

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЗУБЧЕНКО ЛЮДМИЛА СЕРГІЇВНА



УДК 606:663.18; 544.6:57

**БІОТЕХНОЛОГІЧНЕ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ В БІОПАЛИВНОМУ
ЕЛЕМЕНТІ З ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ КАТОДОМ**

03.00.20 – біотехнологія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Кузьмінський Євгеній Васильович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», в.о. завідувача кафедри
екобіотехнології та біоенергетики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий
співробітник **Циганков Сергій Петрович**,
ДУ «Інститут харчової біотехнології та
геноміки НАН України», заступник директора з
наукової роботи, завідувач відділу біотехнології
поновлюваної сировини та альтернативних
палив;

доктор біологічних наук, професор,
Гвоздяк Петро Ілліч, Інститут колоїдної хімії
та хімії води ім. А.В. Думанського НАН
України, головний науковий співробітник
відділу мікробіології очищення води.

Захист відбудеться 01 березня 2019 р. о 10-30 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.28 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корпус 4, ауд. 258).

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37).

Автореферат розісланий «___» січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.28,
доктор біологічних наук, доцент



О. Ю. Галкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пошук нових джерел енергії, в рамках міжнародних та державних програм та стратегій, зосереджений на використанні відновлювальних ресурсів, що включають отримання енергії та енергоносіїв з біомаси та відходів. Водень є ідеальним джерелом енергії, оскільки має високу теплоємність і єдиним відходом його використання є вода. Проте існуючі методи отримання водню є дорогими та вимагають використання інших енергоносіїв та дорогої сировини. Тому розробка ефективних і дешевих технологій отримання водню є провідною темою досліджень багатьох наукових шкіл по всьому світу. Одним з пріоритетних напрямків є біотехнологічне отримання водню з енергетично багатих відходів та біомаси.

В Україні розробкою біотехнологічних методів отримання водню та інших енергоносіїв займаються Таширев О. Б., Голуб Н. Б., Гелетуха, С. П. Циганков та ін.. Закордонні вчені, зокрема Б. Логан, Д. Ловлі, І. Кім та інші, у зв'язку з пошуком шляхів отримання енергоносіїв та енергії дали новий поштовх дослідженням біоелектрохімічних систем та фотобіоелектрохімічних паливних елементів зокрема. Перспективною галуззю використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів є утилізація відходів, багатих органічними речовинами.

Більшість досліджень у цій галузі проводяться за використання чистих культур мікроорганізмів, виділених з природних джерел, оскільки використання змішаних культур потребує тривалої процедури виділення асоціацій мікроорганізмів екзоелектрогенів. При цьому культура, отримана в результаті цього процесу, не завжди має високу електрохімічну активність. Як основний субстрат поживного середовища найчастіше використовують один компонент, який добре споживається екзоелектрогенами, наприклад, глюкоза, ацетат натрію чи сахароза. Однак для подальшого промислового впровадження важливо дослідити роботу системи за використання складних комплексних субстратів, таких як стічна вода та рідкі органічні відходи.

Як фотоелектрохімічну складову використовують матеріали, виготовлені на основі титану діоксиду, проте з точки зору ефективності перетворення сонячної енергії та практичності використання цей матеріал має не найкращі характеристики, тому пошук матеріалів для виготовлення фоточутливої складової залишається вельми актуальним питанням, важливим для розвитку та технологічного впровадження фотобіоелектрохімічних паливних елементів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Роботу виконано за темами кафедри екобіотехнології та біоенергетики КПІ ім. Ігоря Сікорського: «Дослідження процесів біодеструкції органічних відходів різноманітного походження для захисту довкілля на станції «Академік Вернадський»» (номер державної реєстрації 0113U005685, 2013 р.) та «Фотобіоелектрохімічна конверсія відходів і біосировини з одержанням електричної енергії та енергоносіїв» (номер державної реєстрації 0113U001650, 2013 – 2014 рр.). Дисертант брала участь у виконанні робіт як виконавець.

Мета і задачі дослідження. *Метою* дослідження є визначення раціональних параметрів отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- обґрунтувати вибір фотоелектрохімічної складової для фотобіоелектрохімічного паливного елемента (ФБЕПЕ);
- удосконалити методику формування біоплівки на аноді біоелектрохімічної системи для отримання біоплівки з підвищеною здатністю до екзоелектрогенезу та специфічною трофічною здатністю по відношенню до стічної води молочної промисловості;
- розробити математичну модель процесу формування біоплівки, на основі якої визначити раціональні параметри формування біоплівки; розрахувати термодинамічні показники процесу відновлення водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за використання різних субстратів;
- дослідити ефективність процесу отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при використанні ацетату натрію, як джерела вуглецю та енергії; встановити раціональні параметри отримання водню для фотобіоелектрохімічного паливного елемента за використання стічної води молокозаводу;
- розробити технологічну схему отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за очищення стічної води молокозаводу;
- розрахувати техніко-економічні показники отримання водню за використання фотобіоелектрохімічного паливного елемента як етапу в технологічній схемі очищення стічних вод молокозаводу.

Об'єкт дослідження – процес біотехнологічного отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом.

Предмет дослідження – закономірності та раціональні параметри процесу виділення водню у фотобіоелектрохімічному паливному елементі за використання біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів.

Методи дослідження. Для виконання експериментальної частини роботи використовували – вольтамперометрію – для визначення сили струму та напруги у електричному колі фотобіоелектрохімічної системи, потенціометрію – для визначення рН середовища, волюмометрію – для визначення кількості отриманого водню. Значення ХСК досліджуваних розчинів визначали за стандартним біхроматним методом за використання титриметрії. Газову хроматографію використовували для визначення наявності та вмісту водню в отриманому газі. Для визначення морфологічних характеристик біоплівки використовували оптичну мікроскопію. Обробка отриманих даних здійснювалася за використання програмних засобів MS Excel та Mathcad.

Наукова новизна отриманих результатів. Основні положення дисертаційних досліджень, які визначають наукову новизну отриманих результатів:

уперше:

– теоретично обґрунтованою та експериментально доведено можливість використання фотокатода, виготовленого з кристалічного кремнію, як фотоелектрохімічної складової для біопаливного елемента;

– обґрунтовано і експериментально апробовано методику формування біоплівки асоціації екзоелектрогенних мікроорганізмів з селективною трофічною активністю, яка включає використання фотоелектрохімічного елемента як джерела додаткової енергії під час формування біоплівки, додавання сульфат-іонів та ацетат-іонів як факторів селекції і базується на почергових повних та часткових замінах поживного середовища;

– розроблено математичну модель процесу формування біоплівки в фотобіоелектрохімічному паливному елементі з врахуванням фотоелектрохімічної складової, яка дозволяє спрогнозувати робочі параметри системи, приріст біомаси, силу струму, кількість субстрату в середовищі;

– на основі термодинамічних розрахунків параметрів процесів, що відбуваються у фотобіоелектрохімічному паливному елементі, встановлено, що мінімальне теоретичне значення напруги у колі фотобіоелектрохімічного паливного елемента, необхідне для отримання водню за використання молочної кислоти для різних шляхів окиснення сполук сульфуру на аноді, становить 0,35В.

