pobega iz visokotlačnega rezervoarja lahko večji vpliv na velikost vnetljivega vodikovega oblaka.

Visoka vnetljivost vodika in njegovih mešanic z zrakom predstavlja slabost v primerjavi z ostalimi gorivi. Vodik je namreč vnetljiv v zmesi plinov v koncentraciji od 4 – 75 vol. %, medtem ko je npr. metan vnetljiv le v območju med 5 – 15 vol. %. To pomeni, da ko bo npr. v mešanici plinov 50 % vodika, se bo vodik vnel, metan se pa pri enaki sestavi mešanice ne more. Ker se koncentracija goriva v zraku pri večini tovrstnih nesreč kopiči od nič in hitro naraste, je vžig najbolj verjeten, ko se koncentracija goriva v zraku prvič približa meji vnetljivosti. Vodikova meja (4 %) vnetljivosti je rahlo nižja od metanove (4,4 %).

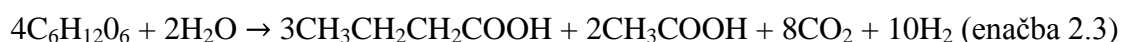
Ob vžigu se temperaturi vodika in metana v zračnih mešanicah skoraj ne razlikujeta. Nevarnosti, povezane z visokimi temperaturami plamenov, so skoraj enake za oba plina. Emisivnost plamena močno vpliva na skupno oddano toploto. Vodik ima nizko emisivnost plamena in tako zmanjša količino toplote, prenesene na objekte v bližini plamena in bistveno zmanjša verjetnost sekundarnih vžigov. Drugače povedano: vodikovi plameni izžarevajo manj toplote kot goriva na osnovi ogljikovodikov. Večina plamenov iz ogljikovodikovih goriv (npr. propan, zemeljski plin) vsebuje tudi saje, ki povečajo količino oddane toplote (NREL, 2009).

### 1.3 PROIZVODNJA BIOVODIKA S TEMNO FERMENTACIJO

Proizvodnja vodika s pomočjo mikroorganizmov ima velik potencial kot neomejen, poceni in obnovljiv vir čiste energije. Prav iz tega dejstva je pritegnila svetovno pozornost. Študije v proizvodnji biovodika so se osredotočile predvsem na biofotokatalizo vode z uporabo alg in cianobakterij, svetlobni razkroj organskih snovi s pomočjo fotosintetskih bakterij ter fermentacijo v temi iz organskih odpadkov s pomočjo anaerobnih mikroorganizmov. Anaerobna, imenovana tudi temna, fermentacija se je izkazala za najbolj ugodno, saj lahko s to metodo proizvedemo večje količine vodika kot z ostalimi metodami. Za proizvodnjo lahko uporabimo različne organske odpadke ali odpadne vode, bogate z enostavnimi ogljikovimi hidrati, s čimer bi lahko bolj ekonomično proizvajali vodik in hkrati razgrajevali številne odpadke (Show s sod., 2011).

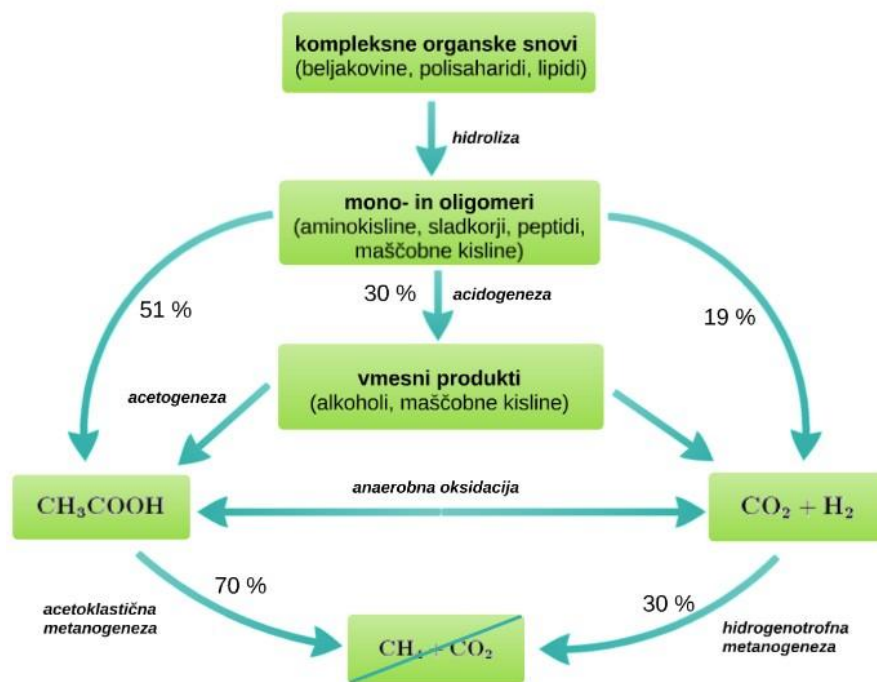
Temna fermentacija je katabolizem: anaerobne bakterije pretvarjajo sladkorje in beljakovine v karboksilne kisline, vodik, ogljikov dioksid in druge snovi, kot navajata Hou (2008) in Shaw (2009). Temna fermentacija je biološko-kemijska reakcija, ki poteka v striktno anaerobnih pogojih, v strogi odsotnosti kisika in v prisotnosti zadostne količine vode. Je proces, pri katerem določeni organizmi razgrajujejo različne organske snovi, pri čemer nastaja t. i. biovodik – mešanica ogljikovega dioksida, vodika ter ostalih maščobnih kislin. Za proizvodnjo vodika so v glavnem odgovorne različne skupine bakterij, najpogosteje rodov *Enterobacter*, *Clostridium* in *Bacillus*. Kot navajata Steinhäuser in Deublein (2008), se metabolni proces anaerobne razgradnje vrši v štirih stopnjah (hidroliza, acidogeneza, acetogeneza ter metanogeneza), pri čemer je potrebno omeniti, da metanogeneza v proizvodnji biovodika ni prisotna (slika 2).

Hou (2011) navaja, da lahko proces proizvodnje biovodika opišemo z naslednjimi kemijskimi enačbami:



Show (2011) in Hou (2011) ugotavljata, da se v prvi fazi glukoze molekule ob prisotnosti vode pretvorijo v organske kisline, najpogosteje v etanojsko (ocetno) kislino ali propanojsko kislino. Ugotavljata, da je v primeru, ko so v sistemu prisotne vodne molekule, produkcija vodika dvakrat večja kot v primeru, ko vode ni prisotne oz. je ni v zadostni množini.

Lewis (2011) ugotavlja, da so bakterije rodu *Clostridium* sposobne pretvorbe glukoze kot tudi organskih kislin v vodik. Ker se pri postopku anaerobne razgradnje sprošča energija, lahko poenostavljeno govorimo, da gre za eksotermno reakcijo.



Slika 2: Anaerobna razgradnja organskih snovi v bioplin (Schnürer, 2010); priredba: avtorja

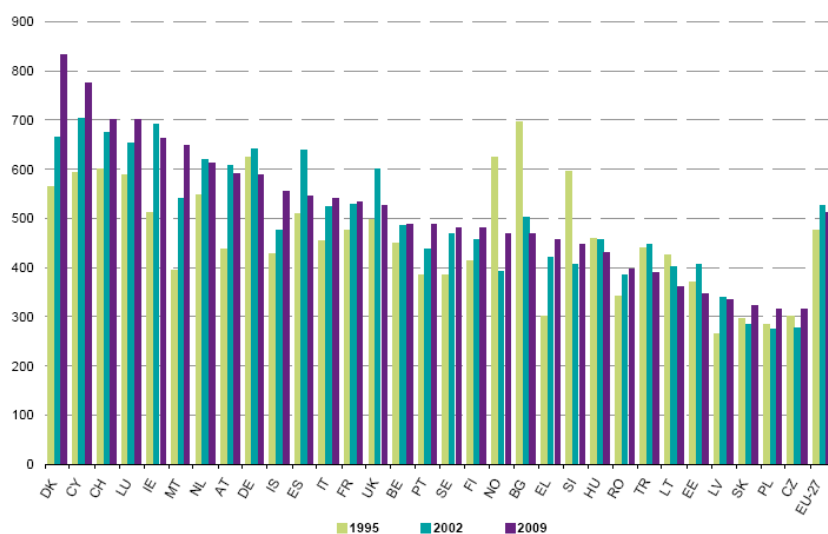
Proces anaerobne razgradnje poteka v naslednjih fazah (Muri, 2013):

- **hidroliza** je začetna faza v anaerobni razgradnji, v kateri se netopni organski polimeri razgradijo v različne mono- in oligomere, ki so topni v vodi in tako sposobni prehoda v celico. V tem procesu sodelujejo bakterije, ki so najpogosteje fakultativni ali striktni anaerobi. Beljakovine, različni polimeri in lipidi razpadejo do aminokislin, enostavnih sladkorjev, karboksilnih kislin ter alkoholov,
- **acidogeneza** je druga faza v anaerobni razgradnji in je najhitrejša faza anaerobne razgradnje. V tej fazi poteka razgradnja monomerov do organskih kislin z majhnim (1-5) številom ogljikovih molekul. Take kisline so npr. etanojska, propanojska, butanojska kislina in druge,
- v **acetogenezi** poteka oksidacija daljših maščobnih kislin, alkoholov, razvejanih verig molekul ter aromatskih maščobnih kislin do acetata, ogljikovega dioksida ter vodika, v nekaterih primerih tudi do formata. Glavni vmesni produkti so največkrat etanojska kislina, vodik in ogljikov dioksid. V tem procesu sodelujejo acetogene bakterije, imenovane tudi proton-reducirajoče bakterije,
- **metanogeneza** kot zadnja faza v procesu mikrobne anaerobne razgradnje v proizvodnji biovodika ni zaželeno. Metanogenezo vršijo metanogene arheje, ki so dejavne v razmeroma ozkem oknu abiotskih dejavnikov (npr. kontrola pH vrednosti).

Ntaikou (2010) ugotavlja, da se lahko proizvodnja biovodika s fermentacijo izvede preko širokega spektra mikroorganizmov, ki pa imajo zelo različne potrebe po substratu, pH vrednosti in temperaturi. Ti parametri so ključni za napoved rasti mikroorganizmov, pomembno vlogo pa imajo tudi pri metabolni poti mikroorganizmov. Proizvodnjo biovodika lahko dosežemo bodisi z mešanimi acidogenimi mikrobiološkimi kulturami, ki bodisi izhajajo iz naravnega okolja (npr. tla, blato iz odpadnih vod in kompost) bodisi s čistimi kulturami.

Čeprav so bile privlačne lastnosti produkcije biovodika prikazane v laboratorijskih poskusih, tehnologija še ne more tekmovati s produkcijo vodika iz fosilnih goriv, kar se tiče cene, učinkovitosti in zanesljivosti. Zaradi tega izboljšanje učinkovitosti produkcije biovodika predstavlja velik izziv in daje motivacijo številnim raziskovalcem (Show s sod., 2011).

Sung s sod. (2003) navaja, da imajo organski odpadki največji potencial za proizvodnjo biovodika, saj predstavljajo odpadki neomejen vir obnovljive in trajnostne energije. Po podatkih Eurostata (2011) letno vsak evropski državljani proizvede dobrih 500 kilogramov gospodinjskih odpadkov. Vsi ti odpadki seveda niso uporabni za proizvodnjo vodika, saj mednje sodijo tudi steklo, pločevinke, barve, žarnice itd.. Kljub temu je tako velika količina problematična, saj ob predpostavki, da v Evropski Uniji živi približno 508 milijonov prebivalcev, letno proizvedemo kar 254 milijonov ton gospodinjskih odpadkov, kar predstavlja 37,4 % vseh odpadkov v Evropi.



Notes: FYR of Macedonia, Croatia and Bosnia and Herzegovina excluded due to the limited data available (only one or two reference years)  
Relevant breaks in series:  
Sharp decreases for Estonia (2001), Spain (2004), Lithuania (1999), Hungary (2000), Portugal (2002), Slovenia (2002) and Norway (2001).  
Sharp increases for Latvia (2002) and Slovakia (2002).

Slika 3: Letna proizvodnja odpadkov za posamezno državo v EU (Eurostat, 2011)

Ntaikou (2010) opozarja, da je za boljše izkoristke pri proizvodnji vodika nujno potrebno mletje odpadkov, saj poteka produkcija v relativno kratkem času – 15 ur. Kot navaja Demirabas (2009), v tem času mikroorganizmi niso sposobni v celoti razgraditi organskih snovi, saj je reakcijska površina pri le-teh bistveno manjša kot v primeru mletja odpadkov.



## 1.4 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA PROIZVODNJO VODIKA

Na učinkovitost delovanja bioreaktorja za proizvodnjo vodika vplivajo različni dejavniki, ki so povezani z okoljskimi razmerami, razmerami v obratovanju procesa ter drugimi kemičnimi razmerami, kot navaja Show (2011).

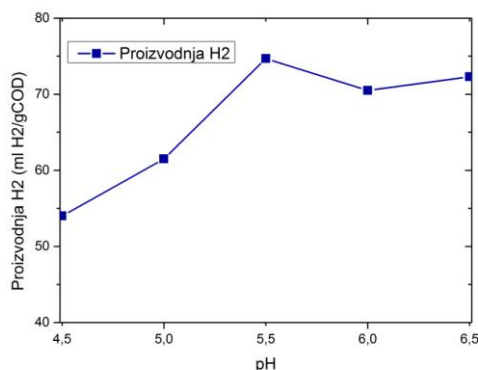
Hou (2008) navaja, da je potrebno za trajnostno in izboljšano produkcijo biovodika potrebno zavreti rast potrošnikov vodika – metanogenih organizmov in sulfatnih reducentov v mešani kulturi. Z različnimi metodami (toplotna obdelava, kontrola pH vrednosti in hidravličnega zadrževalnega časa, oblika in zasnova reaktorja) lahko selektivno zaviramo rast neželenih organizmov ter spodbujamo rast organizmov, ki so sposobni proizvodnje biovodika, npr. bakterije *Clostridium sp.* idr.

### 1.4.1 pH VREDNOST

pH vrednost velja za eno izmed najbolj pomembnih okoljskih dejavnikov, ki vplivajo na proizvodnjo biovodika, saj namreč vpliva na presnovne poti in donos biovodika. Hou (2008) je zaključil, da so organizmi sposobni proizvajati vodik v mešani kulturi, ki so ji predhodno znižali pH v kislo območje.

Ntkiou (2010) in Ward s sod. (2008) navajata, da v mešanih kulturah, ki jim ni bila uravnana pH vrednost, ni bilo produkcije biovodika, temveč je bila prisotna produkcija biometana. Ward (2008) ugotavlja, da se aktivnost metanogenih organizmov pod pH vrednostjo 6,6 močno zniža, kar je ugodno za proizvodnjo vodika, saj je cilj zavreti delovanje metanogenov in spodbujati rast organizmov, ki so sposobni proizvodnje vodika. Visok (bazičen) pH lahko prepreči združevanje mikrobne biomase. Aktivnost metanogenih mikroorganizmov se pod pH 6,6 zelo zniža, medtem ko zelo bazičen pH v reaktorjih, kot je UASB, lahko prepreči združevanje mikrobne biomase.

Organizmi v mešani kulturi so sposobni proizvajati vodik v območju pH 4-7. Show (2011) navaja, da se optimalno območje za kar največji donos biovodika giblje med vrednostmi 5,2 in 6,0. Sung (2003) je eksperimentalno določil, da je optimalna vrednost pH 5,5, Hou (2008) pa dodaja, da se optimalno območje pH vrednosti giblje med 5,5 in 5,7.



Slika 4: Vpliv pH vrednosti na količino proizvedenega vodika (Lin s sod., 2011)

## 1.4.2 TEMPERATURA

Mikroorganizmi so sposobni proizvajati biovodik v temperaturnem območju med 15 in 85 °C (Show, 2011). Proces anaerobne razgradnje lahko poteka znotraj treh temperaturnih območij (Ntaikou, 2011):

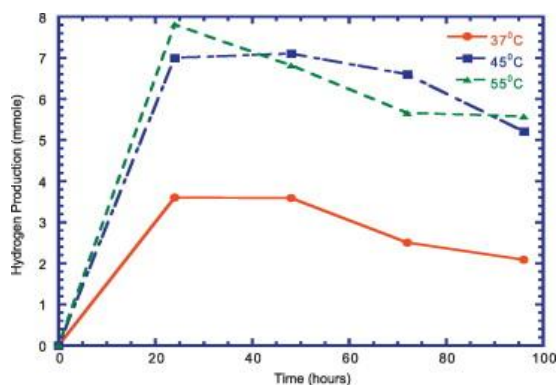
- psihrofilno območje pri < 25 °C,
- mezofilno območje pri 25 - 40 °C (običajno 35 - 37 °C),
- termofilno območje pri 40 - 65 °C,
- skrajno termofilno območje pri 65-80 °C ali
- hipertermofilni območje pri > 80 °C.

Večino študij je bilo narejenih pri mezofilnih pogojih. Chang in Lin (2004; po Show, 2011) sta preučevala vpliv temperature (15-34 °C) in ugotovila, da se produkcija vodika z naraščajočo temperaturo povečuje. Poročata, da so bili donosi vodika pri sobni temperaturi občutno nižji kot pri temperaturi 35 °C.

Tudi Lin (2010) poroča, da produkcija vodika s temperaturo narašča, razen v primeru, ko je bila pH vrednost 8. Navaja tudi, da je bila produkcija pri mezofilnih pogojih (35 °C) majhna v primerjavi s produkcijo v termofilnih razmerah (55 °C). Zaključuje, da je bila produkcija plina največja pri temperaturi 55 °C in pH vrednosti 6.

Lin s sod. (2012) ugotavlja, da ne obstaja pomembnih razlik v proizvodnji biovodika pri temperaturi 35 °C in 45 °C (slika 5). Ugotavlja, da je sprva produkcija vodika večja pri temperaturi 55 °C, po 45 h pa je produkcija vodika večja pri temperaturi 45 °C. Ugotavlja tudi, da je produkcija vodika pri mezofilnih pogojih približno 2,5-krat manjša od produkcije pri termofilnih pogojih. V vseh treh primerih pa so raziskovalci ugotovili, da je optimalna produkcija vodika v času od 5 do 20 h.

Demirbas (2009) dodaja, da se lahko optimalna temperatura za proizvodnjo biovodika spreminja z vrsto inokuluma oz. izbranimi organizmi, ki so sposobni proizvodnje vodika. Navaja, da so organizmi, ki proizvajajo vodik, v glavnem mezofilni in termofilni, ugotavlja pa tudi, da obstaja nekaj posameznih vrst, ki imajo svoj optimum že pri sobni temperaturi, vendar je njihov celokupen donos vodika bistveno manjši od ostalih mikroorganizmov, zato so nezanimivi za nadaljnje raziskave.



Slika 5: Vpliv temperature na proizvodnjo biovodika (Lin s sod., 2012)

### 1.4.3 HIDRAVLIČNI ZADRŽEVALNI ČAS

V pretočnih reaktorskih sistemih (t.i. kontinuirni režim obratovanja) igra hidravlični zadrževalni čas pomembno vlogo pri izbiri mikrobnih populacij, ki so v rastni fazi sposobne preživeti redčenje, ki ga povzroča stalen pretok, kot navaja Show (2011). Tipična stopnja rasti oz. podvojevalni čas za metanogene arheje je približno  $0,0167-0,02 \text{ h}^{-1}$ , kar je bistveno nižje kot za bakterije, ki proizvajajo vodik ( $0,172 \text{ h}^{-1}$ ), kot navajata Show (2011) in Hou (2008). Ta podatek je ugoden za proizvodnjo vodika, saj s konstantnim pretokom odstranjujemo metanogene bakterije. Zhang (2006; po Show, 2011) je dokazal, da je skrajšanje hidravličnega zadrževalnega časa z 8 na 6 ur zmanjšalo mikrobo raznolikost, povezano z zaviranjem proizvodnje propionata, ne da bi to vplivalo na obstoj prevladujočih vrst, kar omogoča povečanje donosa vodika. Ti rezultati so pokazali, da je donos vodika funkcija mikrobnih populacij, na kar vplivamo tudi s hidravličnim zadrževalnim časom.

Hou (2008) ugotavlja, da je pri hidravličnem zadrževalnem času 6 ur največji donos vodika pri kontinuirnem dovajanju glukoze znašal  $1,76 \text{ mol H}_2/\text{mol glukoze}$ .

### 1.4.4 PREDOBDELAVA INOKULUMA

Demirbas (2009) navaja, da so bakterije rodu *Clostridium*, ki proizvajajo vodik v anaerobnih pogojih, sposobne tvoriti spore tudi pri sobnih pogojih, zato so t. i. toplotni šoki običajna metoda za selektivno spodbujanje rasti spor bakterij rodu *Clostridium*, s čimer istočasno preprečimo oz. zaviramo rast mikroorganizmov, ki porabljajo vodik (npr. metanogenih arhej) in sulfat reducirajočih bakterij ter organizmov, ki niso sposobni tvorbe spor, kot navaja Hou (2008).

Woo in Song (2009) sta preverjala vpliv toplotne predobdelave inokuluma na produkcijo biovodika. Toplotno obdelavo sta izvajala v temperaturnem območju od  $90$  do  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in časovnem intervalu od 15 do 180 min. Ugotovila sta, da je bila največja produkcija vodika v primeru, ko je bil inokulum toplotno predobdelan pri temperaturi  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in času 30 min, in sicer  $63,1 \text{ mL H}_2/\text{g glukoze}$ .