дістало подальший розвиток:

– розробка методів формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів з високою електрохімічною активністю;

– використання біоелектрохімічних та фотобіоелектрохімічних паливних елементів для утилізації рідких органічних відходів та стічних вод.

Практичне значення отриманих результатів.

На основі теоретичних та експериментальних досліджень отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі встановлено раціональні параметри процесу, при яких доцільно використовувати фотобіоелектрохімічні паливні елементи як етап очищення стічних вод. Визначено місце фотобіоелектрохімічного паливного елемента в технологічній схемі очищення стічних вод молокозаводу. Розроблено технологічну схему одержання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при очищенні стічної води молокозаводу.

Результати дисертаційного дослідження використані у проекті реконструкції каналізаційних очисних споруд м. Дубно (акт впровадження від 27.03.2017 р.).

Результати роботи впроваджено в навчальний процес підготовки фахівців напряму «Біотехнологія» зі спеціалізації «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» (акт впровадження від 29.06.2017 р.) та використані в навчально-методичному забезпеченні дисциплін «Біоенергетика», «Біоелектрохімічні основи біоенергетики», «Біологічні та хімічні сенсорні системи» при розробці лабораторних та практичних робіт для підготовки студентів за спеціалізацією «Екологічна біотехнологія та біоенергетика».

Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі. Всі практичні результати та теоретичні напрацювання, відображені в дисертаційній роботі, отримані здобувачем особисто. Здобувачем проведено аналіз літературних джерел та визначено завдання досліджень. Удосконалено лабораторні установки. Розроблено методику формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів. Дисертантом проведено дослідження продукування водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за використання ацетату натрію та модельної стічної води молокозаводу. Обґрунтовано та експериментально доведено можливість використання кремнієвого фотоелемента як фотоелектрохімічної складової для фотобіоелектрохімічного паливного елемента. Розроблено технологічну та апаратурну схеми виробництва водню за використання стічної води молокозаводу. Дослідження процесу формування біоплівки на аноді біоелектрохімічних систем проводили спільно з доцентом кафедри Щурською К.О. Визначення перспективних напрямків дослідження, формулювання висновків та задач дослідження проводили разом з керівником. Дисертаційна робота виконана на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.х.н., проф. Кузьмінського Є. В. Робота є результатом самостійних досліджень Зубченко Л.С.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень були представлені на наступних конференціях:

VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI століття» (Київ 5 квітня 2012 р.); VII Всеукраїнська науково-практична конференція, присвячена 115 річниці заснування КПІ «Біотехнологія XXI століття» (Київ 24 квітня 2013 р.); II Международная научная Интернет-конференция: Биотехнология. Взгляд в будущее. (Россия, Казань, 26 – 27 марта 2013 г.); Международная научная конференция Молодые исследователи – регионам, (Россия, Вологда, 2013); Международный экологический форум молодежи стран СНГ «Учимся друг у друга». (Азербайджан, Баку, 17-18 дек., 2013); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2015» (Россия, Москва, 2015); Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р.); Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (м. Київ, 26-27 жовтня 2017 р.); Міжнародна науково-практична конференція Актуальні питання розвитку біології та екології (м. Вінниця, Україна, 3-7 жовтня 2016 р.); XVI Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 25-26 травня 2017 р.); XVI Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 24-25 травня 2018 р.); II Студентський сателітний регіональний симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (м. Київ, Україна, 18-19

травня 2017р.) (2nd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry»).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, у тому числі 5 у наукових фахових журналах, три з яких входять до міжнародних наукометричних баз, 3 – в інших наукових виданнях та 11 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Дисертаційна робота викладена на 204 сторінках та містить 17 таблиць, 30 ілюстрацій, 7 додатків, 149 найменувань літературних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, відображено мету та завдання дисертаційного дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, зазначено зв'язок роботи з науковими темами кафедри.

У **першому розділі** «Аналіз біотехнологічних методів отримання водню» розглянуто біотехнологічні методи одержання водню та визначено місце та переваги фотобіоелектрохімічних паливних елементів серед цих методів. Зроблено критичний огляд існуючих досліджень в галузі фотобіоелектрохімічних паливних елементів та визначено основні проблеми, що стримують широкомасштабне впровадження технології отримання водню в фотобіоелектрохімічних системах, зокрема – необхідність розробки технологічно простих та відносно швидких методів виділення асоціації мікроорганізмів-екзоелектрогенів з високою електрохімічною активністю, пошук матеріалів для виготовлення фотоелектрохімічної складової (фотокатода), вибір раціональної схеми підключення фотокатода в фотобіоелектрохімічному паливному елементі, необхідність розробки технологічного підґрунтя для застосування фотобіоелектрохімічних паливних елементів в технологіях переробки органічних відходів, зокрема очищенні стічної води.

У **другому розділі** «Експериментальні методи дослідження, характеристика біологічного об'єкту, експериментальні установки» описані методи дослідження, конструкції біореакторів та методики, які використовували для дослідження процесів формування анодної біоплівки асоціації мікроорганізмів екзоелектрогенів та отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі. Приведені залежності, що використовували для обробки отриманих результатів.

Формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів проводили в двокамерному фотобіоелектрохімічному паливному елементі з агарово-сольовим містком. Анодна камера для підтримання анаеробних умов обладнана герметичною кришкою з газовідвідними трубками з полівінілхлориду, приєднаними за допомогою пластикових гермовводів з гумовими

ущільнюючими прокладками. Для влаштування агарово-сольового містка у бокові стінки камер реактора з'єднані трубкою, закріпленою за допомогою герметиків.

Для приготування анодного та катодного розчинів як основу використовували фосфатний буферний розчин, який складається з наступних компонентів: г/дм³: NaH₂PO₄ – 2,13, Na₂HPO₄ – 4,58, NH₄Cl – 0,31, KCl – 0,13.

В анодну камеру також додавали розчини вітамінів та мінеральних компонентів.

Запропонований процес формування біоплівки шляхом почергової повної та часткової зміни анодного розчину відрізняється від звичайного тим, що повну заміну анодного розчину проводять не щоразу при вичерпанні джерела поживних речовин, а почергово з частковою заміною. Часткова заміна передбачає зміну половини аноліту на свіжий.

На початку процесу формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів анод, виготовлений з вуглецевої тканини, поміщали в анодну камеру, яку заповнювали фосфатним буферним розчином з додаванням субстрату, розчинів вітамінів та мінеральних компонентів. Як субстрат на стадії формування біоплівки використовували ацетат натрію, а також в анодну камеру додавали активний мул, відібраний з вторинного відстійника очисних споруд пивоварного заводу компанії «Calrsberg», як джерело екзоелектрогенів. Як катод використовували електрод з вуглецевої тканини з геометричною площею поверхні 68 см². Відстань між електродами становила 30 мм.

В процесі формування біоплівки фіксували значення напруги, що генерував біоелектрохімічний паливний елемент та сили струму. Різке падіння напруги свідчило про виснаження джерела поживних речовин, а отже і про необхідність заміни аноліту.

Важливим фактором, який впливає на якість біоплівки є відсутність метаногенних мікроорганізмів. Використання ацетату натрію, як основного субстрату в процесі формування біоплівки, часто спричиняє надмірний розвиток метаногенних мікроорганізмів, для яких ацетат також є основним джерелом вуглецю і енергії. Оскільки метаногени є строго анаеробними мікроорганізмами, то щоразу при заміні анодного розчину проводили експонування анода на повітрі (2 ÷ 5хв), що слугувало додатковим фактором, який пригнічував контамінацію біоплівки метаногенними мікроорганізмами.

Температуру під час процесу формування біоплівки підтримували на рівні 25±2 °С, рН – 7±0,5. Під час формування біоплівки до реактора приєднували кремнієвий фотоелектрохімічний паливний елемент. Наявність напруги (0,25 ÷ 0,3В) у електричному колі біоелектрохімічної системи сприяє іммобілізації мікроорганізмів, які мають екзоелектрогенну здатність, і частково знижує активність інших мікроорганізмів, оскільки чинить на них подразнюючу дію. В процесі досліджень використано 5 різних біоплівок, сформованих за вищезазначеною методикою, особливості формування та призначення яких приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Умови формування використаних у роботі біоплівок

№	Основне джерело вуглецю та енергії	Додаткові компоненти ПС	Тип анода	Призначення
БП1	ацетат натрію	–	прямокутний електрод з вуглецевої тканини	вибір оптимальної методики формування біоплівки зі специфічною трофічною здатністю; апробація математичної моделі
БП2		–	електрод типу йоржа з вуглецевого волокна	визначення ефективності отримання водню за використання ацетату натрію
БП3	модельна стічна вода	ацетат натрію	прямокутний електрод з вуглецевої тканини	вибір оптимальної методики формування біоплівки зі специфічною трофічною здатністю
БП4		ацетат натрію, SO_4^{2-}		
БП5			електрод типу йоржа з вуглецевого волокна	дослідження параметрів процесу отримання водню при використанні стічної води молокозаводу

Стічна вода підприємств молочної промисловості має вельми специфічний склад. Наявність великої кількості молочної кислоти, що є одним з основних продуктів метаболізму молочнокислих бактерії та речовин білкового походження створює труднощі в її переробці та очищенні.

Виходячи з аналізу літературних джерел встановлено, що існують екзоелектрогени, які здатні споживати молочну кислоту, проте більшість з цих мікроорганізмів потребує присутності сполук сірки в середовищі, як кінцевого акцептора електронів.

Тому було модернізовано методику формування біоплівки для отримання біоплівки зі специфічними трофічними властивостями. На основі результатів досліджень обрано найефективнішу методику формування, яку використовували для дослідження параметрів процесу отримання водню зі стічної води молочної промисловості.

Дослідження процесу виділення водню проводили в двокамерному фотобіоелектрохімічному паливному елементі з протонопровідною мембраною Nafion з площею 50 см². Як катод використовували вуглецеву повсть розміром 5×5 см з іммобілізованими наночастинками платини, як анод використовували електрод типу йоржа з вуглецевого волокна, закріпленого на титановому дроті з попередньо іммобілізованою біоплівкою (рисунок1).

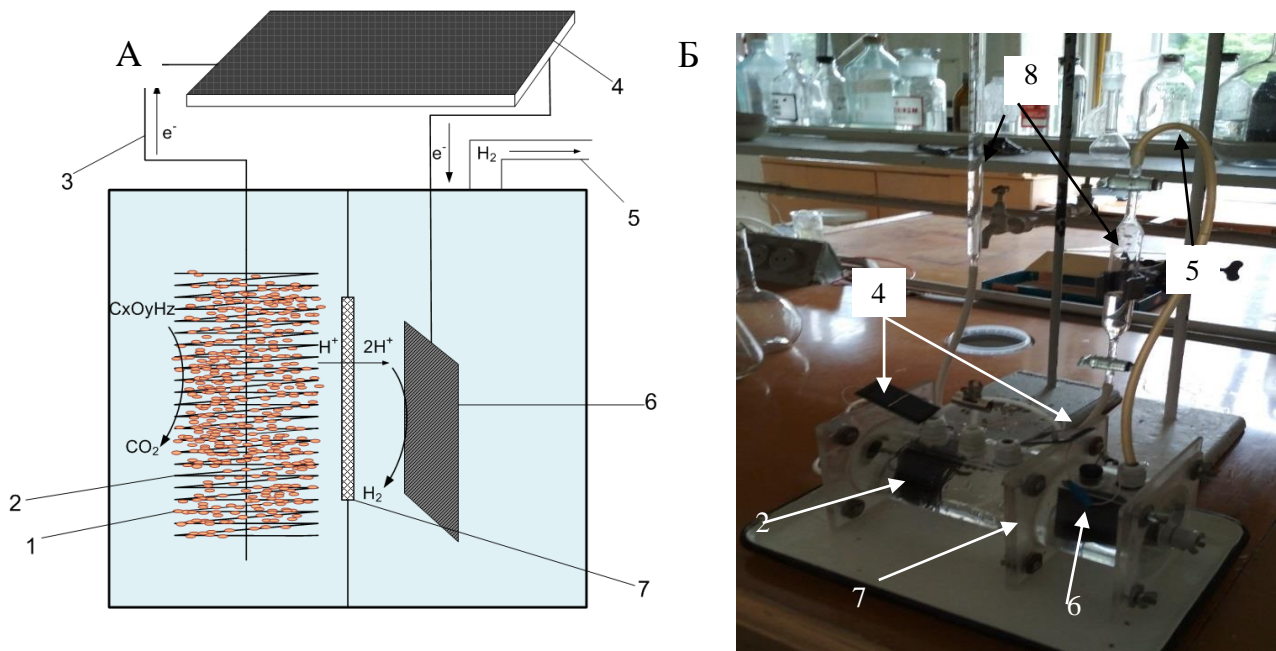


Рисунок 1 – Схема (А) та фото (Б) фотобіоелектрохімічного паливного елемента для дослідження процесу виділення водню 1 – мікроорганізми у вигляді біоплівки; 2 – анод; 3 – з'єднувальний провідник; 4 – фотоелемент; 5 – відвід водню; 6 – катод; 7 – протонопровідна мембрана; 8 – система збору і фіксування кількості водню.

Як фотоелектрохімічну складову використовували кремнієвий фотоелемент. Мінімальна робоча напруга фотоелемента під час дослідження процесу отримання водню становила 0,4 В.