### 1.4.5 HRANILA

Show (2011) ugotavlja, da imajo mikroorganizmi, ki so sposobni proizvodnje vodika, zelo podobne biološke potrebe po hranilih kot metanogene arheje. Demirbas (2009) navaja, da oboji za svojo rast in razmnoževanje potrebujejo naslednja makrohranila (ogljik, dušik, fosfor in žveplo) ter mikrohranila (železo, natrij, magnezij, kalcij in druge).

Sung s sod. (2011) poroča, da je potreba po hranilih manjša v procesu anaerobne fermentacije, saj je produkcija oz. rast organizmov pri anaerobni fermentaciji približno 10 - 20-krat manjša kot pri procesu aerobne razgradnje. Potreba po mikrohranilih je majhna, največkrat pa se le-ta giblje v obsegu med 40 in  $70 \text{ } \mu\text{g/L}$ . Večja potreba se kaže le po železu, katerega koncentracija mora biti približno 100-krat večja od potrebe po ostalih mikrohranilih. Demirbas (2009) navaja, da v bioreaktor največkrat ni potrebno dovajati mikro- oz. makrohranil, saj jih že sami

organski substrati vsebujejo dovolj. To pa ne velja v primeru velikih organskih obremenitev v bioreaktorju.

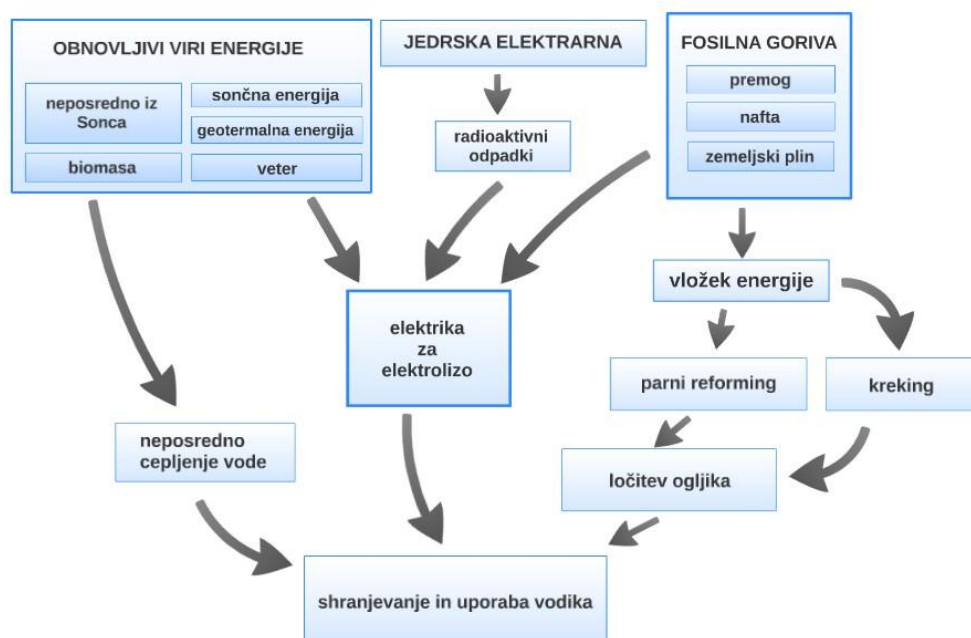
## 1.5 VODIK

Vodikov atom sestoji iz enega protona in enega elektrona, molekula vodika pa iz dveh vodikovih atomov in je najosnovnejša izmed vseh molekul. Pri sobni temperaturi in pri normalnem (atmosferskem) tlaku je vodik brezbarven, brez vonja in nestrupen plin, ki je lažji od zraka ter helija. Gori z bledim modrim, skoraj nevidnim plamenom (Kruse, 2002).

Vodik je najbolj zastopan element v vesolju, a ga v atmosferi v osnovni molekuli  $H_2$  skoraj ne najdemo. Na Zemlji je pogost, ampak ne v elementarnem stanju, temveč kot del drugih spojin (npr. vode). Vodik ima najvišjo sežigno energijo na enoto mase od vseh navadno uporabljenih materialov, kot navajata BTI (2013) in FCSE (2007). To je približno trikrat več kot pri kemičnih gorivih, kot so tekoči ogljikovodiki (Purewal, 2010).

Ta lastnost ga loči od drugih goriv, zato je tudi najbolj primeren za proizvodnjo energije in za raketno gorivo, torej za naprave, ki potrebujejo največ energije pri najmanjši možni masi goriva. Iz tabele 1 vidimo, da je za vžig vodika potrebno najmanj energije, kar otežuje nadzor pri ravnanju z vodikom.

Ker je vodik v elementarnem stanju zelo redek, ga moramo pridobivati. V naravi ga najdemo povezanega s kisikom v vodi, v fosilnih gorivih, kjer je povezan z ogljikom in kisikom. Tu pa nastopi izziv, kako ga ločiti od drugih elementov in pri tem porabiti čim manj energije, da bo najboljše za okolje in iz ekonomskega vidika.



Slika 6: Možne poti za pridobivanje vodika

(Vir: <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/images/HydrogenProductionPaths.gif>);

priredba: avtorja

Za pridobivanje vodika se večinoma uporabljata parni reforming in elektroliza vode. Pri parnem reformingu ogljikovodikov ločimo vodik in ogljik, pri elektrolizi pa s pomočjo elektrike ločimo kisik in vodik, kot navaja FCSE (2007). Drugi način uporabljajo nekatere sončne in vetrne elektrarne. Problem je, ker se električna energija težko shrani, vodik pa precej lažje. Le-tega koristijo tedaj, ko z energijo vetra in sonca ne morejo zadovoljiti potreb po energiji (za vetrne elektrarne je to ob brezvetrju, za sončne ponoči, ali pa za obe med dnevom, ko je poraba najvišja).

Dincer (2013) navaja, da cena proizvodnje vodika predstavlja velik problem za investicije v tehnologijo gorivnih celic, kjer je vodik osnovno gorivo. Za primerjavo: cena vodika, pridobljenega s parnim reformingom, je trikrat višja od cene za zemeljski plin, gledano na količino proizvedene energije, kljub temu pa je tovrstna proizvodnja vodika ekonomsko upravičena, saj iz njega v kemijski industriji proizvajajo kemikalije z visoko dodano vrednostjo, kot so npr. sintetična goriva in gorivni dodatki.

Tabela 1: Primerjava lastnosti vodika z ostalimi gorivi (prirejeno po Šuper, 2008)

Lastnost	Vodik	Zemeljski plin	Propan	Bencinski hlapi
Molska masa	2	16	44	107
Gostota (kg/m <sup>3</sup> )	0,084	0,651	1,87	4,4
Minimalna energija za vžig (mJ)	0,02	0,29	0,26	0,24
Spodnja kurilna vrednost (kJ/kg)	119500	49400	41700 - 44000	45900
Temperatura za samovžig v zraku (°C)	566-582	540	257	454-510
Stranski produkti pri izgorovanju	voda	CO <sub>2</sub> , voda, dušikovi oksidi, CO, žveplov dioksid	CO <sub>2</sub> in voda	CO <sub>2</sub> , voda, žveplov dioksid
Okoljski vidik	neškodljiv	neporabljen metan in CO <sub>2</sub> povečujeta učinek tople grede, žveplov in dušikovi oksidi pa sta krivca za nastanek kislega dežja	strupen za človeka, draži pljuča, želodec in kožo, CO <sub>2</sub> pospešuje učinek tople grede	CO <sub>2</sub> – toplogredni plin, spodbuja nastanek kislega dežja, vsebuje tudi manjši delež težkih kovin

Šuper (2008) izpostavlja prednosti vodika, predvsem z okoljskega vidika. Pri gorenju vodika nastaja vodna para, ki je okolju in ljudem neškodljiva, za razliko od ogljikovega dioksida (CO<sub>2</sub>), žveplovega dioksida (SO<sub>2</sub>) ter drugih toplogrednih plinov, ki nastajajo pri izgorovanju fosilnih goriv. Nadalje je vodik zdravju neškodljiv za razliko od propana, ki draži pljuča in druge organe. Prav tako ne vsebuje težkih kovin za razliko od bencina ali nafte. Ima približno dvakrat večjo kurilno vrednost na enoto mase od ostalih tradicionalnih fosilnih goriv. Šuper

(2008) opozarja tudi na slabost vodika, da je le-ta zelo eksploziven, že ko je njegova volumska koncentracija v zraku večja od vol. 2 %.

## 1.5 VODIKOVE GORIVNE CELICE

Gorivna celica je elektrokemični pretvornik, katerega naloga je proizvodnja električne energije iz kemične energije goriva in oksidanta, kot navaja Stepišnik (2013). BTI (2011) definira gorivno celico kot elektrokemično napravo, ki združuje vodik in kisik za proizvodnjo električne energije, pri tem pa sta voda in toplota stranska produkta. Deluje na principu inverzne elektrolize. USDOE (2010) dodaja, da gorivna celica deluje, dokler ima na voljo zadostno količino goriva, ki ga lahko dovajamo v celico. Najpogostejša goriva so vodik ali druge z vodikom bogate snovi (npr. alkoholi, zemeljski plin itd.). Za normalno delovanje potrebuje celica tudi stalen dotok oksidanta (najpogosteje kisik), odtok reakcijskih produktov in zadostno količino elektrolita znotraj celice. Za uspešno delovanje celice je potrebno zadostiti še številnim drugim dejavnikom, kot so primerna delovna temperatura celice, vlažnost membrane ipd..

V načinu delovanja je gorivna celica zelo podobna delovanju klasičnega akumulatorja. Tako akumulator in gorivne celice imajo negativno nabito anodo, pozitivno nabito katodo in elektrolit, kot navaja Kruse s sod. (2002). Konvencionalni akumulatorji energijo pridobivajo na račun različnih potencialov elektronov v kovinah. Ključna razlika med gorivno celico in akumulatorjem je v tem, da ima gorivna celica stalen zunanji dotok goriva, pri akumulatorjih pa imamo zaprt sistem, saj je količina goriva oz. reagentov omejena, kot navaja Stepišnik (2013). Iz termodinamskega stališča je gorivna celica odprt, akumulator pa zaprt sistem.

Gorivne celice so sposobne pretvoriti tudi do 83 % vodika v električno energijo. Če to primerjamo z učinkovitostjo bencinskih motorjev, ki je od 30 do 40-odstotna, imajo gorivne celice visoko učinkovitost. Odlikujejo se tudi po majhni masi in volumnu ter tihemu in okolju prijaznemu delovanju. Trenutno je njihova glavna slabost visoka cena in nepopolna infrastruktura pri ponudbi goriva, kot navaja Smole-Đorđević (2008).

Za opis zgradbe in delovanja gorivnih celic vzamemo model PEM gorivne celice. V osnovi gorivna celica sestoji iz štirih delov, elementov, prirejeno po Kruse, Grinna, Buch (2002) in BTI (2013):

- Iz negativno nabite **anode**, ki opravlja več nalog. Na njej se iz vodikovih molekul ob prisotnosti katalizatorja (najpogosteje platine) tvorijo pozitivno nabiti ioni ( $H^+$ ) ter negativno nabiti elektroni. Anoda prevaja elektrone po vodniku do katode. Dobimo gibanje elektronov, ali drugače rečeno – električni tok.
- **Elektrolita** služita prevajanju pozitivnih ionov (protonov) od anode na eni strani do katode na drugi strani.
- **Katalizatorja**, ki je zgrajen iz posebnega materiala, ki zniža aktivacijsko energijo za razpad vodikove molekule, sam pa se pri kemijskih reakcijah ne spreminja in ne porablja. Najpogosteje je to platina (ali druge žlahtne kovine), ki je enakomerno

razpršena po elektrodah, da se s čim manjšim deležem platine doseže čim večja površina.

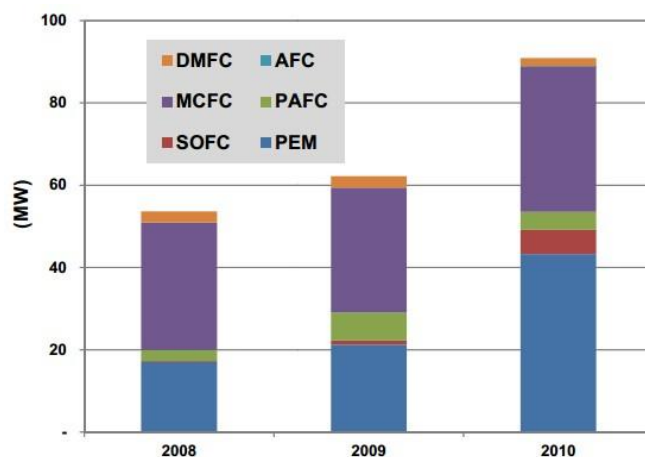
- In nazadnje še iz pozitivno nabite **katode**. Elektroni, ki prihajajo iz električnega kroga, reagirajo s kisikom in vodikovim kationom, ob prisotnosti katalizatorja, da nastane voda. Večino mehanizmov, ki izrabljajo delovanje gorivne celice, vpihuje v predel katode kar zrak, ki vsebuje 21 % kisika.

V osnovi delimo gorivne celice na enostavnejše, tudi nizkotemperaturne, ki lahko kot gorivo uporabljajo le čisti vodik, in visokotemperaturne gorivne celice, ki lahko delujejo tudi na metanol in ostale tekoče ogljikovodike (Smole-Đorđević, 2008).

Vrste gorivnih celic, glede na uporabljen elektrolit (Kruse s sod., 2002; USDOE, 2012), so:

- SOFC – gorivne celice s trdnimi oksidi,
- AFC – alkalne gorivne celice,
- PAFC – gorivne celice s fosforno kislino,
- DMFC – metanolne gorivne celice,
- MCFC – gorivne celice s staljenim karbonatom,
- PEM – gorivne celice s protonsko prevodno membrano.

Dincer (2010) ugotavlja, da je uporaba gorivnih celic že v današnjem času zelo velika. Spodnji graf prikazuje količino pridobljene električne energije z različnimi tipi gorivnih celic med leti 2008 in 2010. Ugotovimo lahko, da se je v začetku razvoja gorivnih celic v veliki večini električna energija proizvajala s pomočjo MCFC gorivnih celic (celic s staljenim karbonatom), v zadnjem času pa opazimo porast uporabe PEM gorivnih celic (gorivne celice s polimerno protonsko membrano).



Slika 7: Proizvedena energija z gorivnimi celicami, glede na uporabljen elektrolit

(Vir: <http://www.navigantresearch.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/05/FCAR-11-Executive-Summary.pdf>)

Dincer (2009) in Stepišnik (2013) to razlagata tako, da imajo PEM gorivne celice največji potencial za uporabo v prihodnosti, saj lahko delujejo pri nizki (sobni) temperaturi. Največ raziskav je bilo opravljenih na PEM gorivnih celicah, ki se sorazmerno hitro uveljavljajo na trgu gorivnih celic.



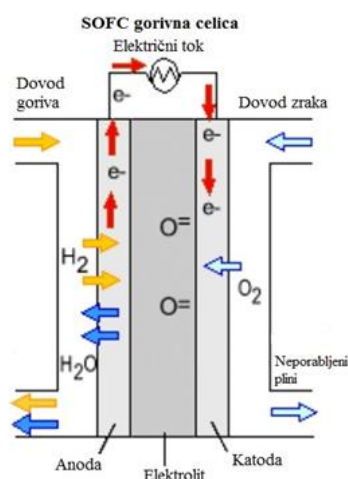
Tabela 2: Primerjava različnih vrst gorivnih celic

(Vir: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc\\_comparison\\_chart.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc_comparison_chart.pdf) in [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf))

Vrsta gorivne celice	Temperatura delovanja	Učinkovitost
	Elektrolit / Nosilec naboja	
Gorivne celice s fosforno kislino (PAFC)	150-200 °C	40 %
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , polimer/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup>	
Gorivne celice s protonsko prevodno membrano (PEM ali PEMFC)	50-100 °C	prenosne 60 %, stacionarne 35 %
	Perfluoro sulfonična kislina/H <sup>+</sup>	
Metanolne gorivne celice (DMFC)	50-100 °C	ni podatka
	Perfluoro sulfonična kislina/H <sup>+</sup>	
Alkalne gorivne celice (AFC)	25-75 °C, 100-250 °C	60 %
	Alkalni polimer, KOH/OH <sup>-</sup>	
Gorivne celice s staljenim karbonatom (MCFC)	600-700 °C	45-50 %
	(Li,K,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Gorivne celice s trdnimi oksidi (SOFC)	500-1000 °C	60 %
	Zr <sub>92</sub> Y <sub>8</sub> O <sub>2</sub> /O <sup>2-</sup>	

### 1.5.1 GORIVNE CELICE S TRDNIMI OKSIDI – SOFC

Elektrolit v SOFC je trdna, keramična zmes kovinskih oksidov. Ta gorivna celica deluje pri temperaturah do 1832 °C, zato je idealna za CHP (combined heat and power) – za gorivno celico, ki kombinira električno moč z nastalo toploto, ter za kombinirane kroge električnih generacij. Do preoblikovanja goriva pride neposredno na anodi, kjer poteka t.i. interni reforming (HEA, 2013).



Slika 8: Delovanje SOFC gorivne celice

(Vir: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf); priredba: avtorja)

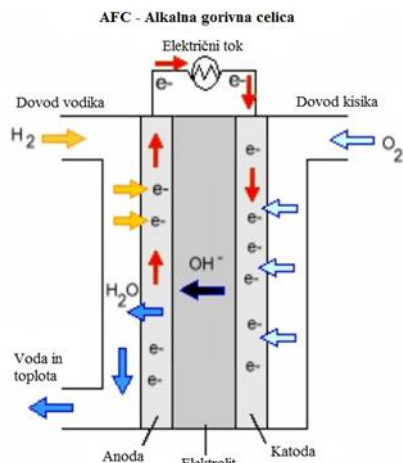
SOFC gorivna celica spada med tiste, ki delujejo pri visokih temperaturah. Elektrolit sestoji iz oksida, navadno iz cirkonijevega, z dodanim itrijevim oksidom, ki prevaja kisikove ione pri visokih temperaturah. Najvišja učinkovitost celice je 60 %, kar pomeni, da gorivna celica lahko pretvori 60 % energije goriva v električno energijo, kot navaja Kruse s sod. (2002). Stepišnik (2013) dodaja, da celica dosega izkoristek tudi do 70 %, če upoštevamo kogenerativni izkoristek.

SOFC so prilagodljive za gorivo, ki ga uporabljajo – lahko reformirajo metan, uporabljajo ogljikov monoksid kot gorivo in do neke mere tolerirajo nečistoče v fosilnih gorivih ali drugih gorivih, bogatih z vodikom (HEA, 2013).



## 1.5.2 ALKALNE GORIVNE CELICE – AFC

Alkalne gorivne celice veljajo za najbolj izpopolnjeno vrsto gorivnih celic, kot navaja Stepišnik (2013). Te gorivne celice uporabljajo vodno raztopino kalijevega hidroksida (KOH) kot elektrolit. Za delovanje potrebujejo čisti vodik in kisik (HEA, 2013).



Slika 9: Delovanje AFC gorivne celice (Vir: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf); priredba: avtorja)

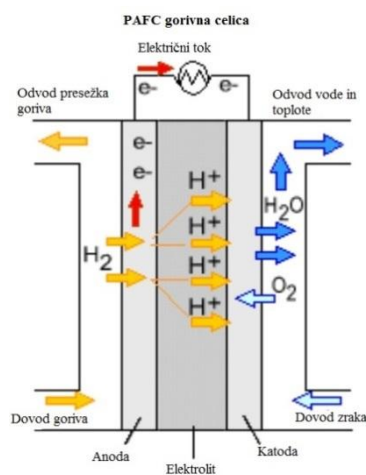
Prednost teh celic je v tem, da delujejo tudi na cenen katalizator, kot je nikelj. Uporabljene so na vesoljskih plovilih in ostalih prevoznih sredstvih, npr. v taksijih ter v potniških čolnih v Bonnu.

Prednosti te celice so tudi v tem, da je komercialno najbolj dostopna in dosega visoko stopnjo izkoristka (70 %). Uporablja platino kot katalizator. Reakcije v celici potekajo zelo hitro.

Slabost teh celice je velika občutljivost na vsebnost ogljikovega dioksida, metana in vodne pare, zato se kot oksidant ne sme uporabljati zrak, temveč elementarni kisik.

## 1.5.3 GORIVNE CELICE S FOSFORJEVO KISLINO – PAFC

Kot že samo ime pove, uporabljajo te celice fosforno kislino ( $H_3PO_4$ ) za elektrolit in SIC za membrano. So tolerantne za  $CO_2$ . V primesi nastane presežek toplote, ki se jo navadno uporablja za segrevanje (Kruse s sod., 2002). To je danes ena izmed komercialno najbolj dostopnih gorivnih celic. Izdelali so že preko 200 sistemov, ki kot vir energije uporabljajo prav PACF. Uporabljajo se vse od bolnišnic, hotelov in šol, kot navaja Stepišnik (2013). Prav tako so tudi prva gorivna celica, ki je bila na voljo za komercialno uporabo. Izkoristek PACF gorivnih celic presega 40 %. Prav tako omenjeni sistemi izkoristijo tudi do 85 % vodne pare, ki nastane pri delovanju samih celic (t.i. kogenerativni izkoristek).