Для фіксації об'єму виділеного водню катодну камеру під'єднували до системи збору газу, яка складалася з газової пробірки, (для накопичення водню) та мірної бюретки (для фіксації об'єму виділеного водню). Для дослідження процесу виділення водню використовували біоплівку БП2 (для ацетату натрію) і БП5 (для модельної стічної води молокозаводу).

На основі аналізу структури енергетичних рівнів найпоширеніших напівпровідникових матеріалів та процесів перенесення електронів, що відбуваються у фотобіоелектрохімічних паливних елементах, визначено, що фотокатоли з кристалічного кремнію є найоптимальнішими для використання.

Враховуючи заплановані умови використання фотобіоелектрохімічного паливного елемента – етап в технології очищення стічних вод молокозаводу, обрано чотирьохелектродну схему монтажу паливного елемента.

У **третьому розділі** «Теоретичні основи функціонування біопаливних елементів» запропоновано математичну залежність, яка описує процес формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на аноді фотобіоелектрохімічного паливного елемента.

Для досліджуваної асоціації мікроорганізмів розраховано значення константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату, які дорівнюють 152,9 мг ХСК/дм³ та 0,26 мг ХСК/(мгХ·год) відповідно.

На основі визначених значень константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату розроблено математичну модель, яка базується на відомих математичних залежностях, зокрема на кінетичному рівнянні Моно та рівнянні швидкості споживання субстрату для екзоелектрогенних та метаногенних мікроорганізмів.

Введено новий коефіцієнт в рівняння кінетики росту метаногенних мікроорганізмів, який враховує інгібування росту метаногенних мікроорганізмів, що виникає через наявність електричного струму в системі.

За допомогою моделювання процесу формування біоплівки екзоелектрогенів на аноді фотобіоелектрохімічної системи показано можливість отримання біоплівки, для якої питома густина струму досягає значення більш ніж в 10 разів вищого в порівнянні з класичною методикою при однаковій тривалості процесу формування біоплівки.

Модель включає розрахунок маси біомаси електрохімічно активних та неактивних мікроорганізмів (в даному випадку метаногенних) та визначення густини струму, що генерують екзоелектрогени в системі, які є основними показниками, які визначаються при експериментальному дослідженні біоелектрохімічних систем.

Запропонована модель ілюструє можливість цілеспрямованого керування системою та процесом формування біоплівки електрохімічно активних мікроорганізмів для забезпечення утворення біоплівки з необхідними наперед завданими властивостями, зокрема:

- використання математичного моделювання дає змогу встановити оптимальні співвідношення кількості активного мулу та концентрації поживного субстрату, які необхідно внести в систему, для активного розвитку в біоплівці саме електрохімічно активних мікроорганізмів;
- визначити момент для внесення нових порцій субстрату та активного мулу;
- визначити концентрацію субстрату, за якої ефективність зниження показника ХСК та продуктивність за струмом буде максимальною;
- попередити втрату потужності системи, за рахунок зниження концентрації субстрату;
- визначити робочі параметри системи, зокрема максимальну теоретичну потужність, силу струму, та межу зниження показника ХСК;
- оцінити втрати в системі.

Наведено результати термодинамічних розрахунків процесів, що відбуваються в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при споживанні екзоелектрогенами ацетату натрію та лактози.

Зокрема оцінено можливість отримання водню в біоелектрохімічній системі за використання ацетату натрію та лактату (для сульфатредуючих мікроорганізмів, які використовують сполуки сульфуру як кінцеві акцептори електронів). Розрахунки свідчать, що є теоретична можливість отримання водню при окисненні гідросульфідіду на аноді (при окисненні гідросульфідіду до тіосульфату), проте в реальній системі через втрати можливість отримання

водню практично відсутня. Технологічні удосконалення системи, спрямовані на зниження та усунення втрат, дозволять вплинути на ефективність процесів генерування струму та підвищити загальну продуктивність системи. Мінімальне теоретичне значення додаткової напруги від фотоелектрохімічного елемента, необхідної для відновлення водню на катоді при окисненні сполук сірки, становить $0,077 \div 0,35$ В.

У **четвертому розділі** «Дослідження процесу біотехнологічного отримання водню в фотобіоелектрохімічних паливних елементах» приведені результати експериментальних досліджень формування біоплівки мікроорганізмів екзоелектрогенів та процесу отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі.

Показано, що використання методики почергових повних та часткових замін поживного середовища дозволяє отримати біоплівку, яка генерує більшу густину потужності, ніж традиційна методика. Максимальна густина потужності для традиційної і запропонованої методики становить $1 \pm 0,5$ мА/м² і $12,5 \pm 0,6$ мА/м² відповідно.

На основі моделювання процесу формування біоплівки екзоелектрогенів встановлено, що важливе значення має кількість внесеного посівного матеріалу, оскільки лише незначна частка екзоелектрогенів, наявних в активному мулі здатні розвиватися у вигляді біоплівки. Орієнтування на зниження сили струму у колі фотобіоелектрохімічного паливного елемента призводить до того, що на момент заміни поживного середовища певна частина мікроорганізмів біоплівки переходить в фазу відмирання, тому важливо вчасно проводити заміни (спираючись на результати моделювання). Для біоплівки, сформованої з урахуванням цих факторів, характерна висока електрохімічна активність.

На рисунку 2 наведено залежність густини струму від тривалості культивування для процесу формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічного паливного елемента з урахуванням рекомендацій, що ґрунтуються на моделюванні процесу.

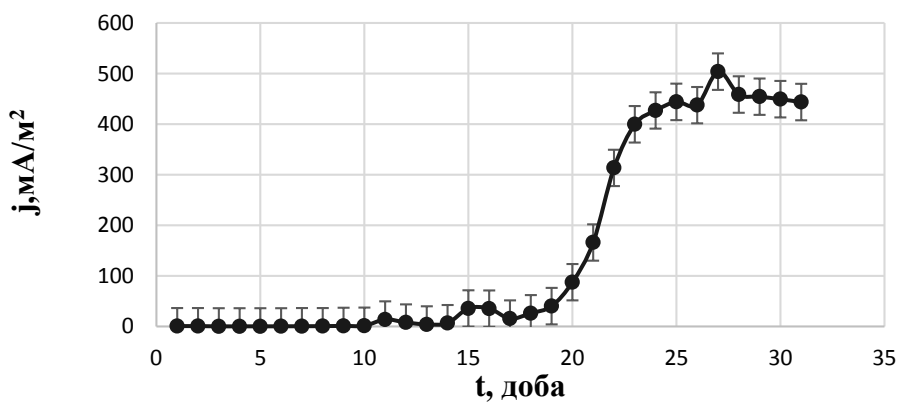


Рисунок 2 – Експериментальна залежність питомої густини струму від тривалості культивування під час формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів з використанням результатів моделювання, ($p < 0,05$)

Отримана таким методом біоплівка має високу електрохімічну активність. Максимальна питома густина струму, яку генерують мікроорганізми-екзоелектрогени досягає 449 ± 5 мА/м². Вихід на плато досягається на 23-25 добу культивування.

Мікроскопіювання зразка біоплівки (зіскоб з анода), забарвленого за Грамом, показує наявність біоплівки, яка сформована на волокнах анода. В досліджуваній біоплівці наявна велика кількість грамнегативних паличок і лише поодинокі грампозитивні клітини.

Для підтвердження стабільності роботи системи проводили дослідження процесу отримання водню за використання ацетату натрію. Робочі параметри системи оцінювали для наступних концентрацій ацетату натрію мМ: 5; 7,5; 10. Відразу після додавання ацетату натрію в анодну камеру спостерігалось слабке збільшення напруги. Через кілька годин після запуску мікробного паливного елемента, коли значення напруги стабілізувалось, до нього підключили фотоелектрохімічний елемент. Мінімальна робоча напруга фотоелемента становила 0,4 В. Генерування водню у фотобіоелектрохімічному паливному елементі спостерігалось вже на першу добу для всіх концентрацій ацетату натрію. На діаграмі (рисунок 3) приведено основні показники ефективності роботи системи для досліджуваних концентрацій субстрату.

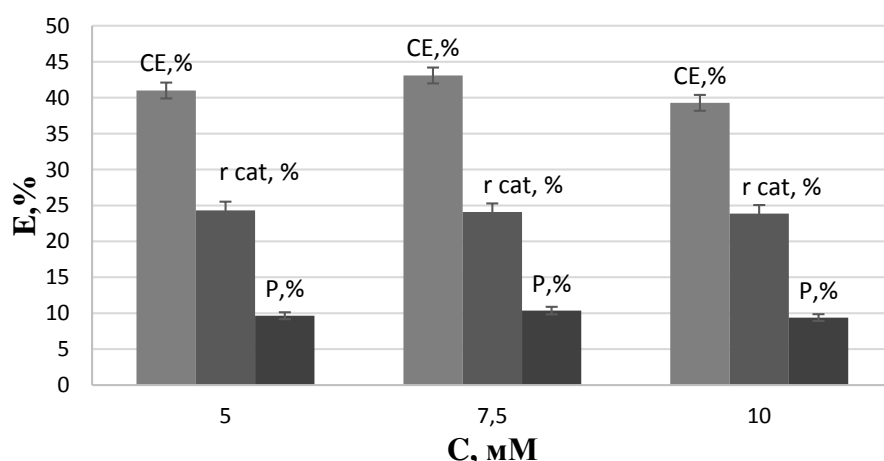


Рисунок 3 – Показники ефективності генерування водню для фотобіоелектрохімічного паливного елемента за різних концентрацій ацетату натрію: CE – кулонівська ефективність, %; r_{cat} – ефективність катодної рекомбінації водню, %; P – загальна ефективність, %, ($p < 0,05$)

Аналіз експериментальних даних показує, що кулонівська ефективність для досліджуваних концентрацій варіює на рівні $40 \div 45$ %, і найвищий показник кулонівської ефективності отримали для концентрації ацетату натрію 7,5 мМ. Вихід водню по відношенню до зменшення показника ХСК був нестабільний протягом часу тривалості експерименту і зменшувався зі зменшенням значення ХСК (рисунок 4).

В середньому вихід водню при зниженні показника ХСК на 1 г становить 0,01 г. Максимальні значення виходу водню спостерігалися в перші кілька днів

експерименту. Максимальний вихід водню становив 0,015 гН₂/г ХСК для концентрації ацетату натрію 10 мМ.

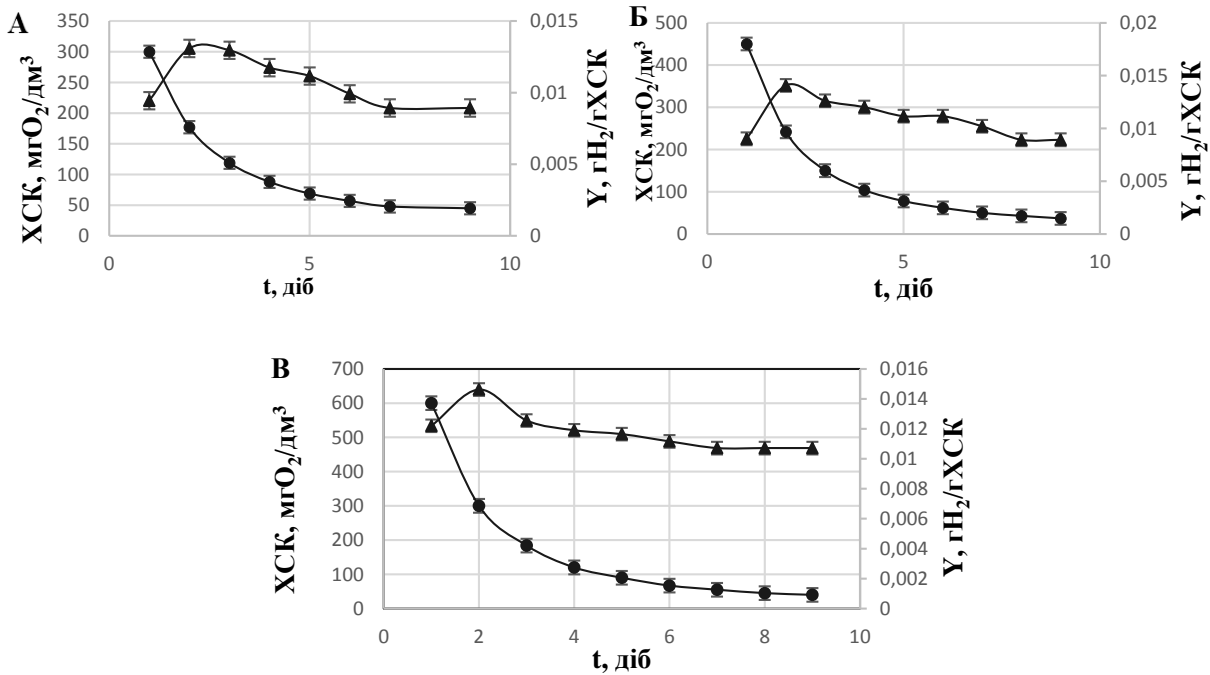


Рисунок 4 – Залежність ефективності зниження показника ХСК (—●—) та виходу водню Y г Н₂ на 1 г ХСК (—▲—) від тривалості культивування для фотобіоелектрохімічного паливного елемента з ацетатом натрію як єдиним джерелом енергії А – 5мМ, Б – 7,5 мМ, В – 10 мМ, ($p < 0,05$)

Для дослідження процесу отримання водню за використання стічної води молокозаводу спочатку визначали найбільш ефективну методику формування біоплівки не лише з високою електрохімічною активністю, але і зі специфічною трофічною здатністю. Для цього було сформовано 3 різних біоплівки, умови формування яких відрізнялися джерелами енергії та вуглецю БП1, БП3, БП4. Так, БП1 сформовано відповідно до вищеописаної методики, при цьому єдиним джерелом вуглецю та енергії був ацетат натрію. Для БП3 використовували модельну стічну воду молокозаводу з додаванням ацетату натрію. Для БП4 – модельну стічну воду молокозаводу з додаванням ацетату натрію та сульфат-іонів, як додаткового селективного фактору. Активність біоплівки тестували в фотобіоелектрохімічному паливному елементі з модельною стічною водою молокозаводу з ХСК 1200 мгО₂/дм³. Визначали залежність ефективності зниження ХСК від тривалості культивування та вихід водню, по відношенню до видаленого ХСК. Ефективність зниження ХСК була високою для всіх трьох зразків біоплівок.