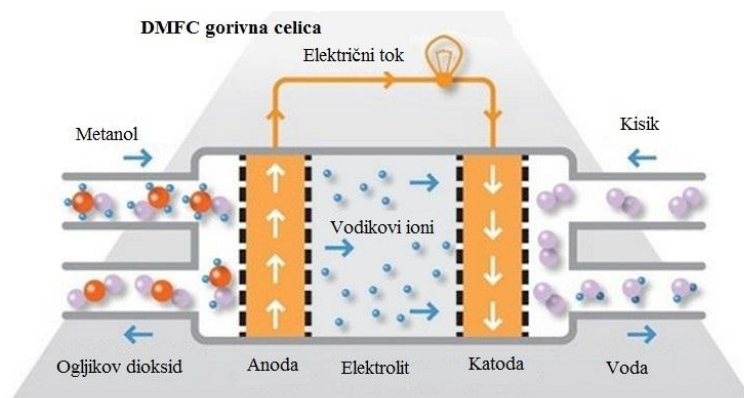
Slika 10: Delovanje PAFC gorivne celice (Vir: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf); priredba: avtorja)

Za gorivo se uporablja vodik, ki mora biti pridobljen izven celice iz bioplina ali ogljikovodikov, navajajo pri BTI (2011). Celica ni občutljiva na manjše primesi v gorivu, tako da ni nujno potrebna visoka čistost.

### 1.5.4 METANOLNE GORIVNE CELICE – DMFC

Metanolne gorivne celice so poseben tip PEM gorivnih celic. Delujejo na čisti metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), pomešan z vodno paro. Ker delujejo na tekoče gorivo in pri nizkih temperaturah, so ustrezne za napajanje prenosnih elektronskih naprav (npr. prenosni polnilci baterij, mobilnih telefonov, prenosnih računalnikov (HEA, 2013)).

Problem z metanolom je v tem, da vsebuje ogljik in ta izstopa iz gorivne celice večinoma kot  $\text{CO}_2$ . Metanol je tudi zelo toksičen za človeka in naravo, zato ta podatek predstavlja veliko oviro pri vpeljavi tovrstnih gorivnih celic v prakso, navaja Kruse s sod. (2002).

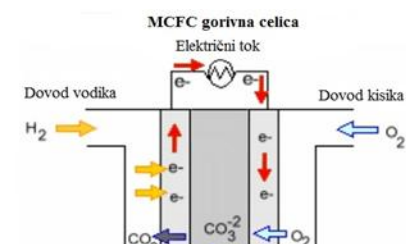


Slika 11: Delovanje DMFC gorivne celice

(Vir: [http://www.fuelcelltoday.com/media/993454/technology\\_dmfc\\_crop\\_497x285.jpg](http://www.fuelcelltoday.com/media/993454/technology_dmfc_crop_497x285.jpg); priredba: avtorja)

### 1.5.5 GORIVNE CELICE S STALJENIM KARBONATOM – MCFC

MCFC gorivne celice kot elektrolit uporabljajo alkalen karbonat - najpogosteje je to zmes staljenih karbonatnih soli (npr. litijeve in natrijeve karbonati oz. litijeve in kalijeve karbonate), navaja Kruse s sod. (2011). Elektrolit je prekrit s poroznim litij-aluminijevem oksidom.



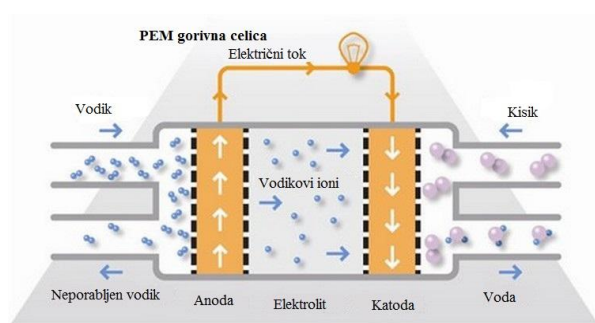
Slika 12: Delovanje gorivne celice s staljenim karbonatom

(Vir: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf); priredba: avtorja)

Veljajo za celice z zelo visokim izkoristkom, ki je okoli 60 %. Delujejo pri zelo visokih temperaturah – okoli  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Tako visoka delovna temperatura je nujna, saj potrebujemo zadostno ionsko prevodnost elektrolita. Ker delujejo pri tako visokih temperaturah, ni potrebno uporabljati žlahtnih kovin za katalizatorje, saj oksidacija in redukcija potekata elektrokemično, kot navaja Stepišnik (2013). Delovanje pri visokih temperaturah pomeni, da so lahko ogljikovodikova goriva, kot je zemeljski plin, pretvorjena v vodik znotraj celice same (interni reforming). Težava pri njih je zastropitev s  $\text{CO}$  ali  $\text{CO}_2$  (BTI, 2013).

### 1.5.6 GORIVNE CELICE S PROTONSKO PREVODNO MEMBRANO –PEMFC ali PEM

Gorivne celice s protonsko prevodno membrano veljajo za najbolj obetajoče alternativne vire energije za vozila in druga sredstva, navaja Lee s sod. (2005). Pri BTI (2011) navajajo, da PEM gorivne celice uporabljajo kislinsko polimerno membrano na vodni osnovi za elektrolit ter platino, ki katalizira oksidacijo vodika in redukcijo kisika. Gorivna celica sestoji iz dveh elektrod, ki obdajata elektrolit. Anoda (elektroda za gorivo) in katoda (elektroda za kisik ali zrak), vsebuječ katalizator, sta nameščeni na obeh straneh membrane. Kisik trči ob katodo, vodik pa ob anodo. Rezultat je proizvodnja električne energije, vode in toplote. Katalizator na anodi aktivira molekulo vodika, pri čemer nastaneta dva vodikova iona in dva elektrona. Protoni potujejo skozi elektrolit, elektroni pa stečejo po električnih vodnikih do katode (ustvari se električni tok), kjer se protoni in elektroni skupaj s kisikom spajajo v vodo (Lee s sod, 2005; Stepišnik, 2013).



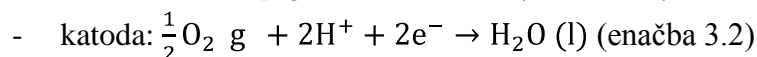
Slika 13: Delovanje PEM gorivne celice  
(Vir:

[http://www.fuelcelltoday.com/media/994708/technology\\_pem\\_crop\\_499x275.jpg](http://www.fuelcelltoday.com/media/994708/technology_pem_crop_499x275.jpg); priredba: avtorja)

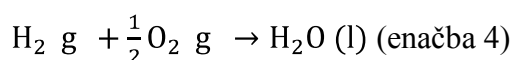
PEM gorivna celica tolerira CO<sub>2</sub>, ampak je občutljiva na onesnaženost s CO (inhibira katalitsko aktivnost), kar se lahko kaže v zmanjšani učinkovitosti. To je problem za tiste, ki uporabljajo reformirane ogljikovodike za gorivo, ne velja pa v primeru, ko se uporablja čisti vodik. Delovanje pri nizki temperaturi, pri približno 80 °C, jo dela ustrezno za oskrbovanje gospodinjstev s toplo vodo in elektriko. So veliko bolj učinkovite kot

akumulatorji za transportne namene in mobilne energijske vire. Kot prvo so PEM gorivne celice lahke in čvrste. Dejstvo, da je elektrolit trden, jih dela varno.

Kemijski reakciji, ki potečeta na vsaki izmed elektrod, sta:



Reakcija, gledano na celotno gorivno celico, je:



Pomanjkljivost pri teh celicah je uporaba platine za katalizator, kar močno podraži izdelavo PEM celic, vendar je bila količina platine v zadnjih letih dramatično reducirana, navaja Kruse s sod. (2002). Ravno zaradi zgoraj omenjenih lastnosti smo se odločili, da bomo pri našem raziskovanju uporabili PEM gorivno celico. Poleg tega CO<sub>2</sub> ne znižuje učinkovitosti gorivne celice.

## 2 NAMEN NALOGE

Cilj našega raziskovalnega dela je bil:

1. preveriti možnosti izrabe organskih gospodinjskih odpadkov za proizvodnjo biovodika,
2. ugotoviti vplive dejavnikov na proizvodnjo biovodika in učinkovitost celotnega procesa anaerobne razgradnje,
3. ugotoviti možnosti uporabe biovodika za proizvodnjo električne energije s pomočjo gorivnih celic ter
4. pripraviti model pilotnega sistema za kontinuirno proizvodnjo biovodika iz organskih odpadkov.

V prvem delu smo želeli:

- opraviti karakterizacijo substrata (organskih gospodinjskih odpadkov) in inokuluma,
- ugotoviti sestavo plina, ki nastaja pri anaerobni razgradnji substratov ter
- ugotoviti primernost uporabe le-teh za proizvodnjo biovodika ter primerjati celokupen donos biovodika v primerjavi z različnimi standardnimi vzorcitj. lahko razgradljivimi substrati (glukoza, celuloza).

V drugem delu smo želeli:

- preučiti vplive različnih okoljskih dejavnikov – pH vrednost, sprememba temperaturnega območja, toplotna (pred)obdelava inokuluma, različni inokulumi – na proizvodnjo biovodika, sestavo plinske mešanice in izkoristek reakcije (redukcija organske snovi in mase) ter
- ugotoviti optimalno kombinacijo okoljskih dejavnikov za kar največjo produkcijo biovodika.

V tretjem delu smo želeli:

- podrobno karakterizirati gorivne celice,
- ugotoviti primernost uporabe biovodika za proizvodnjo električne energije s pomočjo gorivnih celic ter
- ugotoviti izkoristek gorivnih celic v primerjavi z vodikom in biovodikom.

V četrtem delu smo želeli:

- pripraviti pilotni model za kontinuirno proizvodnjo biovodika – s stalnim dotokom organskih odpadkov in kemično absorpcijo CO<sub>2</sub> z NaOH – z uporabo izsledkov iz delov 1. – 3. ter
- zagotoviti stalen in obnovljiv vir električne energije preko gorivnih celic za napajanje porabnika.

Z našim raziskovalnim delom smo želeli prikazati in preučiti možnosti alternativne proizvodnje električne energije iz organskih odpadkov s pomočjo biovodika. Želeli smo preveriti različne okoljske pogoje za kar največjo produkcijo biovodika in izkoristek pri anaerobni razgradnji. Z uporabo kontinuirnega procesa proizvodnje biovodika smo želeli pokazati model potencialno neomejenega vira vodika za proizvodnjo električne energije.

### 3 HIPOTEZE

Postavili smo naslednje hipoteze:

1. Produkcija biovodika in izkoristek pri anaerobni razgradnji bosta največja pri mezofilnih temperaturnih pogojih.
2. Z znižanjem pH vrednosti v kislo območje inokuluma povečamo vsebnost vodika v nastalem plinu. Uravnavanje pH vrednosti je bolj učinkovito in vodi do večje produkcije vodika od toplotne predobdelave inokuluma.
3. Plin, ki bo nastal pri anaerobni razgradnji substrata z ustrezno kontrolo okoljskih dejavnikov, bo pretežno sestavljen iz ogljikovega dioksida in vodika.
4. Izkoristek pri anaerobni razgradnji bo v primeru proizvodnje biovodika manjši od izkoristka pri anaerobni razgradnji za proizvodnjo bioplina oz. metana.
5. Biovodik bomo lahko proizvajali tako šaržno kot tudi kontinuirno s stalnim dotokom odpadkov.
6. Z uporabo kemične absorpcije z natrijevim hidroksidom (NaOH) bomo v celoti odstranili ogljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) in vodikov sulfid (H<sub>2</sub>S) iz nastalega plina.
7. Pri uporabi komercialnega vodika in biovodika za proizvodnjo električne energije z gorivnimi celicami ne bo prišlo do pomembnih razlik v izkoristku med enim in drugim.
8. Z uporabo dveh gorivnih celic in pilotnim bioreaktorjem bomo sposobni proizvesti dovolj vodika za kontinuirno obratovanje porabnika – električne vetrnice.

## 4 METODE DELA

### 4.1 PRIPRAVA VHODNEGA SUBSTRATA IN INOKULUMA

Pri našem delu smo uporabljali anarobno blato (inokulum) iz Centralne čistilne naprave Ljubljana, ki obratuje pri mezofilnih pogojih. Kot substrat smo uporabili mešane organske gospodinjske odpadke iz Dijaškega doma Vič, Ljubljana.

Po odvzemu anaerobnega blata iz čistilne naprave smo le-tega termostatirali 7 dni pri temperaturi 35 °C. S tem smo dosegli, da so mikroorganizmi porabili večino organskih snovi, ki niso bile sestavni del biomase (tj. mikrobne združbe). Po 7 dneh je bilo anaerobno blato pripravljeno za nadaljnje poskuse, saj je bila v njem zanemarljiva količina organskih snovi na račun substratov, ki ga uporablja Centralna čistilna naprava.

Gospodinjske odpadke iz dijaškega doma smo najprej zmleli in homogenizirali. Do uporabe smo jih shranili v zamrzovalni skrinji pri temperaturi -25 °C.



Slika 14: Organski gospodinjski odpadki iz Dijaškega doma Vič

### 4.2 KARAKTERIZACIJA SUBSTRATA IN INOKULUMA

Najprej smo pripravili vzorce za elementno (CHNS) analizo, s katero smo določili vsebnost ogljika, vodika, dušika in žvepla v vzorcu. Princip metode temelji na modificirani Pregl-Dumas metodi (CHNS Analyzer 2400 Series II, Perkin Elmer).

Kot navaja Muri (2013), je metoda namenjena določitvi osnovnih lastnosti substrata, kot so vsebnost beljakovin, ogljikovih hidratov in določitvi razmerja med ogljikom in dušikom, ki je pomembna lastnost substrata pri uporabi v procesu anaerobne razgradnje.

Del odpadkov smo prenesli v izparilnico ter jih čez noč posušili v sušilniku pri temperaturi 105 °C. Odpadke smo sušili 12 ur, oz. dokler nismo dosegli konstantne mase. Posušene odpadke smo nato zdrobili v prah in jih homogenizirali v terilnici. Tako pripravljene vzorce smo analizirali z elementnim analizatorjem. Vsakemu vzorcu smo tudi določili vsebnost suhe in organske snovi. Podroben postopek je opisan v poglavju 4.2.2.

#### 4.2.1 MERJENJE GOSTOTE INOKULUMA

Za inokulum smo vsakokrat izračunali tudi njegovo gostoto po metodi, ki jo navaja Planinšek (2009).

Najprej smo stehali maso praznega piknometra ( $m_p$ ). Nato smo piknometar napolnili z vodo ter le-tega stehali ( $m_{H_2O}$ ). Piknometar smo posušili ter ga napolnili z vzorcem inokuluma, ki smo ga predhodno homogenizirali. Vsako meritev smo opravljali v paralelkah.

Gostoto inokuluma smo izračunali po naslednji enačbi:

$$\rho = \frac{m_v - m_p}{m_{H_2O} - m_p} \cdot \rho_{H_2O} \quad (\text{enačba 5})$$

pri čemer je:

- $m_{H_2O}$  masa piknometra, napolnjenega z vodo,
- $m_p$  masa piknometra ter
- $m_v$  masa piknometra, napolnjenega z vzorcem.

#### 4.2.2 DOLOČANJE SUHE IN ORGANSKE SNOVI

Vzorcem smo določili vsebnost suhe in organske snovi s standardiziranimi metodami (DIN-38414-9).

Pred tehtanjem vzorcev smo najprej prežarili označene lončke v žarilni peči na 300 °C za dve uri, da smo jih posušili. Prežarjene lončke smo ohladili in jih shranili v eksikatorju. Ohlajene prazne lončke ( $m_l$ ) smo stehali na analitski tehtnici na 0,1 mg natančno. V lonček smo nato prenesli del vzorca (med 1 in 5 g) ter stehali maso vzorca ( $m_v$ ). Lončke z vzorci smo postavili v sušilnik ter jih sušili 12 h pri temperaturi 105 °C oz. do konstantne mase. Lončke s posušenim vzorcem smo ohladili v eksikatorju, nato pa jih stehali na analitski tehtnici ( $m_s$ ). Ocvirk (2012) navaja, da je sušilni ostanek ustrezen, če se masa lončka z vzorcem še 1 uro po sušenju ne spremeni za več kot 0,5 % prejšnje vrednosti.

Suho snov najpogosteje izrazimo na maso vzorca v odstotkih oz.  $\frac{g_{ss}}{kg_{vzor}}$ :

$$SS = \frac{m_s - m_l}{m_v - m_l} \cdot f \quad (\text{enačba 6})$$

pri čemer je:

- SS – suha snov vzorca
- $m_l$  – masa praznega lončka
- $m_v$  – masa lončka z vzorcem
- $m_s$  – masa lončka s suhim vzorcem

f – konverzijski faktor; f = 100 za izražanje suhe snovi v odstotkih oz. f = 1000 za izražanje

$\frac{g_{ss}}{kg_{vzor}}$ .



Za vsak vzorec smo opravljali meritve v dveh paralelkah, pri čemer smo upoštevali povprečje obeh meritev.

Za določevanje organske snovi smo uporabili lončke s suho snovjo. Lončke s suho snovjo ( $m_s$ ) smo stehali, nato pa smo jih prenesli v žarilno peč, kjer smo jih žarili 4 ure oz. do konstantne mase pri temperaturi 550 °C.

Po žarjenju smo lončke z žarilnim ostankom (anorgansko snovjo) ohladili v eksikatorju na sobno temperaturo in jih stehali na analitski tehtnici ( $m_z$ ). Maso organske snovi smo izračunali po naslednjem enačbi:

$$OS = \frac{m_s - m_z}{m_v - m_l} \cdot f \quad (\text{enačba 7})$$

pri čemer je:

- OS – organska snov vzorca
- $m_l$  – masa praznega lončka
- $m_v$  – masa lončka z vzorcem
- $m_s$  – masa lončka s suhim vzorcem
- $m_z$  – masa lončka z žarilno izgubo

#### 4.4 TEST VODIKOVEGA POTENCIALA

Teste (bio)vodikovega potenciala smo izvedli s pomočjo merilne opreme AMPTS (avtomatski sistem za določanje biometanskega potenciala) proizvajalca BioProcess Control, ki v osnovi omogoča določitev bioplinskega oz. biometanskega potenciala organskih substratov pri obremenitvi reaktorskega sistema. Sistem omogoča izvedbo laboratorijskih poskusov pri posnemanju obratovalnih pogojev tipičnih komercialnih bioplinarn. Kot je navedeno na uradni strani proizvajalca (BioProcess, 2013), sistem omogoča opravljanje različnih anaerobnih toksikoloških testov, ugotavljanje biokemičnega metanskega potenciala ter dinamičen profil razgradnje različnih organskih odpadkov.



Slika 15: Sistem AMPTS

(Vir: [http://www.bioprocesscontrol.com/media/27309/ampts\\_produktdbild\\_2.jpg](http://www.bioprocesscontrol.com/media/27309/ampts_produktdbild_2.jpg))



Sistem AMPTS je sestavljen iz treh delov (BioProcess, 2013):

- enota za termostatiranje,
- enota za kemično absorpcijo CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>S s 3 M vodno raztopino NaOH ter
- enota za merjenje volumna nastalega plina in pretoka plina.

Enota za termostatiranje je sestavljena iz vodne kopeli, ki ima možnost nastavitve temperature do 95 °C, ter 15 bioreaktorjev – steklenih steklenic s skupnim volumnom 600 mL. Vsaka steklenica ima svoje mešalo ter dva izhoda (enega za morebitno dovajanje snovi v reaktor ter drugega za odvod plina v naslednjo enoto).

Enota za kemično absorpcijo CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>S je opsijska, priročna je v primeru, ko nimamo natančne opreme za vzorčenje sestave bioplina, saj lahko z uporabo te enote spremljamo zgolj neposredni pretok metana oz. vodika. Sestavljena je iz 15 100 mL stekleničk, ki vsebujejo raztopino NaOH z indikatorjem. Vsaka steklenička ima tudi svoj magnetek in magnetno mešalo. V našem primeru te enote nismo uporabili, v sistem pa smo dodatno vgradili t. i. enoto za vzorčenje, kjer smo zajemali vzorce plina za analizo s plinskim kromatografom.

Enota za merjenje volumna/pretoka nastalega plina je sestavljena iz 15 t.i. plovnih celic z volumnom 10 mL. Vse plovne celice so potopljene v puferni raztopini s kisló pH vrednostjo (pH = 3), saj tako preprečimo raztapljanje ogljikovega dioksida v vodi, ter pH indikatorjem bromotimol modrim, ki nam pokaže morebitno spremembo v pH vrednosti.

Osnovni princip je podoben mehanizmu o izpodrivanju tekočin, pri čemer se plin iz reaktorjev preko plastičnih cevk zbira v pripadajoči plovni celici. Ko se posamezna celica napolni s plinom, se dvigne, ob spustu pa se napolni z vodo. Enota beleži število dvigov/spustov celice s pomočjo vgrajenega računalniškega programa. Število dvigov neposredno pretvarja v volumen plina ter izrisuje volumen oz. pretok plina po času. Enota je povezana v internetno mrežo, tako da do naprave dostopamo interaktivno.

Kot navajata Muri (2013) in BioProcess (2013), so največje prednost sistema AMPTS v primerjavi z ostalimi manometrilnimi sistemi naslednje:

- širok merilni obseg proizvedenega bioplina (od 15 mL bioplina/dan do 25 mL bioplina/dan), kar omogoča širok pretok delovnih prostornin testnih bioreaktorjev (od 500 mL do 40 L) in ponazoritev visokih organskih obremenitev,
- omogoča avtomatsko beleženje in normalizacijo s temperaturnimi popravki ter
- ima visoko natančnost pri merjenju procesne dinamike.