На основі значень зниження показника ХСК та виділеного водню побудовано графіки залежності виходу водню по відношенню до зниження показника ХСК в залежності від тривалості культивування (рисунок 5). Проте, найбільший вихід водню (на 20 % більший вихід в порівнянні з іншими методиками) отримали в фотобіоелектрохімічній системі з біоплівкою,

сформованою за використання ацетату натрію, молочної сироватки і додаванні сульфат-іонів – $0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$ гН₂/гХСК.

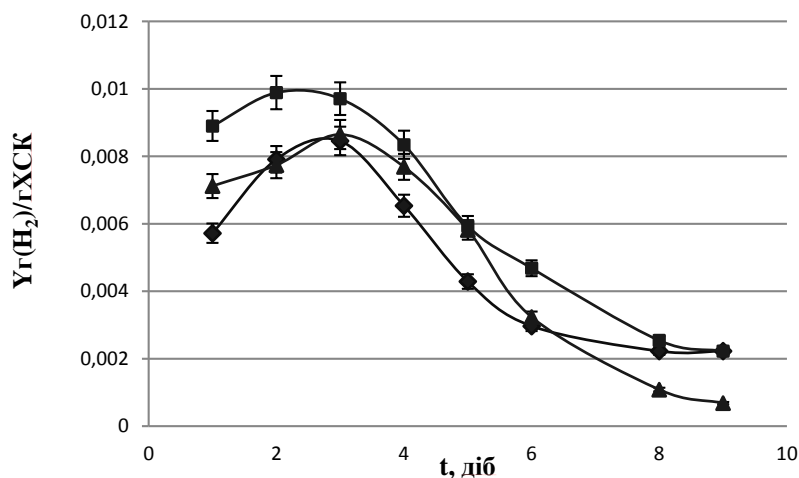


Рисунок 5 – Залежність виходу водню Y на 1 г ХСК від тривалості культивування для фотобіоелектрохімічного паливного елемента з біоплівкою, сформованою при використанні різних джерел живлення: ■ – ацетат натрію, молочна сироватка, сульфат-іони (БП4); ◆ – ацетат натрію (БП1); ▲ – ацетат натрію, молочна сироватка (БП3), ($p < 0,05$)

Для біоплівок, сформованих без додавання сульфат-іонів, зниження показника ХСК було на високому рівні, проте вихід водню був меншим. Це свідчить, що велика кількість мікроорганізмів, присутніх у досліджуваній біоплівці, не має електрохімічної активності.

У фотобіоелектрохімічному паливному елементі з біоплівкою, сформованою без додавання сульфат-іонів, вихід водню був значно нижчий, за приблизно однакової швидкості зниження показника ХСК.

Вихід водню по відношенню до зниження показника ХСК не є сталою величиною і змінюється в залежності від тривалості культивування, а точніше від залишкової концентрації органічних речовин. Так само ефективність зниження показника ХСК змінюється в залежності від тривалості культивування. Для даного фотобіоелектрохімічного паливного елемента вихід водню залежить від показника ХСК, а отже фактично від концентрації органічних речовин. При чому вихід водню, так само як і швидкість зниження ХСК, значно вищі за високих концентрацій органічних речовин (рисунок 6).

Висока продуктивність виділення водню в системі можлива при використанні на етапі зниження показника ХСК до 1000-900 мгО₂/дм³.

За методикою формування БП4 на аноді типу йоржа було сформовано біоплівку (БП5), яку використовували для дослідження процесу отримання водню за використання стічної води молокозаводу та можливості використання фотобіоелектрохімічного паливного елемента, як однієї зі стадій очищення стічних вод молочної промисловості.

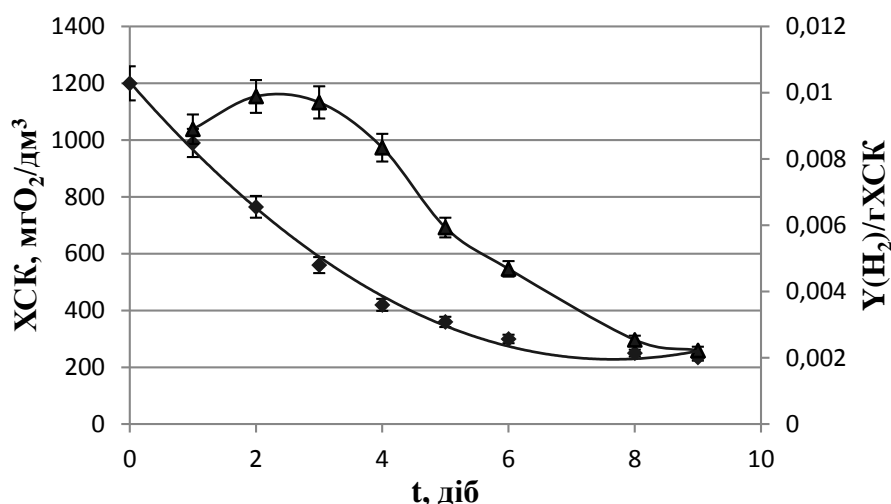


Рисунок 6 – Залежність виходу водню Y г на 1 г ХСК (\blacklozenge) та ефективності зниження показника ХСК (\blacktriangle) від тривалості культивування для БП4, ($p < 0,05$)

Для визначення верхньої межі значення ХСК стічної води молокозаводу, яку доцільно використовувати для отримання водню в ФБЕХС, визначали вихід водню по відношенню до зниження показника ХСК для модельної стічної води з ХСК, мгО₂/дм³: 1200, 2000, 3000. Результати, представлені на рисунку 7 свідчать, що при всіх досліджуваних початкових значеннях ХСК відбувалося ефективне зниження рівня ХСК при функціонуванні фотобіоелектрохімічного паливного елемента.