#### 4.4.1 PRIPRAVA TESTNIH MEŠANIC

V našem poskusu smo izvedli 4 zaporedne cikle poskusov s sistemom AMPTS.

Sistem AMPTS ima vgrajen program, ki omogoča avtomatičen izračun sestave testnih mešanic, v kolikor imamo znane organske snovi inokuluma in substrata. Za svoje delovanje potrebuje naslednje podatke:

- organsko snov v substratu in inokulumu (ut. %),
- potrebno organsko obremenitev ter
- maso testne mešanice.

Pri naših poskusih smo uporabili 400 mL inokuluma, ki smo ga natehtali v steklene bioreaktorje. Za zagotavljanje večje natančnosti smo inokulum v steklenice tehtali, pri čemer smo upoštevali vrednosti predhodno izmerjenih gostot. Pri pripravi posameznih testnih mešanic (mešanica substrata in inokuluma) smo upoštevali to, da je bilo razmerje med organsko snovjo inokuluma in med organsko snovjo substrata 3:2. Pred vlivanjem na inokulum smo inokulum prelili v 5 L posodo, kjer smo ga med intenzivnim mešanjem postopno vlivali v bioreaktorje. Pri inokulumu II, ki se je intenzivno usedal, smo ponovili mešanje v 5 L posodi pred vsakim bioreaktorjem.

V tabeli 3 so prikazani pogoji, ki smo jih spreminjali v posameznem bioreaktorju. V našem eksperimentu smo preverili vpliv naslednjih pogojev na produkcijo vodika z anaerobno razgradnjo:

- temperature (35 in 45 °C),
- pH vrednosti (5,0 in 5,5),
- inokuluma (anaerobno odvečno blato iz čistilne naprave ter aktivno blato iz čistilne naprave) ter
- toplotno predobdelavo inokuluma.

V vsako steklenico smo zatehtali potrebno količino substrata, dokler nismo dosegli konstantne organske obremenitve v reaktorju. V posameznem poskusu smo poleg testnih mešanic s substrati pripravili še slepo in standardno kontrolo. V slepi kontroli smo spremljali produkcijo bioplina v samem inokulumu, kar služi za nadaljnje popravke o količini bioplina, ki nastane v testnih mešanicah z dodanim substratom. Standardna kontrola pa vsebuje dodatek znanega vira lahko razgradljive organske snovi, s katerim preverimo pravilen potek in izvedbo testa. Pri naših poskusih smo kot standardne vzorce uporabili glukozo in celulozo.

Tabela 3: Sestava testnih mešanic

SERIJA I					SERIJA II				
Št. stek.	Sestava	pH	T	Top. obd.	Št. stek.	Sestava	pH	T	Top. obd.
1	slepa	nepop.	35 °C	NE	1	slepa	5	35 °C	NE
2	standard - celuloza				2	slepa			
3	standard - celuloza				3	slepa			
4					4				
5	odpadki	nepop.	35 °C	NE	5	standard - glukoza	5	35 °C	NE
6	odpadki				6	standard - glukoza			
7					7				
8	slepa	5	35 °C	NE	8	standard - celuloza	5	35 °C	NE
9					9				
10	slepa	5	35 °C	NE	10	standard - celuloza	5	35 °C	NE
11	standard - celuloza				11	standard - celuloza			
12					12				
13	standard - celuloza	5	35 °C	NE	13	odpadki	5	35 °C	NE
14	odpadki				14	odpadki			
15	odpadki				15	odpadki			

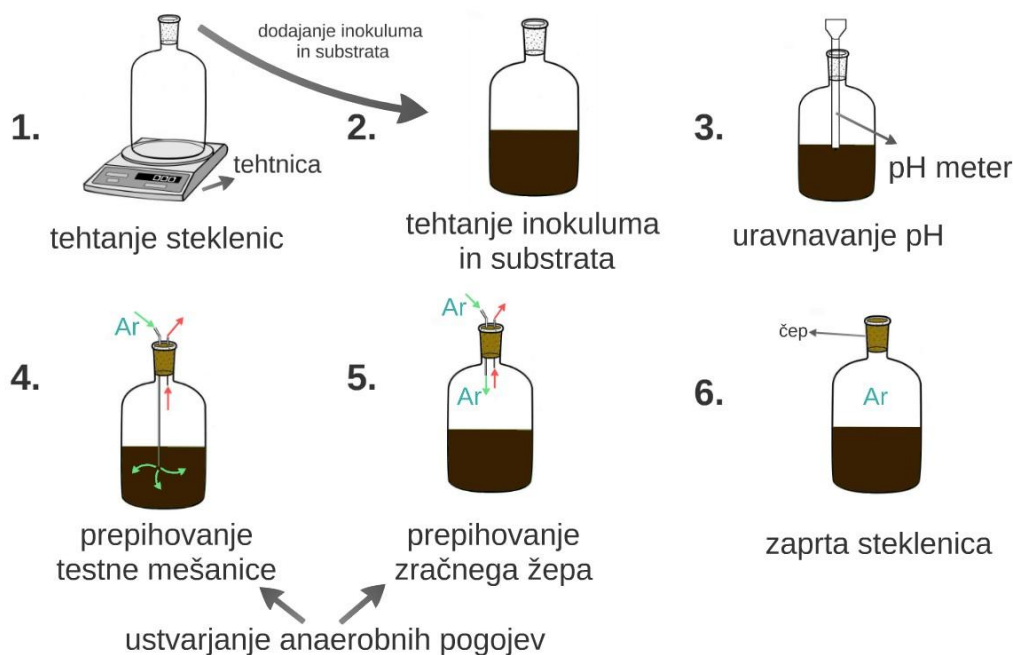
  

SERIJA III					SERIJA IV				
1	slepa	nepop.	35 °C	DA	1	slepa	nepop.	45 °C	DA
2	standard - glukoza				2	standard - glukoza			
3	standard - glukoza				3	standard - glukoza			
4	odpadki				4	odpadki			
5	odpadki				5	odpadki			
6	slepa	5	35 °C	NE	6	slepa	5	45 °C	NE
7	standard - glukoza				7	standard - glukoza			
8	standard - glukoza				8	standard - glukoza			
9	odpadki				9	vzorec - odpadki			
10	odpadki				10	odpadki			
11	slepa	5 (7 dni)	35 °C	NE	11	slepa	5,5	45 °C	NE
12	standard - glukoza				12	standard - glukoza			
13	standard - glukoza				13	standard - glukoza			
14	odpadki				14	odpadki			
15	odpadki				15	odpadki			

#### 4.4.2 PRIPRAVA TESTNIH STEKLENIC IN URAVNAVANJE pH

Delu testnih mešanic smo tik pred zagonom sistema uravnali pH vrednosti (glej tabelo spodaj), nekatere steklenice pa smo toplotno obdelali. Vrednosti pH i smo uravnavali z 1 M HCl.

Steklenice, ki smo jih toplotno obdelali, smo najprej napolnili z inokulumom, nato pa jih postavili v sušilnik, kjer smo jih 30 min termostatali (pasterizirali) pri temperaturi 80 °C. V ohlajene steklenice smo kasneje dodali substrat.



Slika 16: Priprava testnih steklenic

V testno mešanico v vsaki steklenici smo vstavili cevko z argonom ter testne mešanice prepilovali 10 min. S tem smo iz testne mešanice izgnali raztopljeni kisik in ustvarili anaerobne pogoje. Nato smo steklenice zatesnili z zamaški ter namestili mešala. Steklenico smo prenesli v enoto za termostatiranje ter jih s plastičnimi cevkami povezali z enoto za merjenje volumna nastalega plina. Tako pripravljene steklenice in celoten sistem (plastične cevke) smo nato še 5 min prepilovali z argonom. Na ta način smo tudi iz zračnega žepa nad testnimi mešanici v vsaki steklenici izgnali kisik.

## 4.5 ANALIZA SESTAVE PLINA IN TESTNIH MEŠANIC

### 4.5.1 SPREMLJANJE SESTAVE PLINA

Po začetku produkcije plina v posamezni testni steklenici smo začeli z vzorčenjem plina. Vzorce smo zajemali s pomočjo injekcijske brizgalke. Vzorce smo ročno vbrizgali v plinski kromatograf Agilent Technologies, model 7890A. V plinski kromatograf smo vbrizgali po 125  $\mu\text{L}$  vzorca.

Plinski kromatograf je umerjen za ugotavljanje koncentracije naslednjih plinov:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  in  $\text{O}_2$ .

Celotna analiza je za posamezen vzorec trajala 34 minut. Po meritvah smo s pomočjo priložene računalniške opreme neposredno odčitavali sestavo plinske mešanice v vol. %.

#### 4.5.2 ANALIZA TESTNIH MEŠANIC PO POSKUSU

Po opravljenih meritvah s sistemom AMPTS smo vzorce iz vsake steklenice prenesli v plastične stekleničke ter jih shranili v zamrzovalni skrinji pri  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  za nadaljnje meritve.

V žarilne lončke smo na analitski tehtnici natehtali po pribl. 3 g posameznega vzorca v paralelkah in v vsakem vzorcu določili vsebnost suhe snovi ter organske snovi po postopku, ki je opisan pri poglavju 4.4.2. S pomočjo znanih podatkov – vhodna organska snov ter izhodna organska snov – smo izračunali redukcijo organske snovi.

Redukcijo organske snovi smo izračunali po naslednjem postopku:

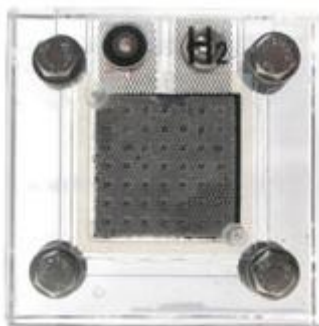
$$OS_{\text{red}} \% = \frac{OS_{\text{vh}} - OS_{\text{izh}}}{OS_{\text{vh}}} \cdot 100 \quad (\text{enačba 9})$$

pri čemer je:

- $OS_{\text{red}}$  – redukcija organske snovi,
- $OS_{\text{vh}}$  – vhodna organska snov v posamezni steklenici,
- $OS_{\text{izh}}$  – izhodna organska snov v posamezni steklenici.

#### 4.6 KARAKTERIZACIJA GORIVNIH CELIC

Pri naših poskusih smo uporabili dve zaporedno vezani PEM reverzibilni gorivni celici proizvajalca Horizon Fuel Cells.



Slika 17: Reverzibilna gorivna celica (Horizon Fuel Cells)  
(Vir:

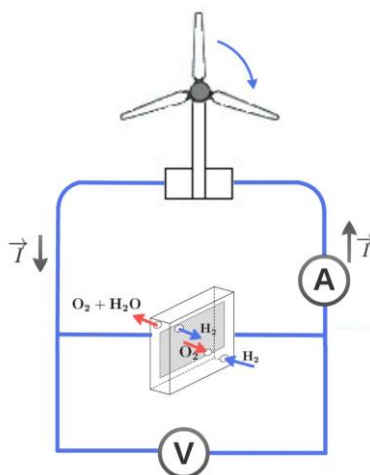
<http://www.robotshop.com/media/files/images/horizon-pem->

Specifikacije reverzibilne gorivne celice:

- dimenzije: 32 mm x 32 mm x 10 mm
- skupna masa: 27,3 g
- proizvodnja el. napetosti: 0,6 V
- proizvodnja el. toka: 0,4 A
- električna moč: 240 mW

Pri Horizon Fuel Cells (2013) navajajo, da PEM gorivna celica vsebuje platino kot katalizator. Pri našem delu smo uporabili PEM reverzibilno gorivno celico, kar pomeni, da ima gorivna celica dve možnosti delovanja, in sicer kot gorivna celica, ki proizvaja električno energijo, ali pa kot pripomoček pri izvedbi elektrolize vode. PEM gorivna celica, ki smo jo uporabili, je bila del izobraževalnega kompleta Horizon Fuel Cells Educational Kit FCJ11 Ver. 1. Celica ima 4 odprtine za plin, kot navajajo pri Horizon Fuel Cells (2013), in sicer eno za dovod vodika, drugo za odvod neporabljenega vodika in ostalih vhodnih plinov, tretjo za dovod oksidanta, ki je v tem primeru kar zrak ter četrto za odvod vodne pare in neporabljenega zraka. Prav tako vsebuje dva električna priključka + in - .

Celici smo med seboj povezali s silikonskima cevkami, tako da je plin, ki smo ga dovajali v gorivni celici, najprej potoval preko celotne prve celice, neporabljen plin pa je prišel do druge celice ter se tam porabil. Neporabljeni plin se je po drugi gorivni celici sproščal v ozračje. Z uporabo dveh gorivnih celic smo želeli doseči večji izkoristek / porabo vodika ter zmanjšati sproščeno količino neporabljenega vodika v ozračje, ki bi bila bistveno večja, če bi uporabili zgolj eno samo celico.



Slika 18: Shema sistema za karakterizacijo gorivne celice

Gorivni celici smo pred začetkom testiranja povezali v sistem s porabnikom – vetrnico – ter merilnima instrumentoma, tj. voltmetrom in ampermetrom. Med postopkom karakterizacije smo beležili napetost in tok na posamezni gorivni celici ter porabniku. Prav tako smo preverili, kakšna je stopnja izkoristka posamezne celice oz. koliko vodika ostane pri posameznem pretoku neporabljenega.

Karakterizacijo gorivne celice smo naredili pri pretoku plina 100 NmL/min. V dovedenem plinu je vol. koncentracija vodika znašala 100 %. S pomočjo izmerjenih podatkov smo izračunali izkoristek gorivne celice po naslednji enačbi (FS, 2013):

$$\eta_{GC} = \frac{W_{elek.}}{W_{H_2}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V_{H_2} \cdot V_{iH_2}} \quad (\text{enačba 10})$$

pri čemer je:

- $\eta_{GC}$  – izkoristek gorivne celice,
- $U$  – povprečno napetost,
- $I$  – povprečen tok,
- $V_{H_2}$  - volumen vodika, porabljenega v določenem časovnem intervalu  $t$  ter
- $V_{iH_2}$  - spodnja kurilna vrednost vodika ( $10,8 \cdot 10^6 \frac{J}{m^3}$ ).

Prav tako smo izračunali moč naše gorivne celice in njeno specifično upornost:

$$P = U \cdot I \quad \text{in} \quad R = \frac{U}{I} \quad (\text{enačba 11})$$

## 4.6 PILOTNI (KONTINUIRNI) POSKUS

Eden izmed ciljev in namenov naše raziskovalne naloge je tudi poskus razvoja sistema za kontinuirno proizvodnjo biovodika s konstantnim dovodom odpadkov. Ugotovitve, ki smo jih dobili s sistemom vodikovega potenciala (AMPTS), ki deluje saržno, smo poskusili prenesti na sistem za kontinuirno proizvodnjo.

### 4.6.1 PRIPRAVA BIOREAKTORJA

Na podlagi rezultatov, ki smo jih dobili pri naših poskusih biovodikovega potenciala, smo določili pogoje za kar najbolj optimalno produkcijo vodika:

- uravnavanje pH vrednosti inokuluma na 5,50 ter
- termostataranje na mezofilne pogoje – 35 °C.

Za pilotni poskus smo pripravili reaktor – steklenico z delovnim volumnom 2,5 L. V steklenico smo zatehtali 1880 g inokuluma, kar ustreza 2 L inokuluma. Uravnali smo pH vrednost inokuluma na 5,50 ter vanj zatehtali 175,52 g substrata. Tako pripravljeno testno mešanico smo nato prepihovali 10 min z argonom. Po prepihanju smo steklenico zaprli in prepihali še celoten sistem z argonom, da smo tudi iz zračnega žepa nad testno mešanico izgnali kisik. Pripravili smo gumijast zamašek, v katerega smo izvrtali tri luknje; eno za odvod plinske mešanice, drugo za dovod odpadkov ter tretjo za odvod odpadnih snovi iz reaktorja.

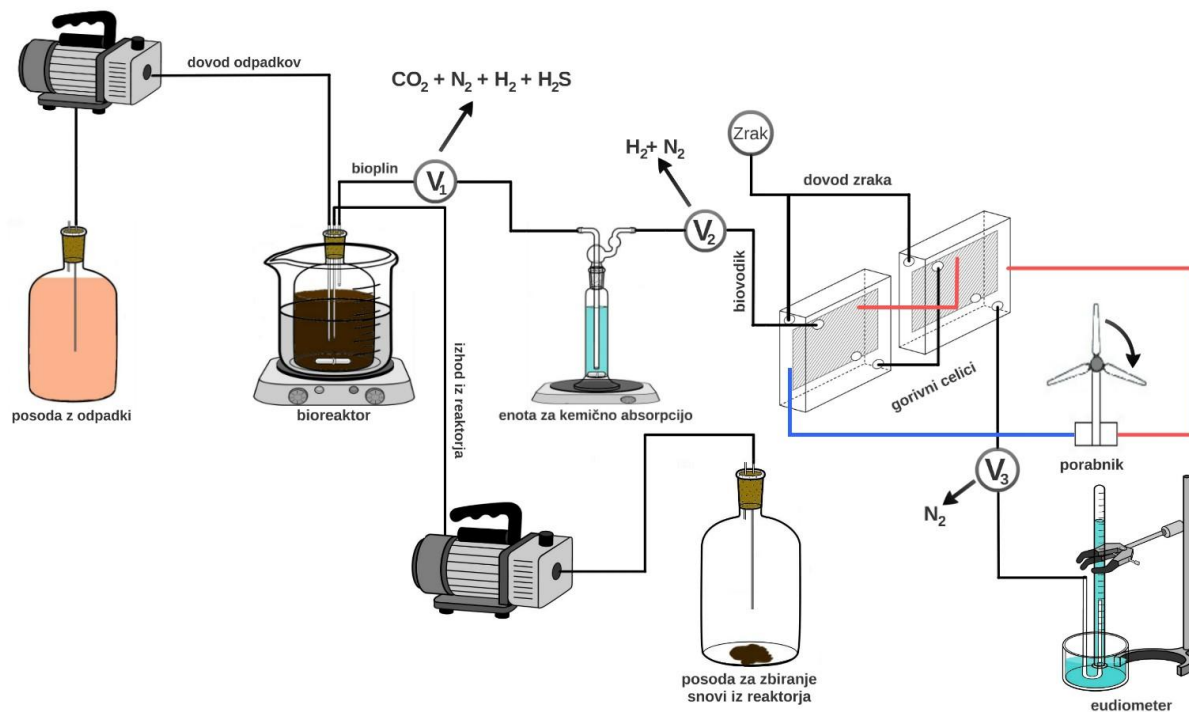
Steklenico s testno mešanico smo prenesli v vodno kopel na magnetno mešalo, ki ima tudi možnost gretja. S pomočjo magnetnega mešala v steklenici smo zagotovili neprekinjeno mešanje ter vzdrževanje temperature vodne kopeli in posledično tudi testne mešanice na 35 °C. Magnetno mešalo je imelo pripadajoč zunanji termočlen, ki smo ga vpeli v vodno kopel za zagotavljanje večje natančnosti pri uravnavanju temperature.



Slika 19: Pilotni bioreaktor s črpalko

#### 4.6.1 PRIPRAVA SISTEMA ZA KONTINUIRNO PROIZVODNJO BIOVODIKA

Pripravljeni bioreaktor iz prejšnjega poglavja smo povezali v sistem, v katerem smo želeli doseči kontinuirano proizvodnjo vodika s stalnim dotokom odpadkov.



Slika 20: Sistem za kontinuirno proizvodnjo biovodika

Pripravili smo sistem, ki je prikazan na sliki 20. Sistem je sestavljen iz petih delov.

- posoda z odpadki, posoda za zbiranje snovi iz reaktorja, črpalka za dovajanje odpadkov/odvajanje vsebine iz reaktorja,
- bioreaktor (steklenica s testno mešanico, vodna kopel in magnetno mešalo z možnostjo gretja),
- enota za kemično absorpcijo ogljikovega dioksida in vodikovega sulfida (izpiralka z raztopino NaOH in magnetno mešalo),
- gorivni celici ter
- enota za merjenje pretoka (eudiometer).

V sistemu smo namestili tudi tri mesta za vzorčenje, ki so na shemi označena z oznakami V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> in V<sub>3</sub>.

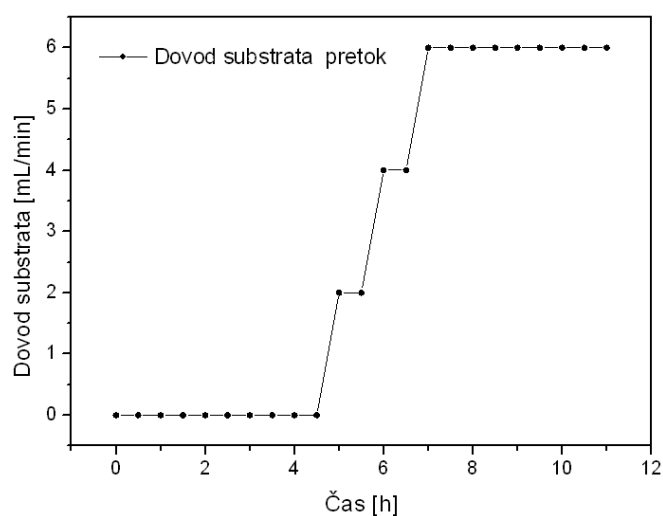
Kot rečeno, smo pripravili bioreaktor, ki je vseboval 2 L inokuluma ter 176 mL substrata ( $\rho_{\text{subst.}} = 1,0 \text{ g/mL}$ ), skupno torej 2176 mL testne mešanice. Kot navaja Show (2011), je optimalen hidravlični zadrževalni čas 6 h. Ta podatek nam je služil kot osnova za izračunanje potrebnega pretoka po naslednji enačbi:

$$\Phi_{\text{subst.}} = \frac{V_{\text{tm}}}{t_{\text{HRT}}} = \frac{2176 \text{ mL}}{360 \text{ min}} = 6,0 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \text{ (enačba 12)}$$



Pred dovodom odpadkov v bioreaktor smo odpadke trikrat razredčili z vodo, saj kot navaja Hou (2011), deluje substrat v bioreaktorju zaviralno na razvoj mikroorganizmov v primeru, ko je masna koncentracija organske snovi substrata večja od 40 g/L. Vodni raztopini odpadkov smo uravnali pH vrednost na 5,5 z 1 M NaOH (odpadki so imeli sprva pH nižji od 5,5). Tako pripravljeno raztopino smo homogenizirali ter jo preko črpalke povezali z reaktorjem.