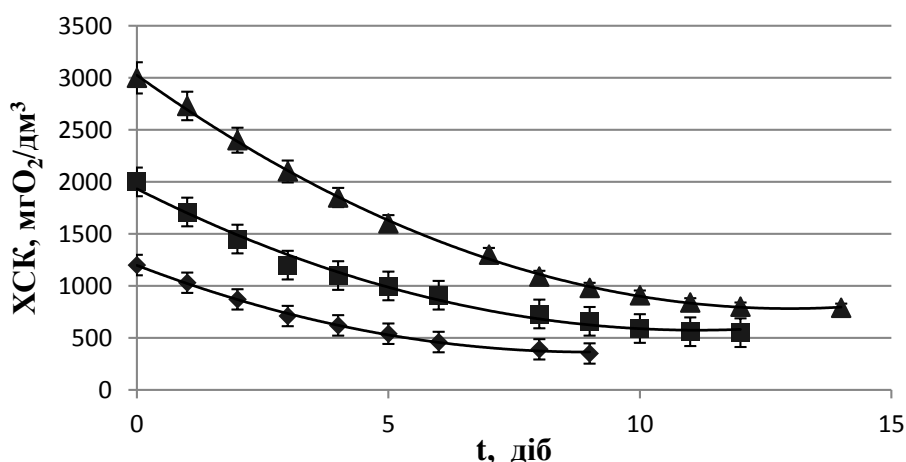


Рисунок 7 – Залежність показника ХСК модельної стічної води молокозаводу від тривалості перебування у фотобіоелектрохімічному паливному елементі, ($p < 0,05$)

Для більш концентрованої стічної води задля досягнення ефективного видалення органічних речовин тривалість перебування в реакторі необхідно збільшити. Загальна ефективність зниження показника ХСК та максимальний вихід водню по відношенню до ХСК наведені в таблиці 2.

Значно нижчий максимальний вихід водню спостерігали для показника ХСК=3000 мгО₂/дм³. При високому значенні ХСК його зниження, що не

супроводжується підвищенням виходу водню, свідчить про надмірний розвиток мікроорганізмів, які не мають електрохімічної активності.

Таблиця 2 – Ефективність виділення водню при очищенні модельної стічної води молокозаводу ($p < 0,05$)

Початкове значення ХСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	Вихід H_2 , $\text{гH}_2/\text{гХСК}$		Вихід H_2 , $\text{дм}^3/(\text{дм}^3 \cdot \text{доба})$	
	максимальний	середній	максимальний	середній
1200	$0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	$0,007 \pm 4,2 \cdot 10^{-4}$	$0,026 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
2000	$0,01 \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$	$0,008 \pm 3,1 \cdot 10^{-4}$	$0,033 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \pm 7,3 \cdot 10^{-4}$
3000	$0,0045 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,004 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,017 \pm 4,6 \cdot 10^{-4}$	$0,010 \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$

Найвищий вихід водню спостерігався у перші кілька діб культивування – на $1 \div 2$ добу для ХСК – $1200 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ і на $2 \div 4$ добу для ХСК – $2000 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$.

На основі отриманих експериментальних даних встановлено доцільність використання ФБЕХС для очищення стічної води молокозаводу. Рационально використовувати ФБЕХС у складі комплексної технології очищення на етапі зниження значення показника ХСК з $2000 \div 1500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $1000 \div 900 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, з подальшим очищенням в інших спорудах біологічного очищення, оскільки в такому діапазоні вихід виділення водню по відношенню до зниження значення ХСК буде найбільшим.

На основі даних експериментальних досліджень розроблено технологічну схему отримання водню при очищенні стічної води молокозаводу (рисунком 8), відповідно до якої забруднена стічна вода підлягає попередньому механічному очищенню, після якого стічна вода характеризується показниками, які дозволяють направляти її в фотобіоелектрохімічний паливний елемент для отримання водню. Отриманий газ підлягає очищенню від домішок вуглекислого газу в абсорбері. Для запропонованої технології розрахунковий добовий вихід водню становить $25,2 \text{ м}^3$.

У **п'ятому розділі** «Розрахунок економічної ефективності отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі» наведені розрахунки, що підтверджують економічну доцільність використання запропонованої технологічної схеми отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при очищенні стічних вод молокозаводу.

Собівартість водню, отриманого при очищенні стічної води молокозаводу, на 15% менша ніж при його виробництві з інших відновлювальних джерел. Річний прибуток від реалізації водню досягає 82400 грн, рентабельність виробництва становить 29% . Період повернення капіталовкладень – 20 років.