Ko se je začela produkcija vodika (po 4,30 h), smo pričeli s postopnim dovajanjem odpadkov v bioreaktor ter hkratnim odvajanjem testne mešanice z enakim pretokom. Začeli smo s pretokom 2 mL/min, nato pa smo pretok na pol ure podvojevali, dokler nismo dosegli končne vrednosti pretoka (6 mL/min). S končnim pretokom 6 mL/min smo zaključili s pilotnim poskusom po 11 h.



Slika 21: Dovod odpadkov v bioreaktor

Testno mešanico, ki se je odvajala iz bioreaktorja, smo zbirali v steklenih posodicah. Posodice smo zamenjali vsake pol ure.

V postopku obratovanja pilotnega bioreaktorja smo tudi spremljali sestavo plinske mešanice:

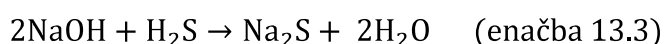
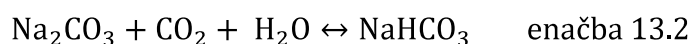
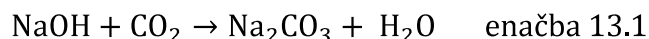
- na izhodu iz bioreaktorja,
- na izhodu iz enote za kemično absorpcijo ter
- na izhodu iz gorivnih celic.

Bioreaktor smo s silikonskimi cevmi povezali z dvema zaporedno vezanima gorivnima celicama, ti dve pa vezali na porabnik – vetrnico.

#### 4.6.1.1 ENOTA ZA KEMIČNO ABSORPCIJO CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>S

Enota za kemično absorpcijo je bila povezana z bioreaktorjem, nastali plin je tako potoval preko le-te in nato naprej v gorivni celici.

Enota za kemično absorpcijo je bila sestavljena iz plinske izpiralke, ki je bila napolnjena s 100 mL 12 M raztopine natrijevega hidroksida (NaOH). Enota služi kemičnemu čiščenju nastalega bioplina, saj se NaOH spaja s CO<sub>2</sub> kot tudi s H<sub>2</sub>S, po čiščenju je v plinu večinoma vodik in nekaj dušika. Reakcije, ki potekajo pri tem, so naslednje:



Opazimo lahko, da se NaOH ob stiku s CO<sub>2</sub> v prvi fazi spaja do natrijevega karbonata(IV), ko pa se porabi ves NaOH, lahko v določeni meri še poteka absorpcija CO<sub>2</sub>, pri čemer se natrijev karbonat(IV) ob pomoči vode spaja s CO<sub>2</sub> do natrijevega hidrogenkarbonata oz. sode bikarbone. Obe snovi sta bele barve in topni v vodi. Ker je topnost natrijevega karbonata bistveno manjša od topnosti natrijevega hidroksida, lahko kmalu opazimo nastanek bele oborine. Vsebnost natrijevega karbonata kot tudi natrijevega hidrogenkarbonata lahko določimo s titracijo.

Vodikov sulfid se z NaOH spaja v natrijev sulfid, ki je rumene barve in prav tako topen v vodi. Zaradi rumene obarvanosti natrijevega sulfida (Na<sub>2</sub>S) lahko vsebnost le-tega v testni zmesi določimo spektrofotometrično.

#### 4.6.1.2 ENOTA ZA MERJENJE PRETOKA

Pretok plina v pilotnem bioreaktorju smo merili z eudiometrom. Izhod iz gorivne celice smo povezali z epruveto, ki je bila v celoti napolnjena z vodo, ki smo ji znižali pH vrednost na 3,0. S tem smo želeli preprečiti raztapljanje ogljikovega dioksida v vodi. Predvidevali smo, da bosta gorivni celici v večji meri porabili vhodni vodik, tako da bomo lahko na eudiometru v glavnem spremljali pretok dušika in manjšega dela (neporabljenega) vodika.

Pretok smo merili z eudiometrom, ki je bil sestavljen iz steklene epruvete, ki je imela narisano skalo na vsakih 5 mL, posode s puferno tekočino ter cevko za dovod plina. V eksponetni fazi – fazi, kjer smo začeli z dovajanjem odpadkov, – smo začeli z merjenjem pretoka. S pomočjo štoparice smo beležili časovne intervale, v katerih je nastali plin iz epruvete izpodrinil 5 mL vode.

Z znano vrednostjo koncentracije dušika v plinski mešanici, ki je izhajala iz bioreaktorja, bomo sposobni izračunati skupni pretok bioplina.

Pri postopku izračunavanja predvidevamo, da se koncentracija dušika skozi celoten proces kemične absorpcije in gorivne celice ne spreminja, zato je pretok dušika, merjenega z

eudiometrom, enak pretoku dušika neposredno iz bioreaktorja. Skupni pretok plina lahko izračunamo po naslednji enačbi:

$$\Phi_{\text{bioplin}} = \frac{\Phi_{\text{evd.}} \cdot X_{\text{N2}}}{X_{\text{N1}}} \quad (\text{enačba 14})$$

pri čemer je:

- $\Phi_{\text{bioplin}}$  = pretok bioplina (mešanica različnih plinov),
- $\Phi_{\text{evd.}}$  = pretok, izmerjen z eudiometrom,
- $X_1$  = volumski delež dušika v bioplinu,
- $X_2$  = volumski delež dušika v plinu, ki se zbira v eudiometru.

## 5 REZULTATI

### 5.1 KARAKTERIZACIJA INOKULUMA IN SUBSTRATA

V tabeli 4 so zbrane karakteristike različnih termostiranih inokulumov, ki smo jih uporabljali pri poskusih s sistemom določanja (bio)vodikovega potenciala in kasneje pri pilotnem poskusu. Opazimo lahko, da se gostota inokuluma med posameznimi serijami ne razlikuje, razen v primeru serije št. 2, ko je bil uporabljen drug inokulum (aktivno blato). Inokulumi 1, 3, 4 in 5 (gošča iz anaerobnega digestorja) imajo približno enako vsebnost suhe snovi, medtem ko ima inokulum 2 bistveno manj sušine.

Tabela 4: Karakteristike inokuluma

Seriya	Gostota [g/mL]	Suha snov [g/g]	Organska snov [g/g]	Organska snov [%]
AMPTS 1	0,943	0,0361	0,0244	67,59
AMPTS 2	0,934	0,0134	0,0107	79,85
AMPTS 3	0,944	0,0342	0,0236	59,17
AMPTS 4	0,943	0,0363	0,0242	66,67
5 (pilotni poskus)	0,942	0,0352	0,0268	76,14

Tabela 5 prikazuje karakteristike organskih gospodinjskih odpadkov, ki smo jih uporabili pri meritvah. Opazimo lahko, da je vsebnost organske snovi v odpadkih stalna, in sicer se njene vrednosti gibljejo okoli 96 %.

Opazimo lahko tudi, da imajo odpadki, uporabljeni v seriji 4, manjšo vsebnost suhe kot tudi organske snovi. Pomembno je opozoriti, da so bili v serijah 1, 2, 3 in 5 uporabljeni podatki iz enega zabojnika, v primeru 4 pa odpadki iz drugega zabojnika.

Tabela 5: Karakteristike substrata

Seriya	Suha snov [g/g]	Organska snov [g/g]	Organska snov [%]
1	0,1803	0,1728	95,84
2			
3			
4	0,1436	0,1388	96,66
5 (pilotni poskus)	0,1803	0,1728	95,84

Elementna analiza je pokazala, da je v gospodinjskih odpadkih največ vodika, okoli 50 %, najmanj pa žvepla, v obeh primerih manj kot odstotek. Inokulum ima bistveno manjšo vsebnost vodika v primerjavi z gospodinjskimi odpadki - okoli 35 %. V inokulumu je tudi povečana vsebnost žvepla. Izmerjena vsebnost žvepla in dušika v gospodinjskih odpadkih 1 in inokulumu nakazuje na visoko vsebnost beljakovin v teh vzorcih.

Tabela 6: Elementna analiza substratov in inokuluma

	ogljik [ut. %]	vodik [ut. %]	dušik [ut. %]	žveplo [ut. %]
<b>gosp. odpadki 1*</b>	50,73	8,42	5,44	0,91
<b>gosp. odpadki 2**</b>	49,65	7,23	2,59	0,64
<b>Inokulum<sup>#</sup></b>	34,72	4,88	5,51	1,55

\*Odpadki, uporabljeni v serijah AMPTS 1, 2, 3 in pilotnem poskusu.

\*\*Odpadki, uporabljeni v seriji AMPTS 4.

<sup>#</sup>Inokulum je bil uporabljen v seriji AMPTS 1.

Prav tako smo spremljali pH vrednosti inokuluma pred zagonom posameznega sistema:

Tabela 7: pH vrednost inokuluma

Seriya	pH vrednost
AMPTS 1	7,48
AMPTS 2	6,61
AMPTS 3	7,39
AMPTS 4	7,43
5 (pilotni poskus)	7,46

Opazimo lahko, da imajo inokulumi 1, 3, 4 in 5 približno enako pH vrednost, okoli 7,4. Odstopanje pa lahko opazimo v primeru uporabe inokuluma 2 (aktivno blato iz čistilne naprave), ki ima nekoliko nižjo pH vrednost.

Večkratne zaporedne meritve pH vrednosti posameznega inokuluma so pokazale, da se le-te med časom termostatiranja ne spreminjajo.

## 5.2 KARAKTERIZACIJA TESTNIH MEŠANIC

Tabela 8: Redukcija organske snovi za posamezen bioreaktor

<b>REDUKCIJA ORGANSKE SNOVI</b>			
<b>SERIJA 1</b>		<b>SERIJA 2</b>	
<b>red. OS</b>	<b>Pogoji</b>	<b>red. OS</b>	<b>Pogoji</b>
<b>41,36 %</b>	Standard (CEL) – nepopr. pH	<b>31,42 %</b>	Standard (CEL) – pH 5 (takoj)
<b>56,37 %</b>	Vzorec – nepopr. pH	<b>44,72 %</b>	Standard (GLU) - pH 5 (takoj)
<b>57,86 %</b>	Standard (CEL) – pH 5 (takoj)	<b>43,26 %</b>	Vzorec – pH 5 (takoj)
<b>60,03 %</b>	Vzorec – pH 5 (takoj)		
<b>SERIJA 3</b>		<b>SERIJA 4</b>	
<b>red. OS</b>	<b>Pogoji</b>	<b>red. OS</b>	<b>Pogoji</b>
<b>79,17 %</b>	Standard (GLU) – obd. na 80 °C	<b>78,24 %</b>	Standard (GLU) – obd. na 80 °C
<b>78,73 %</b>	Vzorec – obd. na 80 °C	<b>70,97 %</b>	Vzorec – obd. na 80 °C
<b>84,37 %</b>	Standard (GLU) – pH 5 (takoj)	<b>83,16 %</b>	Standard (GLU) – pH 5 (takoj)
<b>76,73 %</b>	Vzorec – pH 5 (takoj)	<b>80,33 %</b>	Vzorec – pH 5 (takoj)
<b>81,40 %</b>	Standard (GLU) – pH 5 (7 dni)	<b>82,47 %</b>	Standard (GLU) – pH 5,5
<b>79,18 %</b>	Vzorec – pH 5 (7 dni)	<b>86,33 %</b>	Vzorec – pH 5,5

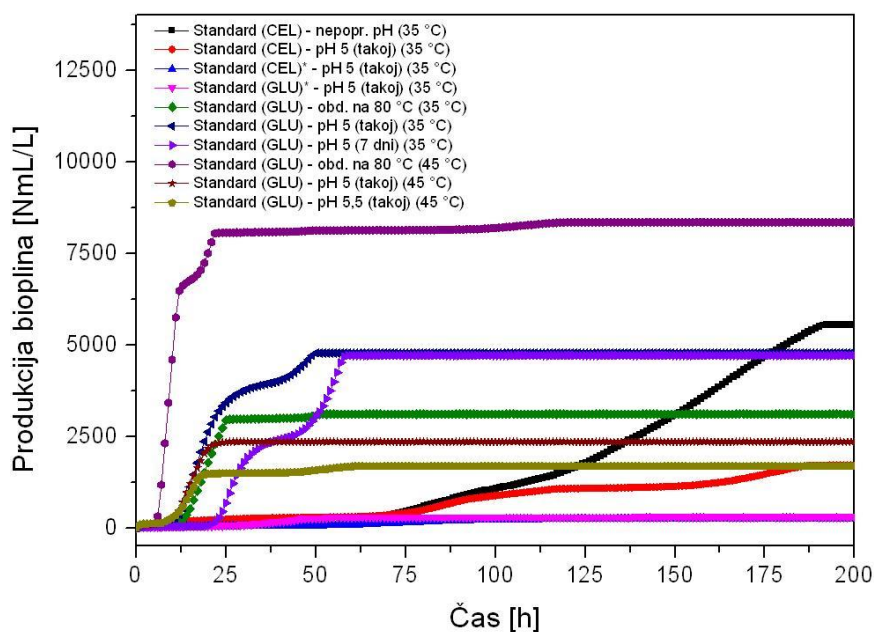
Legenda:

- OS – organska snov
- red. OS – redukcija organske snovi
- GLU – glukoza
- CEL – celuloza

Iz tabele 8 je razvidno, da imajo največjo stopnjo redukcije organske snovi testne mešanice, ki so imele uravnano pH vrednost in bile termostatirane pri 45 °C. Najmanjšo redukcijo organske snovi pa so imeli vzorci, ki so vsebovali inokulum 2 (aktivno blato iz čistilne naprave) ter standard – celulozo. Najvišjo stopnjo redukcije organske snovi so pokazale testne mešanice, ki so vsebovale glukozo pri različnih okoljskih pogojih.

Opazimo lahko, da v primeru dviga pH vrednosti s 5 na 5,5 povečamo redukcijo organske snovi. Podoben trend lahko opazimo tudi pri dvigu temperature s 35 na 45 °C. Opazimo lahko tudi, da imajo vzorci v povprečju nekoliko manjšo redukcijo organske snovi v primerjavi z standardom – glukoza. Med standardi in vzorci v povprečju ne prihaja do pomembnih razlik v redukciji organske snovi.

### 5.3 PRODUKCIJA BIOPLINA



Slika 22: Celokupna produkcija bioplina iz standardov

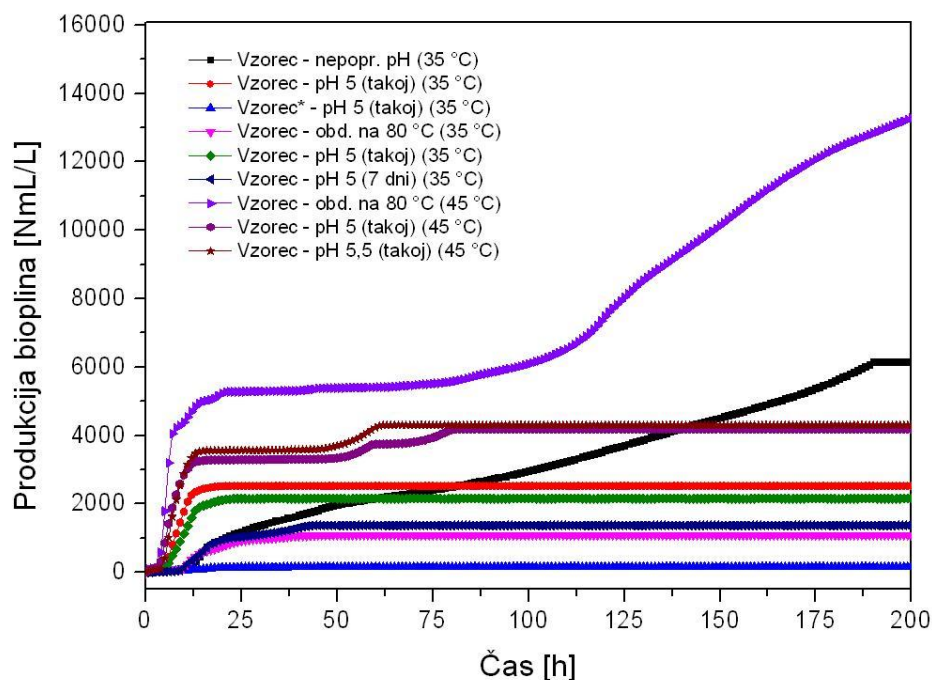
Legenda:

- CEL – celuloza
- GLU – glukoza
- pH 5 (takoj) – uravnavanje pH tik ob zagonu sistema
- pH 5 (7 dni) – 7-dnevno uravnavanje pH inokuluma enkrat dnevno pred zagonom sistema
- \* – uporaba drugega inokuluma (aktivno blato)

Iz slike 22 je razvidno, da ima najvišjo produkcijo bioplina testna mešanica z uporabljenim standardom glukoza, katerega inokulum je bil predhodno obdelan pri temperaturi 80 °C. Testna mešanica je bila termostatirana pri 45 °C. Najmanjšo produkcijo bioplina imata testni mešanici, ki sta vsebovali drug inokulum (aktivno blato).

Opazimo lahko tudi, da med testnima mešanicama, ki sta imeli uravnano pH vrednost na 5,00 tik ob zagonu reaktorja in predhodno sedemdnevno uravnavanje, ni prišlo do razlike v celokupni produkciji bioplina, obstajajo pa razlike v pretoku.

Ugotovimo lahko, da z dvigom pH vrednosti s 5,00 na 5,50 povečamo celokupno produkcijo bioplina, prav tako lahko opazimo, da z dvigom temperature v reaktorjih s 35 na 45 °C povečamo produkcijo bioplina. V primeru testnih mešanic, ko so bile le-te predhodno toplotno obdelane na 80 °C, pa lahko opazimo, da z zviševanjem temperature tudi povišamo celokupno produkcijo bioplina za približno 1,5-krat. Testne mešanice, ki so vsebovale standard celulozo, so imele začetek produkcije bioplina veliko pozneje kot testne mešanice, ki so vsebovale standard glukoza. Opazimo lahko, da se začne produkcija bioplina v testnih mešanicah z glukoza po pribl. 10 oz. 12,5 urah, v testnih mešanicah s celulozo pa šele po 75 urah.



Slika 23: Celokupna produkcija bioplina iz vzorca

Legenda (glej legendo pri sliki 22):

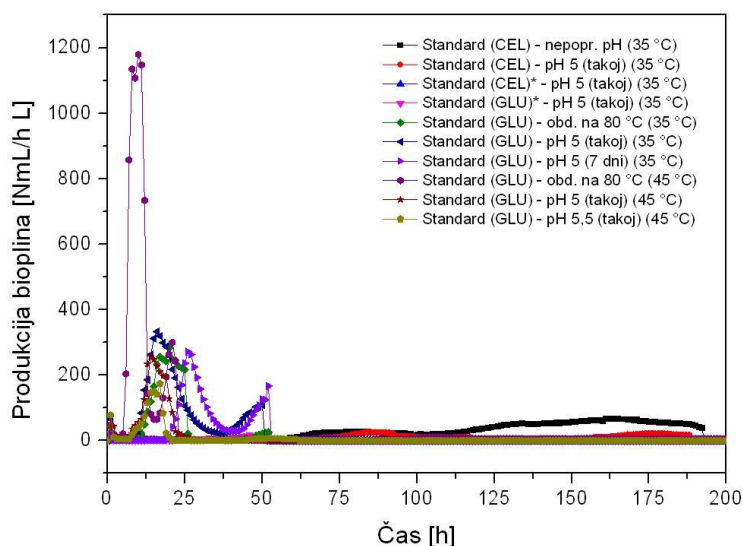
- vzorec – homogenizirani organski gospodinjski odpadki

Ugotovimo lahko, da ima občutno najvišjo produkcijo bioplina testna mešanica z organskimi odpadki, ki je bila predhodno toplotno obdelana pri temperaturi 80 °C in termostatorirana pri 45 °C. Najmanjšo produkcijo pa je izkazovala testna mešanica, ki je vsebovala drug inokulum (aktivno blato) in bila termostatorirana pri 35 °C.

Testna mešanica, ki je imela pH vrednost uravnano tik pred začetkom določanja (bio)vodikovega potenciala, je imela približno dvakrat večjo produkcijo bioplina kot mešanica, ki smo ji pH popravili en teden pred začetkom poskusa z vsakodnevnim uravnavanjem pH vrednosti. Z višanjem delovne temperature s 35 na 45 °C dosežemo povečanje produkcije bioplina, tako v primeru testnih mešanic z uravnano pH vrednostjo kot tudi v primeru testnih mešanic, ki so bile toplotno obdelane pri 80 °C. V primeru, ko so bile testne mešanice toplotno predobdelane, lahko opazimo, da lahko s spremembo temperature s 35 na 45 °C povečamo produkcijo bioplina za 3,5-krat.

Opazimo lahko, da med testnima mešanicama, ki sta imeli pH vrednost 5 in 5,50, ne prihaja do pomembnih razlik v produkciji bioplina, končna produkcija bioplina je v obeh primerih enaka, obstajajo pa razlike v pretokih.

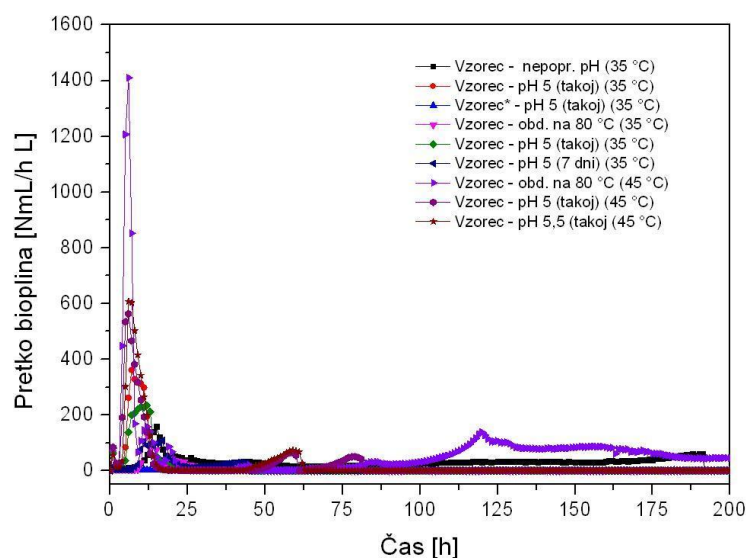
Testna mešanica z največjo produkcijo bioplina je imela za pribl. 40 % večjo produkcijo bioplina v primerjavi s testno mešanico, ki je vsebovala standard glukozo in je imela največjo produkcijo bioplina izmed preučevanih standardnih vzorcev glukoze in celuloze pri različnih pogojih.



Slika 24: Stopnja produkcije bioplina iz standardov

ki niso bile toplotno obdelane ali niso imele uravnane pH vrednosti, so imele največji pretok dosežen bistveno pozneje kot ostale. Testna mešanica, ki je vsebovala celulozo brez uravnane pH vrednosti, je npr. dosegla največjo stopnjo produkcije šele po 162,5 ure.

Testne mešanice, ki so vsebovale substrat glukozo, so imele največji dosežen pretok bistveno hitreje kot testne mešanice, ki so vsebovale substrat celulozo.



Slika 25: Stopnja produkcije bioplina iz vzorca

visoka stopnja produkcije pri približno 112,5 h. V vzorcih, kjer pH vrednost ni bila uravnana, pa lahko opazimo, da se produkcije plina začne zelo pozno, šele po 150 urah.

Ugotovimo lahko tudi, da z višanjem temperature ne vplivamo na čas, ko je dosežen največji pretok bioplina pri posamezni testni mešanici, s temperaturo pa lahko vplivamo na čas trajanja »laq« faze.

Med testnima mešanicama, ki sta imeli uravnano pH vrednost na 5 in 5,50, ni prišlo do pomembnih razlik v skupni največji produkciji bioplina.

Opomba: glej legendo pri sliki 19

Na sliki 22 lahko opazimo, da ima največjo produkcijo bioplina testna mešanica s standardom - glukoza, ki je bila predhodno toplotno obdelana pri temperaturi 80 °C in termostatirana pri 45 °C. Opazimo lahko, da je največjo produkcijo dosegla po pribl. 10 urah.

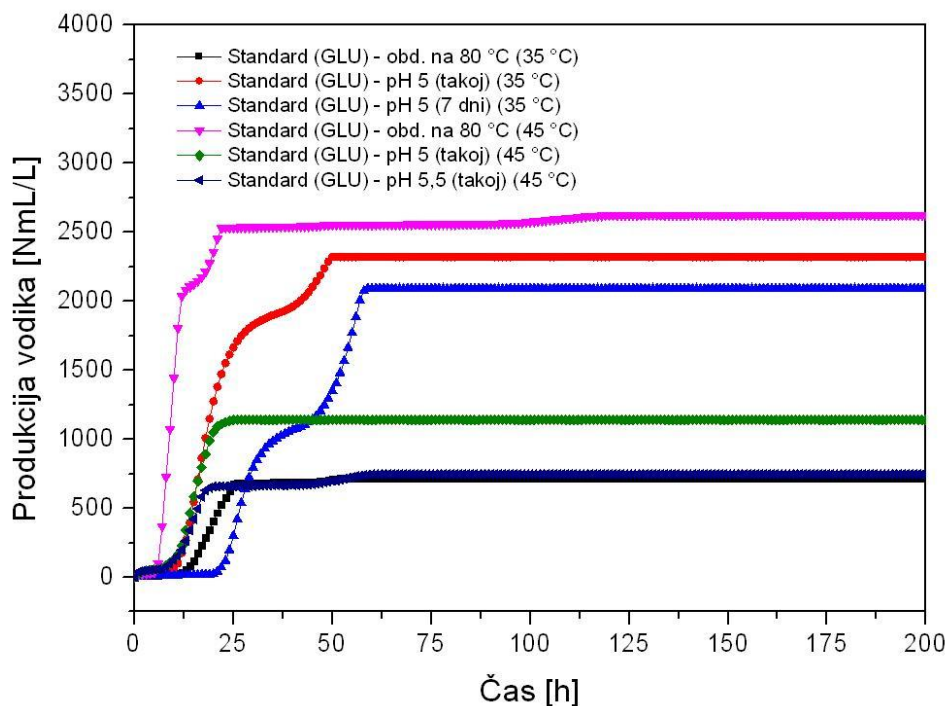
Testne mešanice, ki so imele uravnano pH vrednost na 5 oz. 5,50, so imele najvišjo produkcijo bioplina v časovnem intervalu med 10 in 25 ur. Testne mešanice,

V primerjavi s standardi je bil največji pretok bioplina dosežen že po 5 urah in sicer pri testni mešanici, ki je bila toplotno obdelana pri 80 °C. Opazimo lahko tudi, da imajo testne mešanice z vzorci večje pretoke bioplina od testnih mešanic s standardov. Najvišji pretoki so tudi doseženi občutno prej, kot v primeru uporabe standardov, in sicer med 5 in 7,5 h.

Opazimo lahko tudi, da se pri testni mešanici, ki je bila toplotno predobdelana in imela po 5 urah največji pretok, ponovno pojavi



## 5.4 PRODUKCIJA BIOVODIKA



Slika 26: Celokupna produkcija vodika iz standardov

Opomba: glej legendo pri sliki 22

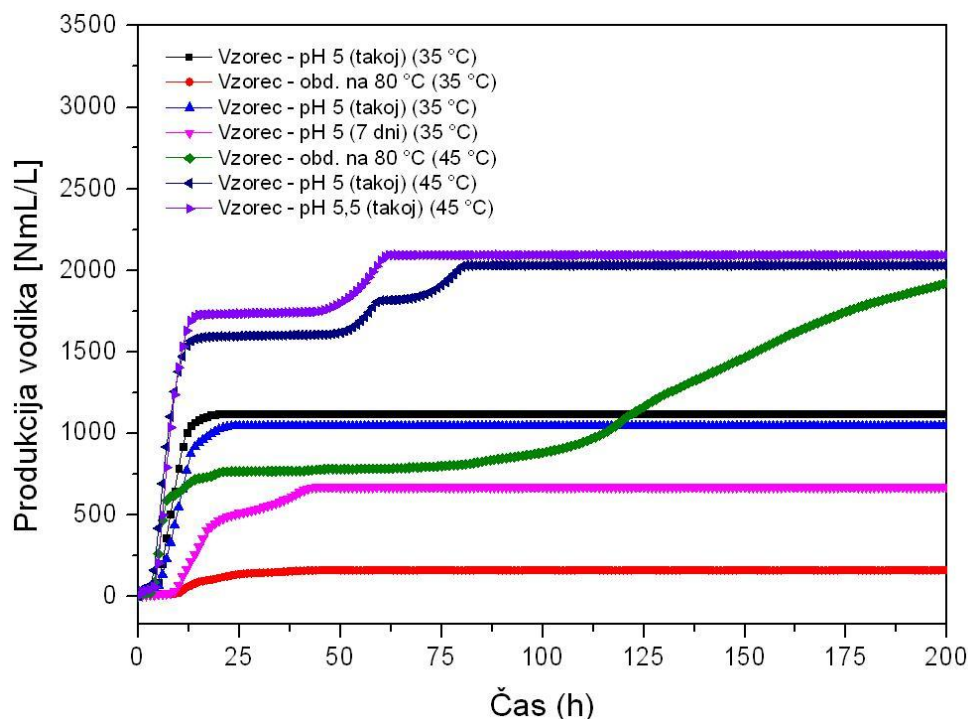
Iz analize plinov iz steklenic s testnimi mešanici ugotovimo, da se v testnih mešanicah, kjer je bil substrat celuloza, vodik ni pojavljal.

Opazimo, da je imela mešanica, katere inokulum je bil predhodno obdelan pri temperaturi 80 °C in bila termostatorirana pri 45 °C, najvišjo produkcijo vodika. Najmanjšo produkcijo vodika pa sta imeli mešanici, katerih ena je bila predhodno obdelana pri 80 °C in termostatorirana pri 35 °C ter druga, pri kateri smo uravnali pH na 5,5 tik ob zagonu.

Razvidno je, da je bila večja produkcija vodika pri testni mešanici, ki je imela pH 5,00, kot pa pri testni mešanici, ki je imela pH 5,50. Pri obeh je bila pH vrednost uravnana tik ob zagonu reaktorja in mešanici sta bili termostatorirani pri 45 °C.

Izmed mešanic, ki sta bili termostatorirani pri 35 °C in pri katerih je bil pH uravnan na 5,00, je večjo produkcijo imela mešanica, kjer smo pH vrednost uravnali tik ob zagonu. Opazimo lahko, da je bila produkcija vodika manjša pri testni mešanici, ki je imela ob zagonu uravnan pH na 5,00 in bila termostatorirana pri 35 °C, kot mešanica, ki je imela prav tako pH uravnan na 5,00 ob zagonu in bila termostatorirana na 45 °C.

Ugotovimo, da s predhodno toplotno obdelavo dvignemo produkcijo vodika, a jo moramo kasneje inkubirati pri 45 °C. Za produkcijo vodika je bolj ustrezno okolje s pH vrednostjo 5,00 kot 5,50. Uravnavanje pH vrednosti tik ob zagonu dvigne celokupno produkcijo bolj kot 7-dnevno uravnavanje.



Slika 27: Celokupna produkcija vodika iz vzorca

Opomba: glej legendo pri sliki 22

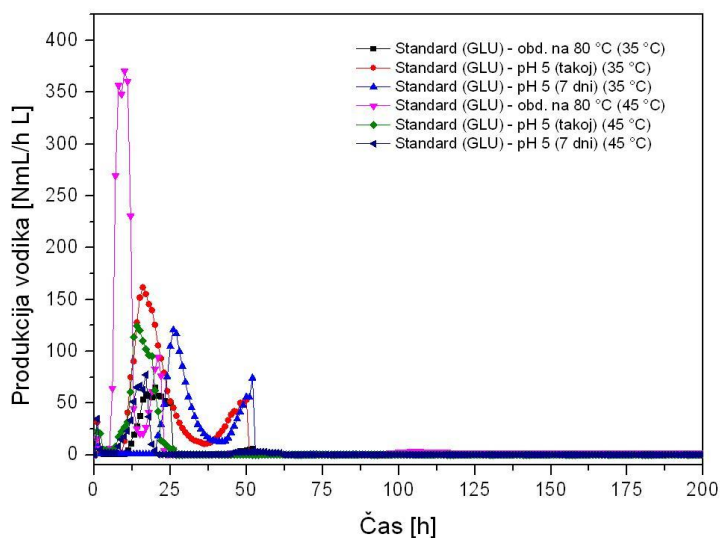
Iz grafa je razvidno, da sta imeli testni mešanici, kjer smo tik ob zagonu uravnali pH in bili termostatorirani pri 45 °C, najvišjo produkcijo. Najvišjo je imela tista s pH vrednostjo 5,00, za malenkost manjšo pa tista s pH 5,50. Najnižjo produkcijo vodika pa je imela mešanica, ki je bila predhodno obdelana pri temperaturi 80 °C in bila termostatorirana pri 35 °C.

Pri testni mešanici, ki je bila predhodno toplotno obdelana in termostatorirana pri 45 °C, se po času 100 ur začne produkcija plina zviševati. Tu najverjetneje ne gre več za vodik, temveč nastaja metan. Najverjetneje lahko govorimo o začetku t.i. druge eksponentne faze.

Ugotovimo lahko, da dobimo s ponovitvijo eksperimentov podobne rezultate. To opazimo pri testni mešanici, kjer smo tik ob zagonu uravnali pH na 5,00 in jo termostatorirali pri 35 °C, nato pa smo te pogoje ustvarili še v drugi mešanici.

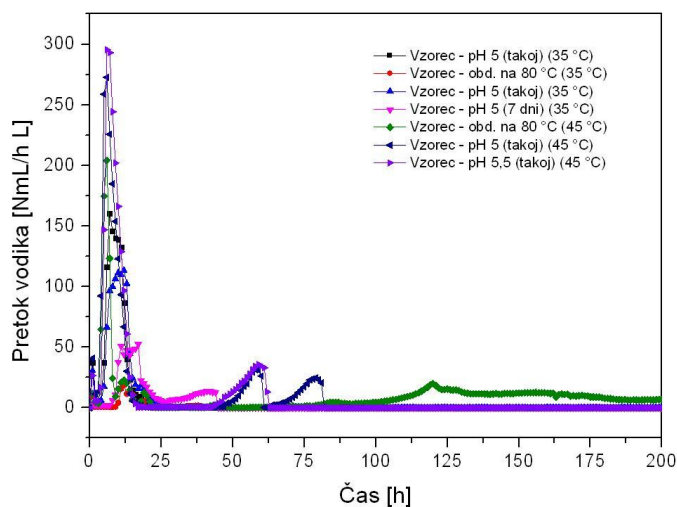
Ugotovimo lahko, da z dvigom temperature termostatoriranja iz 35 na 45 °C dvignemo celokupno produkcijo vodika, prav tako pa s predhodno toplotno obdelavo pri 80 °C dosežemo manjšo produkcijo vodika.

Z dvigom pH vrednosti s 5,00 na 5,50 povečamo produkcijo, samo uravnavanje pH vrednosti mešanice ob zagonu prav tako bolj poveča produkcijo kot 7-dnevno uravnavanje pH vrednosti.



Slika 28: Stopnja produkcije vodika iz standardov

urah. Najkasneje pretok naraste pri testni mešanici, ki ima uravnavan pH vrednost sedem dni na 5,00 in je termostatirana pri 35 °C.



Slika 29: Stopnja produkcije vodika iz vzorca

uravnavano pH vrednost na 5,00 in je termostatirana pri 35 °C.

Iz grafa lahko razberemo, da imata mešanici, ki imata tudi najvišji pretok, drugo povečano proizvodnjo vodika po 60 urah. Toplotno obdelana mešanica pri 80 °C in termostatirana pri 45 °C pa doseže drugo povečano proizvodnjo vodika šele po 120 urah.

Iz grafa lahko razberemo, da je imela najvišji pretok testna mešanica, ki je bila predhodno toplotno obdelana in bila termostatirana pri 45 °C. Največja vrednost je 370 NmL/(h L), ki je od drugih pretokov več kot 2-krat večja, pretok pa naraste že pri času 10 ur, kar je za 2,5 ure prej kot pri drugih mešanicah.

Mešanici, ki smo jim uravnali pH na 5,00 in termostatirali pri 35 °C, dosežeta dva viška. Obema povečan pretok pa nastopi po 50

Opazimo, da ima najvišji pretok, to je okoli 300 NmL/(h L), testna mešanica, ki ima tik ob zagonu uravnan pH na 5,50 in je termostatirana pri 45 °C. Malenkost manjši pretok ima mešanica, ki ima pH uravnan ob zagonu na 5,00 in je prav tako termostatirana pri 45 °C. Večina mešanic doseže najvišji pretok vodika pri podobnem času, to je 12,5 ure po zagonu.

Najmanjši pretok ima testna mešanica, ki ima sedem dni

### 5.3 SESTAVA PLINSKE MEŠANICE

Tabela 9: Povprečna sestava plinske mešanice po obeh paralelkah (v vol. %)

SERIJA 1								SERIJA 2							
Sestava	pH	T	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Sestava	pH	T	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
slepa	nepopr.	35 °C	0,18	0,00	0,00	99,82	0,00	slepa	5	35 °C	29,62	0,08	0,00	70,31	0,00
standard – CEL			62,77	0,04	0,00	1,31	35,88	standard – CEL			0,20	0,00	0,00	99,05	0,75
vzorec – odpadki			69,26	0,09	0,00	1,04	29,62	standard – GLU			36,10	0,09	0,00	63,81	0,00
slepa			31,51	0,00	0,00	68,48	0,00	vzorec – odpadki			71,26	0,32	0,00	12,80	15,63
standard – CEL			59,93	0,10	0,00	1,05	38,92								
vzorec – odpadki			47,24	0,09	44,41	8,25	0,00								
SERIJA 3								SERIJA 4							
slepa*	nepopr.	35 °C	1,48	0,00	0,00	98,52	0,00	slepa*	nepopr.	45 °C	1,48	0,00	0,00	98,52	0,00
standard – GLU*			76,98	0,06	20,52	2,43	0,00	standard – GLU*	nepopr.		42,84	0,08	41,35	14,05	1,68
vzorec – odpadki*			83,29	0,00	14,46	2,25	0,00	vzorec – odpadki*	nepopr.		46,57	0,00	43,30	10,13	0,00
slepa	5 (takoj)	35 °C	2,42	0,00	0,00	95,86	1,72	slepa	5 (takoj)	3,67	0,00	0,00	95,86	1,72	
standard – GLU			51,28	0,11	48,61	0,00	0,00	standard – GLU	5 (takoj)	56,34	0,17	43,52	0,00	0,00	
vzorec – odpadki			49,98	0,13	48,41	1,48	0,00	vzorec – odpadki	5 (takoj)	53,55	0,14	44,83	1,48	0,00	
slepa	5 (7 dni)	35 °C	0,20	0,00	0,00	98,86	0,94	slepa	5,5 (takoj)	0,79	0,00	0,00	98,86	0,94	
standard – GLU			44,76	0,46	44,45	7,13	3,20	standard – GLU	5,5 (takoj)	43,80	0,17	35,55	19,48	1,01	
vzorec – odpadki			50,36	0,32	48,66	0,65	0,00	vzorec – odpadki	5,5 (takoj)	41,74	0,15	32,08	26,03	0,00	
								vzorec – odpadki**	nepopr.		15,75	0,57	0,00	0,11	83,57

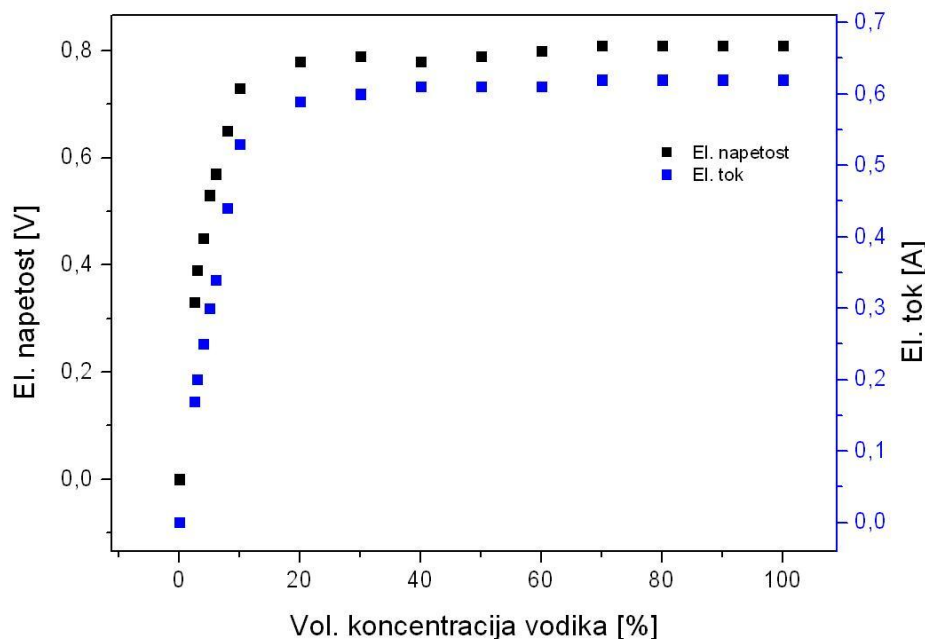
Legenda (glej legendo pri sliki 19):

- \* testne mešanice so bile predhodno toplotno obdelane pri temperaturi 80 °C
- # uporabljen je bil drug inokulum – aktivno blato
- \*\* prikazane so meritve sestave plina, ko je produkcija plina prišla v drugo eksponentno fazo

V tabeli 7 so prikazane sestave plinskih mešanic v posameznem bioreaktorju, ko je bila produkcija plina v posameznem bioreaktorju eksponentna. Opazimo lahko, da v reaktorjih, ki niso imeli uravnane pH vrednosti ali niso bili toplotno obdelani na 80 °C, ni prišlo do produkcije vodika. Opazimo lahko tudi, da je bila največja koncentracija vodika v plinski mešanici bioreaktorjev, ki so imeli uravnano pH vrednost. V večini bioreaktorjev je sestava plinskih mešanic pribl. 48 % vodika. Največja koncentracija je bila v plinski mešanici takrat, ko je bila uravnana pH vrednost na 5,00, v primeru povečevanja pH vrednosti na 5,5 se tudi zmanjša vsebnost vodika v plinski mešanici. Ugotovimo lahko tudi, da v testnih mešanicah, ki so vsebovale celulozo, ni prišlo do tvorbe vodika, kljub uravnavanju pH vrednosti.

Opazimo lahko, da je prišlo v primeru testne mešanice, ki je bila termostatirana na 45 °C in predhodno toplotno obdelana na 80 °C, do dveh eksponentnih faz. V prvi eksponentni fazi je prišlo do produkcije vodika (43,3 vol. %), v drugi eksponentni fazi pa je prišlo do nastanka metana (83,57 vol. %).

## 5.4 KARAKTERISTIKE GORIVNE CELICE



Slika 30: Napetost in tok gorivne celice v odvisnosti od volumske koncentracije vodika

Iz grafa je razvidno, da se napetost in električni tok povečujeta s povečevanjem volumske koncentracije vodika, ki ga dovajamo v celico. Pri plinu, kjer je volumska koncentracija vodika enaka 0 %, gorivna celica ne proizvaja elektrike, zato sta električna napetost ter tok nična.

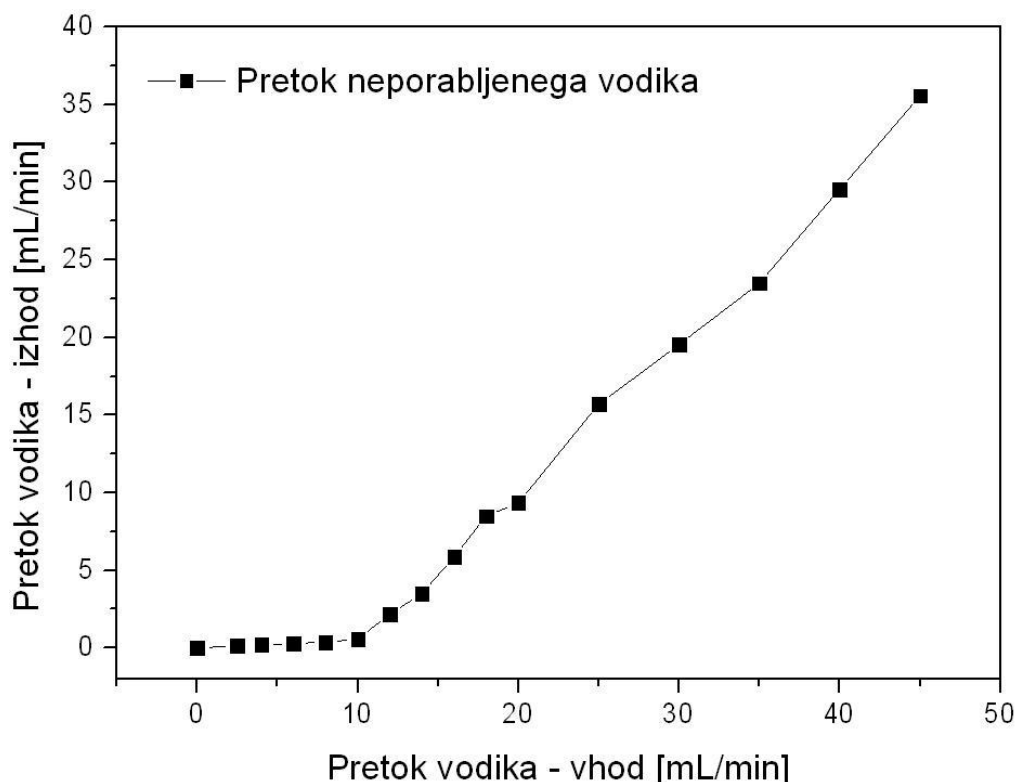
S povečevanjem koncentracije vodika do 10 volumskih odstotkov strmo raste napetost in tok, nato pa se pri koncentraciji 15-20 % naraščanje umiri in v nadaljevanju skorajda ne narašča več. V trenutku, ko se krivulja prelomi, torej ko napetost in tok nehata strmo naraščati, je električna napetost 0,73 V in električni tok 0,53 A. Takrat volumska koncentracija vodika znaša 10 %.

Razberemo lahko, da je maksimalna proizvedena napetost 0,81 V. To dosežemo pri 70 % vodika v plinu. Ta napetost se ne spremeni, tudi če povečamo koncentracijo vodika na 80, 90 ali 100 vol. odstotkov.

Iz krivulje za el. tok je razvidno, da je najvišji tok enak 0,62 A, ki ga naša gorivna celica proizvede že pri 70 vol. odstotkih vodika. In tako kot napetost se tudi pri povečevanju koncentracije vodika el. tok ne spreminja. Sklepamo, da celica pri uporabljenem pretoku plina ne more izrabiti več kot 70 % vodika v plinski mešanici..

Na podlagi maksimalne napetosti in maksimalnega toka smo preračunali moč gorivne celice in tudi upornost le-te:

$$P = 0,50 \text{ W in } R = 1,31 \Omega$$



Slika 31: Izkoristek gorivne celice

Pri seriji poskusov smo v celici dovajali različne pretoke plina, ki je bil čisti vodik (volumska koncentracija  $H_2$  je znašala 100 %). Razberemo lahko, da pretoka vodika iz celice praktično ni do pretoka 10 mL/min vhodnega plina, kar pomeni, da do te vrednosti praktično ves dovedeni plin prehaja membrano gorivne celice. Preskok, kjer se pretok iz dveh celic drastično poveča, se zgodi pri pretoku 10 mL/min vhodnega vodika. Takrat se pretok izhodnega plina poveča skoraj za štirikrat, iz 0,58 mL/min na 2,17 mL/min. Pri pretokih, večjih od 10 mL/min, pa se to povečevanje le linearno stopnjuje.

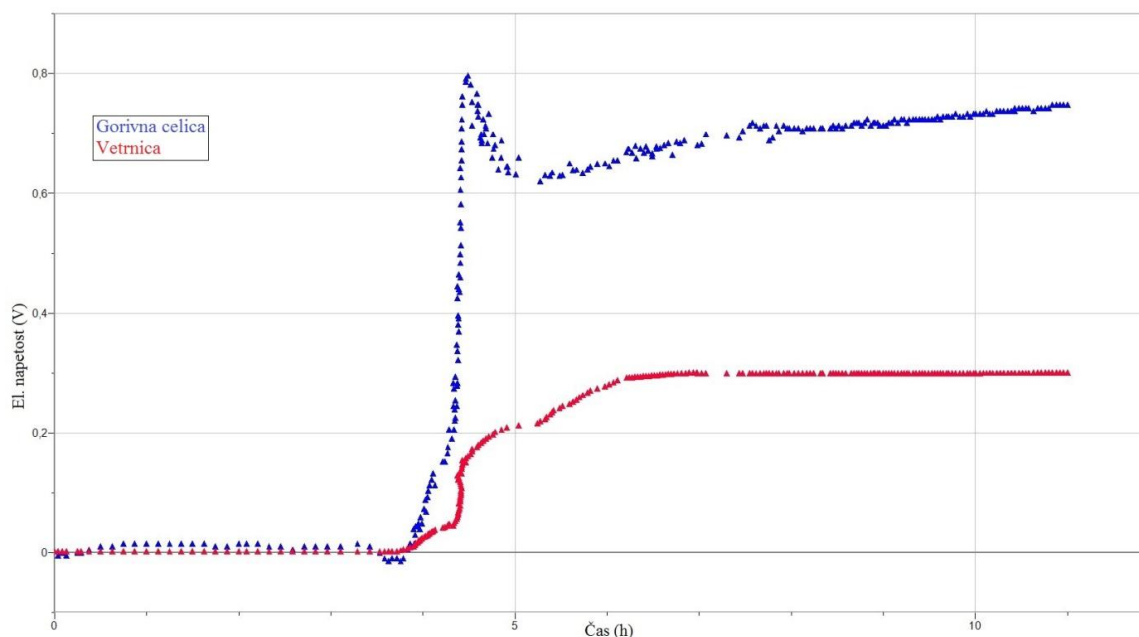
Razvidno je, da celici nikoli ne moreta porabiti čisto vsega vodika, ki ga dovedemo v celico. Že pri najmanjšem pretoku plina v celico, in sicer pri 2,5 mL/min, je pretok izhodnega plina enak 0,13 mL/min.

Izkoristek gorivne celice lahko izračunamo od trenutka, ko celica ne more več porabljati vodika, saj pri manjših vhodnih pretokih ne deluje s polno močjo, ker je pretok vodika v celico manjši, kot pa ga je zmožna porabljati gorivna celica. Tako lahko za vsako točko izračunamo izkoristek, kar naredimo tako, da med seboj odštejemo pretok vhodnega plina in pretok izhodnega plina. Razlika nam daje vrednost pretoka vodika, ki ga gorivna celica porabi oz. spremeni v električno energijo.

Največji izkoristek celice (izražen v enotah za volumski pretok) je izračunan pri pretoku 20 mL/min v celico, znaša pa 10,66 mL/min. Najmanjši pa je pri pretoku 25 mL/min, kjer je izkoristek enak 9,30 mL/min. Tako je celica v povprečju sposobna pretvoriti 10,18 mL/min vodika v električno energijo.

Izračunali smo tudi energetski izkoristek celice ( $\eta$ ), ki znaša **47,41 %**.

## 5.5 PILOTNI PREIZKUS



Slika 32: Napetosti na gorivni celici in na vetrnici med pilotnim preizkusom

Iz grafa je razvidno, da sta v začetni fazi, to je od časa 0 h pa do 3,8 h, električna napetost in tok nična in se ne spreminjata, saj takrat v gorivno celico ne vstopa vodik. To je čas, ko se bakterije v inokulumu privajajo na anaerobne pogoje in na dodan substrat.

Pri času 3,8 h pa napetost na gorivni celici začne eksponentno naraščati in do časa 4,9 h po zagonu poskusa doseže najvišjo vrednost 0,794 V. V tem času napetost na vetrnici počasi raste, nato pa se pri času 4,4 h eksponentno dvigne.

Padec napetosti na gorivni celici se zgodi takoj, ko doseže maksimalno vrednost. Najnižja napetost pri padcu znaša 0,618 V. Po tem pa se začne spet zviševati, in ko doseže 0,74 V, se umiri ter ne narašča več.

Napetost na vetrnici neha naraščati in se umiri pri času 6,2 h. Najvišja napetost na njej je 0,298 V. Ko napetost na vetrnici preseže vrednost 0,26 V, se vetrnica začne vrteti.

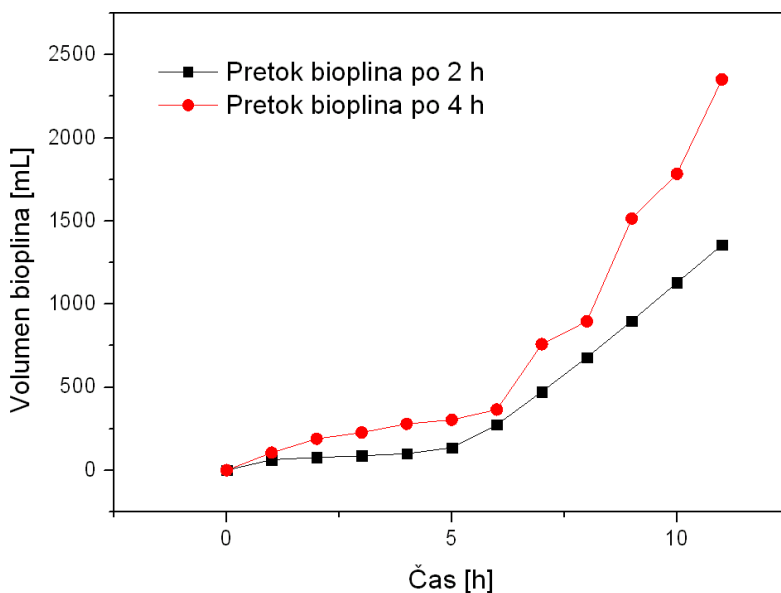
Odpadke smo pričeli dodatno dovajati v sistem pri času 4,5 h. Iz grafa je razvidno, da sta obe napetosti od takrat dalje stalni in da je razmerje med njima enako razmerju maksimalno obremenjene gorivne celice.

Tabela 10: Sestava plinske mešanice v eksponentni fazi pilotnega poskusa (v vol. %)

$N_2$	$CO_2$	$H_2S$	$H_2$
1,37	49,48	0,09	49,06

Iz tabele 10 lahko razberemo, da je plinska mešanica sestavljena pretežno iz ogljikovega dioksida in vodika. Opazimo lahko tudi, da se v majhnih koncentracijah pojavlja vodikov sulfid (0,09 vol. %) ter dušik (1,37 vol. %). Med eksponentno fazo in tudi po začetku dovajanja odpadkov se sestava plinske mešanice, merjene na izhodu iz bioreaktorja, ni več spreminjala.

Po izhodu iz enote za kemično absorpcijo smo prav tako ugotavljali sestavo plinske mešanice; ugotovili smo, da sta v plinski mešanici ostala zgolj še vodik in dušik, kar pomeni, da smo v alkalni raztopini v celoti odstranili ogljikov dioksid kot tudi vodikov sulfid.



Slika 33: Produkcija bioplina v pilotnem reaktorju v eksponentni fazi

V času eksponentne faze smo tudi merili maksimalen pretok plinske mešanice. Pretok smo izmerili v času 2 in 4 h po začetku dovoda odpadkov. Ugotovili smo, da sta pretoka zelo primerljiva. To kaže na to, da smo dosegli konstanten pretok v kontinuirnem poskusu. Povprečje pretokov, izmerjenih z eudiometrom, znaša 1,74 mL/min. Plinska analiza pa je pokazala, da je sestava plinske mešanice, ki se je zbirala v eudiometru, enaka 91,47 vol. % vodika in 8,53 % dušika.

S pomočjo znane sestave izhodne plinske mešanice smo tako izračunali pretok posameznega plina neposredno iz bioreaktorja. V časovnem obdobju med dvema in desetima urama obratovanja pilotnega bioreaktorja so bili pretoki naslednji:

- bioplin – 10,83 mL/min
- $H_2$  – 5,31 mL/min
- $N_2$  – 5,36 mL/min ter
- $H_2S$  – 0,16 mL/min



## 6 RAZPRAVA

Cilj našega raziskovalnega dela je bil preučiti možnosti izrabe organskih gospodinjskih odpadkov za proizvodnjo vodika. Želeli smo preveriti različne dejavnike, ki vplivajo na proces anaerobne razgradnje in tudi donos vodika – pH vrednost, temperaturna predobdelava inokuluma, vrsta inokuluma in temperatura inkubacije. Z dobljenimi rezultati v šaržnih pogojih smo želeli pripraviti sistem za kar največjo, kontinuirno proizvodnjo vodika s stalnim dotokom odpadkov, kar bi prineslo možnost alternativne in okolju prijazne metode za proizvodnjo vodika in s tem električne energije s kasnejšo uporabo na gorivnih celicah. Želeli smo preveriti tudi učinkovitost uporabe biološko proizvedenega vodika za uporabo na PEM gorivni celici.

Za najbolj optimalno proizvodnjo vodika iz organskih gospodinjskih odpadkov so se izkazali naslednji pogoji: delovna temperatura sistema, enaka 45 °C, ter pH vrednost inokuluma (uravnana tik pred zagonom sistema), enaka 5,50.

Za določanje bio(vodikovega) potenciala smo uporabili dva inokuluma iz čistilne naprave, kjer anaerobni digester obratuje v mezofilnih pogojih. Izmerili smo gostoto in suho snov obeh inokulumov. Rezultati so potrdili primernost uporabe enega inokuluma (gošča iz anaerobnega digestorja), saj se ujema z navedbami Demirbasa (2009) in Lina (2013), ki poročata o uporabi inokuluma z gostoto pribl 1,00 g/mL in suho snovjo pribl 2,4 g/kg. Drugi inokulum (aerobno aktivno blato iz čistilne naprave) s tega stališča ni pokazal primernosti za uporabo produkcije biovodika, saj se je blato intenzivno usedalo, za razliko od prvega, ki je bilo relativno homogeno in zgoščeno, kar pomeni, da bi morali bioreaktorje intenzivno mešati, da bi preprečili usedanje delcev, saj je imelo aktivno blato bistveno manjšo vsebnost suhe snovi od prvega. Kot substrat smo uporabili organske gospodinjske odpadke. Zanje smo izvedli elementno analizo, ki je pokazala, da je v vzorcih pribl 8 ut. % vodika, kar nakazuje na ustreznost odpadkov, saj kot navaja Demirbas (2009), se vsebnost vodika v organskih odpadkih giblje med 6 in 8 ut. %. Oba inokuluma smo uporabili za test (bio)vodikovega potenciala. Preverjali smo vplive različnih okoljskih dejavnikov na produkcijo biovodika. Eden od pogojev je bila delovna temperatura sistema, pri čemer preverili smo produkcijo pri 35 in 45 °C. Ugotovili smo, da so organizmi sposobni proizvajati vodik v obeh temperaturnih območjih, ob ustreznem uravnavanju pH vrednosti. S tem smo potrdili navedbe Ntkaikoua (2011), ki navaja, da so organizmi sposobni proizvajati vodik v temperaturnem območju med 15 in 80 °C. Rezultati so pokazali, da je produkcija biovodika večja pri delovni temperaturi 45 °C. Na sliki 24 je razvidno, da z povišanjem temperature dosežemo večjo produkcijo vodika za približno dvakrat. To se ujema tudi z navedbami Lina s sod. (2012), ki poročajo, da je donos vodika v termofilnih (45 °C) pogojih za pribl. 2,5-krat večji od donosa v mezofilnih pogojih (35 °C).

Na osnovi povedanega lahko hipotezo 1 ovržemo, saj ne drži, da sta produkcija biovodika in izkoristek pri anaerobni razgradnji največja pri mezofilnih pogojih. Do podobnih ugotovitev sta prišla tudi Chang in Lin (2004; po Show, 2011), ki navajata, da produkcija biovodika s temperaturo narašča, dokler ni dosežena temperatura 75 °C. Hou (2008) poroča o največji produkciji pri temperaturi 55 °C, pri čemer dodaja, da ni pomembnejših razlik v produkciji vodika pri testnih mešanica, ki imajo temperaturo višjo od 45 °C. Na osnovi rezultatov lahko razberemo tudi, da inokulum 2 (aerobno aktivno blato), ki se je močno usedalo, ni primerno za proizvodnjo vodika s postopkom anaerobne razgradnje. Pri nobenem bioreaktorju, ki je vseboval inokulum 2, namreč ni prišlo do produkcije vodika.

Eden izmed okoljskih dejavnikov, ki smo jih preučevali, je bila pH vrednost. Preučevali smo produkcijo biovodika pri dveh pH vrednostih, in sicer pri 5 in 5,50. Prav tako smo preučevali možen vpliv časovnega trajanja uravnavanja pH vrednosti inokuluma, pri čemer smo spremljali produkcijo bioplina v dveh bioreaktorjih – enem, ki je vseboval inokulum, ki smo mu 7 dni pred zagonom sistema uravnavali pH vrednost na 5,0 (v nadaljevanju pH 5 7 dni), in drugem, ki je vseboval inokulum, ki smo mu uravnali pH vrednost tik pred zagonom sistema (v nadaljevanju: inokulum pH 5). Preverili smo tudi vpliv toplotne predobdelave inokuluma na produkcijo vodika. Meritve so pokazale, da v bioreaktorjih, ki niso imeli uravnane pH vrednosti ali bili toplotno obdelani, ni prišlo do tvorbe vodika. Pri testnih mešanicih, ki so vsebovale vzorec, je prišlo do večje produkcije vodika v primeru, ko je bila pH vrednost 5,5. To potrjuje tudi navedbe Lina s sod. (2011) in Sunga (2010), ki poročata, da je optimalna pH vrednost za proizvodnjo vodika 5,5. Navajata tudi, da je donos vodika v primeru pH vrednosti 5,5 za 25 % večji kot v primeru pH vrednosti 5. V primerih, ko smo uporabili inokulum pH 5 7 dni in inokulum s pH vrednostjo 5, smo ugotovili, da je produkcija večja v primeru uporabe inokuluma pH 5. Opazimo lahko tudi, da je prišlo do zamika eksponentne faze in da obstajajo razlike v pretokih. Analiza s plinskim kromatografom je pokazala tudi, da je prišlo v drugem primeru (pri standardnih vzorcih) do tvorbe metana (3,20 vol. %). Zato lahko govorimo, da je prišlo v tem bioreaktorju do adaptacije metanogenih arhej na nizko pH vrednost v reakcijskem okolju in lahko ponovno opazujemo produkcijo metana. Ta trend pa ni viden pri uporabi vzorca – odpadkov. Pri nekaterih bioreaktorjih smo opravili tudi predhodno toplotno obdelavo pri temperaturi 80 °C. Tudi v teh primerih je prišlo do tvorbe biovodika. Opazimo lahko, da je bila produkcija pri standardnih najvišja ravno v primeru toplotne obdelave inokuluma. Tega pa ne moremo opazovati pri vzorcu. Pomembno pa je opozoriti na to, da lahko v primerih bioreaktorjev s toplotno obdelanim inokulumom opazimo dve eksponentni fazi, prvo po 5 urah, drugo pa po 125 urah. V prvi fazi nastaja plin vodik (do 43 vol. %), v drugi fazi pa nastaja metan (do 83 vol. %). Te meritve odpirajo novo možnost za raziskovanje v proizvodnji vodika, in sicer s stališča uporabe postaje za pridobivanje vodika kot predfazo v pridobivanju metana. V kontinuirano proizvodnji bi tako lahko sprva iz odpadkov proizvedli vodik, nato pa neporabljen substrat in nastale organske kisline dovedli v naslednji reaktor za proizvodnjo biometana; izkoristek reakcije (redukcija organske snovi) je v tem primeru zelo velika, in sicer preko 90 %.

Na osnovi povedanega lahko hipotezo 2 potrdimo, saj smo dokazali, da z znižanjem pH vrednosti dosežemo povečanje vsebnosti vodika v bioplinu. Kot najbolj obetavna se je izkazala pH vrednost 5,5, kar se ujema tudi z navedbami Sunga (2010), Lina (2012) in drugih, da je pH vrednost 5,5 optimalna vrednost za pridobivanje biovodika.

Med obratovanjem sistema za določanje vodikovega potenciala smo izvajali tudi analize plinskih mešanic na plinskem kromatografu. Opazimo lahko, da je prišlo do tvorbe vodika v vseh primerih testnih mešanic, ki so imele bodisi popravljeno pH vrednost bodisi so bile toplotno predobdelane. Izjema se je pokazala le v posodah s standardnim vzorcem – celulozo. V tem primeru ni prišlo do tvorbe vodika, tudi produkcija bioplina je bila bistveno slabša od testnih mešanic z ostalimi substrati. Kot navaja Demirbas (2009), je celuloza težje razgradljiv substrat, zato je manj primerna za proizvodnjo vodika, saj sta največji pretok in razgradnja organske snovi v proizvodnji vodika največkrat dosežena že po 5 urah. V opazovanem času smo ugotovili, da se celuloza ni razgradila v celoti. Analiza sestave pridobljenega plina je pokazala tudi vsebnost metana in odsotnost vodika, kar lahko pripišemo dolgemu času razgradnje celuloze – v tem času so se metanogeni adaptirali na kislo testno mešanico. V ostalih primerih je bilo moč opaziti tvorbo vodika, in sicer je bila v večini primerov sestava

plinske mešanice 45 vol. % vodika, v nekaterih primerih (pH vrednost 5 – takoj pri 35 °C) pa je bila vsebnost tudi čez 48 vol. %. To potrjuje tudi dejstvo, ki ga navaja Reith (2003), da je sestava bioplinske mešanice v postopku anaerobne razgradnje pribl. 50 % vodika in 50 % ogljikovega dioksida. V našem primeru je prišlo tudi do manjše tvorbe vodikovega sulfida, kar nakazuje na razgradnjo žveplovih spojin, kar navaja tudi Show (2011). V vzorcih se je pojavila tudi manjša vsebnost dušika - to lahko pripišemo delovanju denitrifikacijskih bakterij. Povprečna sestava plinskih mešanic, kjer je bila produkcija vodika pri uporabi odpadkov največja (pH 5 takoj, 35 °C), je tako znašala pribl 48,41 % vodika, 49,98 % ogljikovega dioksida, 1,48 % dušika ter ostanek (0,13 %) H<sub>2</sub>S. Pri istih okoljskih pogojih in uporabljenih standardnih vzorcih ni prišlo do tvorbe dušika, ker glukoza ne vsebuje dušikovih atomov oz. v testni mešanici ni bilo prisotnih NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionov.

Na osnovi povedanega lahko hipotezo 3 potrdimo, saj smo s plinsko kromatografijo dokazali, da so naše plinske mešanice v glavnem res sestavljene iz vodika in ogljikovega dioksida ter manjšega dela vodikovega sulfida ter dušika. Tako H<sub>2</sub>S kot tudi N<sub>2</sub> nista stalno prisotna, v nekaterih primerih jih sploh ni. Do podobnih ugotovitev sta prišla tudi Reith (2003) in Ntaikou (2011), ki poročata o sestavi plinske mešanice pribl. 60 % CO<sub>2</sub> in 40 % H<sub>2</sub>.

Ugotovili smo, da je bila povprečna redukcija organskih snovi v posodah, kjer je bila prisotna proizvodnja vodika, večja od 70 %. V nekaterih primerih je redukcija organskih snovi dosegla celo vrednost 86 %. Kot navajata Deublin in Steinhauser (2008), je povprečna redukcija organskih snovi za primer bioplina oz. biometana okoli 30 %.

Na osnovi povedanega lahko hipotezo 4 ovržemo, saj smo dokazali, da so izkoristki oz. redukcije organske snovi v primeru proizvodnje biovodika bistveno večje od primera proizvodnje biometana, in sicer za kar približno dvakrat.

Rezultate, ki smo jih dobili pri poskusih s šaržnimi reaktorji, smo želeli prenesti tudi na sistem za kontinuirno proizvodnjo vodika. Ko se je začela eksponentna produkcija plina v pilotnem bioreaktorju, smo pričeli z dovodom odpadkov v reaktor in odvodom odpadnih snovi iz reaktorja. Izmerili smo sestavo plinske mešanice, ki se skoraj popolno ujema z rezultati pri poskusih s šaržnimi reaktorji – približno 49 % vsebnost vodika, 49 % vsebnost ogljikovega dioksida ter manjše vsebnosti vodikovega sulfida in dušika. Izmerjeni pretoki po dveh in štirih urah so bili med seboj primerljivi, kar kaže na to, da je bil dosežen konstanten pretok bioplina s kontinuirnim dovajanjem odpadkov.

Na osnovi povedanega lahko hipotezo 5 potrdimo, saj dokažemo, da je moč proizvajati vodik tako v šaržnih kot tudi v kontinuirnih pogojih z ustrezno kontrolo okoljskih pogojev.

Izhod iz pilotnega reaktorja smo povezali z enoto za kemično absorpcijo ogljikovega dioksida in vodikovega sulfida. S plinskim kromatografom smo spremljali sestavo plinske mešanice takoj po izhodu iz bioreaktorja in po izhodu iz enote za kemično absorpcijo. Meritve so pokazale, da plinska zmes na izhodu iz spiralkke, napolnjene z vodno raztopino natrijevega hidroksida (12 M), ne vsebuje ogljikovega dioksida in vodikovega sulfida. Naše ugotovitve potrjujejo tudi navedbe BioProcess (2013), ki navajajo, da že 3 M raztopina natrijevega hidroksida zadostuje za učinkovito absorpcijo navedenih plinov iz bioplinskih zmesi tipične sestave.

Na podlagi povedanega lahko hipotezo 6 potrdimo, saj smo z uporabo plinske izpiralke s frito, napolnjene z NaOH, in uporabo magnetnega mešala dosegli, da smo iz plinske mešanice v

celoti odstranili ogljikov dioksid in vodikov sulfid ter tako pridobili plinsko zmes ustrezne sestave za nadaljnje napajanje gorivne celice.

Pri pilotnem poskusu z uporabo proizvedenega biovodika nismo opazili odstopanj v učinkovitosti delovanja gorivne celice, saj pri proizvodnji električne energije ni prišlo do razlik v primerjavi z uporabo tehničnega vodika visoke čistosti (99.999 vol % H<sub>2</sub>). Napetost in tok sta bila v obeh primerih precej podobna. V obeh primerih je bil na gorivnih celicah dosežen maksimalen tok in tudi maksimalna električna napetost, kar pomeni, da smo uspeli proizvesti več vodika, kot ga je bila celica sposobna porabiti. Izkoristek gorivne celice, ki smo ga izračunali z uporabo komercialnega vodika (99,9 vol. % H<sub>2</sub>), je bil podoben tistemu, kjer smo uporabljali biovodik (od 20 do 50 vol. % H<sub>2</sub>). Ugotovili smo, da volumska koncentracija vodika v plinu, ki ga dovajamo v celico, na izkoristek ne vpliva, pač pa vpliva le dejanski pretok vodika v celico. Izračunali smo izkoristek gorivne celice tako pri komercialnem vodiku kot tudi pri biovodiku. Oba izkoristka sta med seboj enaka in znašata 47,21 %. Ta podatek se tudi ujema z navedbami Stepišnika (2013), ki navaja, da so povprečni izkoristki PEM gorivne celice med 50 in 65 %. Manjši izkoristek v našem primeru lahko razložimo s tem, da smo v celico dovajali mešanico dveh plinov – vodika in dušika, kar je zmanjšalo potencial za kemisorpcijo vodika na platinastem katalizatorju.

Na podlagi povedanega lahko potrdimo tudi hipotezo 7, saj res ni prišlo do pomembnih razlik v izkoristku gorivnih celic med komercialnim vodikom in z biotehnološkim procesom pridobljeno plinsko zmesjo, t. i. biovodikom. To lahko potrdimo tudi z izračunanimi izkoristki gorivnih celic v obeh primerih. Ugotovimo lahko, da sta oba izkoristka med seboj primerljiva. To potrjuje tudi navedba Reitha (2003), ki navaja, da je biovodik primeren za neposredno uvajanje v gorivno celico.

Kot prikazuje slika 32, smo z uporabo biovodika povzročili povečanje napetosti na gorivni celici. Na začetku opazimo, da se začne napetost eksponentno dvigati. Takrat prične nastajati vodik v reaktorju, nato pa nenadoma strmo pade. V tem času se začne vrteti električna vetrnica, napetost pa je nekoliko višja, saj je bilo za zagon same vetrnice potrebno premagati silo lepenja v tečajih vetrnice, podobno kot se dogaja pri zagonu vetrnih turbin v vetrnih elektramah. Po času 5 ur se tako napetost na posamezni gorivni celici kot tudi napetost na vetrnici stabilizira. To nam nakazuje, da je dosežena maksimalna napetost na celici oz. da je dovod vodika stalen. V tem času se vetrnica vrti. Glede na to, da smo dosegli konstantno napetost, moramo opozoriti tudi na to, da je celica dosegla maksimum, torej iz nje izhaja neporabljen vodik. Opazimo lahko tudi veliko povezanost grafa proizvodnje biovodika iz kontinuirno obratujočega reaktorja z grafom napetosti. To je lahko dober pokazatelj na veljavnost poskusa, saj smo z dvema merilnima instrumentoma uspešno določili začetek eksponentne faze v bioreaktorju in s tem tudi čas za začetek dovajanja odpadkov.

Glede na povedano lahko hipotezo 8 potrdimo, saj smo z uporabo biovodika iz reaktorja za kontinuirno proizvodnjo uspešno proizvedli dovolj električne energije za napajanje porabnika – električne vetrnice. V času eksponentne faze proizvodnje vodika se napetost na gorivni celici ni spreminjala, kar pomeni, da smo z našim sistemom uspešno zagotovili stalen dotok goriva.

## 7 PREDLOGI

Zavedamo se, da bi se pri najinem raziskovanju dalo še marsikaj izboljšati ali preveriti z drugačnega stališča. Koristno bi bilo preveriti vpliv drugih okoljskih dejavnikov na proizvodnjo biovodika, npr. koncentracija mikroorganizmov, različni časi in temperature toplotne obdelave inokuluma, različni inokulumi in substrati ter različne organske obremenitve bioreaktorjev.

Pri naših poskusih smo se osredotočili na dve pH vrednosti, koristno pa bi bilo preveriti tudi morebitno povezavo med toplotno predobdelavo inokuluma s pH vrednostjo in možnostjo kombinacije obeh. V našem procesu so nastajale tudi različne organske kisline, zanimivo bi bilo pregledati, katere organske kisline nastajajo pod različnimi okoljskimi pogoji in v kakšnih koncentracijah ter preveriti možnosti izrabe organskih kislin kot tudi neporabljenega substrata v nadaljnjem procesu, npr. za proizvodnjo metana.

Prav tako bi bilo koristno podrobno preučiti mehanizem nastanka vodika pri testnih mešanica, ki so imele toplotno obdelan inokulum, ter ugotoviti, kaj nastaja v prvi fazi, ko je tvorjen vodik, ter preučiti možnosti optimizacije celotnega procesa z drugo fazo (tvorjenje metana), kar lahko skupno prinese zelo visoke izkoristek – tudi preko 90 % odstotkov redukcije organske snovi. Odpadke, ki ostanejo po zaključenem procesu, bi bilo koristno vključiti v kmetijstvo, morda kot naravno gnojilo ipd.

Pri kemični absorpciji nastaja odpad – natrijev karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oziroma natrijev hidrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ). Vredno bi bilo poiskati možnost uporabe le-teh produktov za nadaljnjo uporabo, npr. v kmetijstvu, kjer se natrijev karbonat že sedaj uporablja za uravnavanje pH vrednosti tal ali v različnih barvah ipd.

Naše meritve so bile opravljene s PEM gorivno celico, zanimivo pa bi bilo preučiti delovanje tudi ostalih gorivnih celic, predvsem z željo, da se izpusti enota za kemično absorpcijo  $\text{H}_2\text{S}$ , kar pri PEM gorivni celici ni bilo mogoče, saj je vodikov sulfid škodljiv za katalizator – platino. Gorivne celice, ki obratujejo pri višji temperaturi, dopuščajo tudi večjo fleksibilnost pri sestavi plinske mešanice in tolerantnost glede nečistoč.

Optimizirati bi bilo potrebno tudi metodo obdelave inokuluma – bodisi toplotno bodisi z uravnavanjem pH vrednosti, da bi bili stroški v celotnem procesu čim manjši. Omenjali smo, da lahko v posamezni fazi anaerobne razgradnje prične nastajati dušik zaradi denitrifikatorjev; tako bi bilo zanimivo preveriti, s kakšnimi okoljskimi pogoji lahko zmanjšamo delovanje le-teh oz. kako preprečiti večje tvorbe vodikovega sulfida, ki nastane pri razgradnji različnih žveplovih spojin.

## 8 LITERATURA

Abe, I. (2012). *Physical and chemical properties of hydrogen*. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Dostopno na: <http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/E3-13-01-01.pdf>

Babuder, M. (2009). *Obnovljivi viri energije v Sloveniji / Renewable Energy Sources in Slovenia*. Celje, Fit media.

Breakthrough technologies Institut (BTI): Fuel cells 2000 (2013). *Fuel cells*. Dostopno na: <http://www.fuelcells.org/>

Cegnar, T. (2012). Biogoriva. Ljubljana, Agencija RS za okolje – oddelek za meteorologijo. <http://www.arso.gov.si/podnebne%20spremembe/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/BIOGORIVA.pdf>

Demirbas, A. (2009). *Biohydrogen*. Berlin, Springer.

Deublein D., Steinhauser A. (2008). *Biogas from waste and renewable resources*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.

Dincer, I., Joshi A. S. (2013). *Hydrogen*. Solar Based Hydrogen Production System SpringerBriefs in Energy, 2013.

Eisentraut, A (2010). *Sustainable production of second-generation biofuels*. Paris Cedex, International Energy Agency.

Eurostat (2011). Municipal waste statistics. [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php/Municipal\\_waste\\_statistics](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Municipal_waste_statistics)

Fakulteta za strojništvo. *Delovanje in karakteristike sončnega modula, elektrolitskega reaktorja in polimerne gorivne celice*. Dostopno na: <http://www.ssfs.si/download/Energetski%20stroji/h-tec%20gorivna%20celica-vaja.pdf>

Florida solar energy center (FSEC) (2007). *Hydrogen basics*.

Fuel cell and Hydrogen Energy Association - HEA (2013). *Types of fuel cells*. Dostopno na: <http://www.fchea.org/index.php?id=44>

Hou C. T. in Shaw J. F. (2009). *Biocatalysis and Bioenergy*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

Kapdan, I. K., Kargi, F. (2006). *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzym.

Kim S. H., Kafle G.K., Sung K.I. 2013. Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. *Bioresource*

Kruse, B., Grinna, S., Buch, C. (2002). *Hydrogen*. Belgija, The Bellona Foundation. Dostopno na: [http://bellona.org/filearchive/fil\\_Hydrogen\\_6-2002.pdf](http://bellona.org/filearchive/fil_Hydrogen_6-2002.pdf)

Lin Y. H., Juan M. L. in Hsien H. J. (2011). *Effects of temperature and initial pH on biohydrogen production from food-processing wastewater using anaerobic mixed cultures*. Berlin, Springer.

Lee, K. S., Lin, P.J., Chang, J.S., (2006). *Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers*. Int. J. Hydrogen Energy 31 (4).

Lee, D. H., Lee, D.J. in Veziroglu, A. (2011). *Econometric models for biohydrogen development*. Oxford, Elsevier.

Lee, J. S., Quan, N. D., Hwang, M. J., Lee, S. D., Kim, H., Lee, H., Kim, H. S. (2005). *Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells*. Seul, Korea Institut of Science and Technology.

Lewis, R. in Evans, W. (2011). *Biohydrogen*. Palgrave Macmillan, Chemistry.

Lin, Y. H., Zheng H. X. in Juan M. L. (2012). *Biohydrogen production using waste activated sludge as a substrate fructose-processing wastewater treatment*. Process Safety and Environmental Protection.

Lu, J., Sheahan, C. in Penqcheng, F. (2011). *Metabolic engineering of algae for fourth generation biofuels production*. Energy Enviromental Science. Microb. Technol.

Muri, P. (2013). *Biometanski potencial trdnega odpadka iz ekstrakcije plodov šipka (*Rosa canina L.*) s sočasno razgradnjo dodatnega vira dušika*. Nova Gorica, Fakulteta za znanosti o okolju UNG.

Nath, K., Das, D. (2004). *Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 65.

NREL-U.S. Department of Energy (2009). *A Comparison of Hydrogen and Propane Fuel*. Združene države Amerike, U.S. Department of Energy Hydrogen.

Ntaikou, I., Antonopoulou, G. in Lyberatos, G. (2010). *Biohydrogen Production from Biomass and Wastes via Dark Fermentation: A Review*. Berlin, Springer.

Planinšek, O. (2009). *Fizikalna farmacija – vaje; določanje gostote tekočih in praškastih snovi*. Ljubljana, Fakulteta za Farmacijo.

Purewal, Justin (2010). *Hydrogen adsorption by alkali metal graphite intercalation compounds*. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology. Dostopno na: <http://thesis.library.caltech.edu/5574/>

Zupančič, A. in Šikonja, J. *Možnosti izrabe organskih gospodinjskih odpadkov za proizvodnjo vodika*. Raziskovalna naloga, Gimnazija Novo mesto in Gimnazija Črnomelj, 2014.

---

Reith, J. H., Wijffels, R.H. in H. Barten (2003). *Bio-methane & Bio-hydrogen. Status and perspectives of biological and hydrogen production*. Haag, Dutch Biological Hydrogen Foundation.

Schnürer A. in Jarvis. A (2010). *Stepwise decomposition of organic matter into biogas*. Microbial Handbook for biogas plants, Swedish Gas Center Report 207.

Show, K.Y, Lee, D.J. in Chang J.S. (2011). *Bioreactor and process design for biohydrogen production*. Oxford, Elsevier.

Smole-Đorđević, M. (2008). *Obnovljivi viri in učinkovita raba energije*. Nova Gorica, Golea.

Stepišnik, J. (2013). *Gorivne celice – energija prihodnosti*. Ljubljana, Fakulteta za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani. Dostopno na: [http://www.fmf.uni-lj.si/~stepisnik/sola/energvir/Seminarji08\\_09/Gorivne%20celice.pdf](http://www.fmf.uni-lj.si/~stepisnik/sola/energvir/Seminarji08_09/Gorivne%20celice.pdf)

Sung, S., Bazylnski D. A. in Raskin L. (2003). *Biohydrogen Production from Renewable Organic Wastes*. Iowa, Iowa State University.

Svoljšek, M (2009). *Biofuels in Slovenia*. Celje, Fit media.

Šuper, D. (2008). *Tehnologija gorivnih celic*. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko. Dostopno na: [http://www.mg.gov.si/fileadmin/mg.gov.si/pageuploads/Energetika/Porocila/Gorivne\\_celice\\_dipl.pdf](http://www.mg.gov.si/fileadmin/mg.gov.si/pageuploads/Energetika/Porocila/Gorivne_celice_dipl.pdf)

Xing, Y., Li, Z., Fan, Y. in Hou, H. (2010). *Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation*. Environ Sci Pollut Res, Springer.

Technology, 127: 326-336

Trs, T. (2011). *Biogoriva*. Maribor, Fakulteta za naravoslovje in matematiko.

U.S. Department of energy (2013a). *Solid oxide fuel cells*. Dostopno na: <http://energy.gov/fe/science-innovation/clean-coal-research/solid-oxide-fuel-cells>

U.S. Department of energy (2012). *Technical Plan – Fuel Cells*. Dostopno na: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf)

U.S. Department of energy (2008). *Metal Hydrides*. Dostopno na: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/metal\\_hydrides.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/metal_hydrides.html)

Wang, A. J., Cao, G. L. in Liu, W. Z. (2012). *Biohydrogen production from anaerobic fermentation*. Berlin, SpringerLink.

Ward, A. J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L. (2008). *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources*. Bioresource Technology, 99.



Woo, J. H. in Song Y. C. (2009). *Influence of Temperature and Duration of Heat Treatment Used for Anaerobic Seed Sludge on Biohydrogen Fermentation*. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2010 - 14(2).

## 9 PRILOGE



Slika 34: Pilotni sistem za kontinuirno proizvodnjo vodika