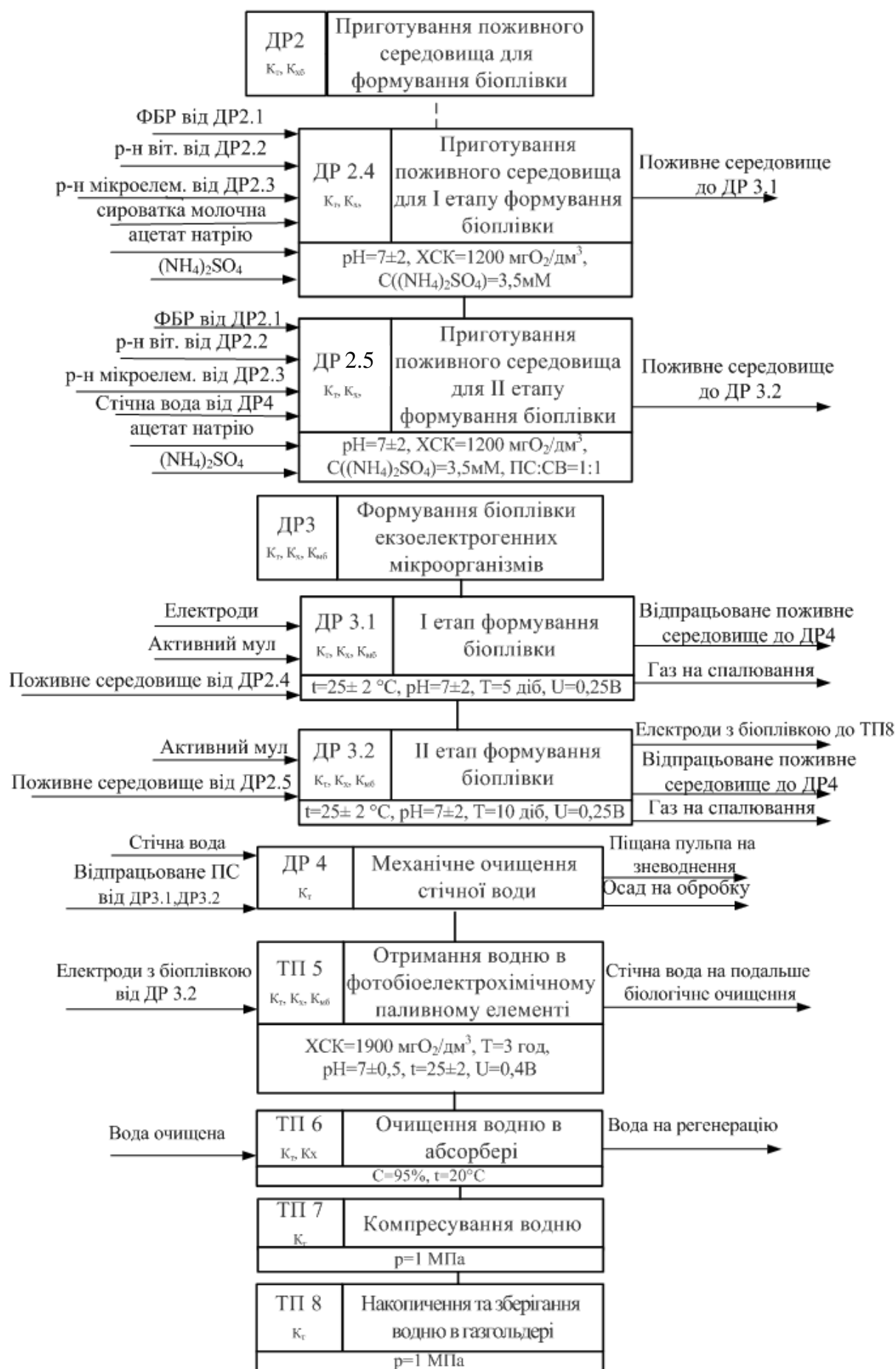


Рисунок 8 – Фрагмент технологічної схеми отримання водню в ФБЕПЕ при очищенні стічної води молокозаводу

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу зонної структури типових напівпровідникових матеріалів та термодинамічних параметрів процесів, які відбуваються в фотобіоелектрохімічному паливному елементі, запропоновано використовувати фотоелемент з напівпровідниковим фотокатодом з кристалічного кремнію як додаткове джерело напруги при біотехнологічному отриманні водню в біопаливному елементі.

2. Удосконалено типову методику формування біоплівки асоціації електрохімічно активних мікроорганізмів, яка включає почергові повні та часткові заміни поживного середовища. Питома густина струму в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за використання біоплівки, сформованої відповідно до розробленої методики, досягає значення 449 ± 5 мА/м² при використанні ацетату натрію як джерела вуглецю та енергії.

Для отримання водню зі стічної води молокозаводу розроблено методику формування біоплівки, яка дозволяє отримати асоціацію мікроорганізмів питомий вихід водню для якої на 13% вищий ніж для стандартної методики.

3. Розроблено математичну залежність, яка дозволяє визначити параметри системи (загальну масу мікроорганізмів, силу струму, склад анодного угруповання, вміст органічних речовин в поживному середовищі) під час процесу формування біоплівки. Для досліджуваної асоціації електрохімічно активних мікроорганізмів розраховано значення константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату, які дорівнюють 152,9 мг ХСК/дм³ та 0,26 мг ХСК/(мгХ·год) відповідно. Розраховано, що мінімальне значення напруги фотоелемента, яке необхідне для отримання водню, становить $0,077 \div 0,35$ В.

4. За використання ацетату натрію показники кулонівської ефективності коливаються в межах $40 \div 45\%$, ефективність катодного відновлення водню $22 \div 23\%$, загальна ефективність відновлення водню склала близько 10%. Близькі значення показників ефективності для заданих концентрацій ацетату натрію свідчать про стабільну роботу системи.

5. Визначено раціональні параметри процесу отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за використання модельної стічної води молокозаводу. Встановлено, що найбільш ефективне видалення органічних речовин за показником ХСК та найбільший вихід водню спостерігається в діапазоні значень ХСК 2000 – 900 мгО₂/дм³. Мінімальне значення фотонапруги від фотоелемента, необхідне для отримання водню – 0,4В. Досягнення ефективного зниження значення показника ХСК в ФБЕПЕ можливе, лише при тривалому перебуванні стічної води в системі. Максимальний вихід водню становить $0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$, гН₂/г ХСК.

6. Розроблено технологічну схему отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при очищенні стічної води молокозаводу. Відповідно до розрахунків спроектовано біореактор для влаштування фотобіоелектрохімічного паливного елемента об'ємом 1250 м³.

Розрахований добовий об'єм водню, який буде виділятися в біореакторі, становить 25,2 м².

7. Розраховано основні техніко-економічні показники виробництва водню при очищенні стічної води молокозаводу: річний прибуток – 82400 грн, рентабельність виробництва – 29 %, Період повернення капіталовкладень – 20 років. Собівартість водню, отриманого при очищенні стічної води, на 15 % менша ніж при отриманні з інших відновлювальних джерел.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях

1. Щурська К. О. Дослідження впливу умов культивування екзоелектрогенів на біоелектрохімічний процес виділення водню / К. О. Щурська, **Л. С. Зубченко**, Є. В. Кузьмінський // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2012. – № 3. – С. 88-92. *(Особистий внесок здобувача: здобувач брала участь у написанні аналізу літератури, формулюванні висновків)*

2. Кузьмінський Є. В. Мікробні паливні елементи: класифікація, типові конструкції та матеріали, область застосування / Є. В. Кузьмінський, **Л. С. Зубченко** // Вісник Вінницького політехнічного інституту – 2016. – №4. – С. 20 – 27. *(Особистий внесок здобувача: здобувач проаналізувала літературні джерела за обраною тематикою)*

3. **Зубченко Л.С.** Моделювання процесу формування біоплівки електрохімічно - активних мікроорганізмів в фотобіоелектрохімічній системі / **Л. С. Зубченко**, Є. В. Кузьмінський // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2018. – Вип. 2. – С. 51 – 59. *(Особистий внесок здобувача: здобувач здійснила літературний огляд, провела розрахунки параметрів моделювання)*

4. **Зубченко Л. С.** Біоелектрохімічні аспекти вибору фотоелектрохімічної складової фотобіоелектрохімічних систем / **Л. С. Зубченко**, Є. В. Кузьмінський // Енергетика: економіка, технології, екологія. – 2018. – Вип. 1. – С. 41 – 50. *(Особистий внесок здобувача: здобувачем проведено літературний огляд та розрахунки термодинамічних показників фотобіоелектрохімічної системи)*

5. **Zubchenko L.** Characteristics of biofilm formation process in the bioelectrochemical systems, working in batch-mode of cultivation / **L. Zubchenko**, Ye. Kuzminskiy // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – №. 1. – P. 105–110. (Входить до міжнародної науко-метричної бази даних **SCOPUS** та інших.) *(Особистий внесок здобувача: здобувач провела дослідження процесу формування біоплівки в біоелектрохімічній системі)*

Статті у інших наукових виданнях

6. **Зубченко Л. С.** Аналіз продуктивності біотехнологічного отримання водню за використання мікроорганізмів з різними типами метаболізму, перспективні напрямки подальших досліджень / **Л. С. Зубченко**,

Є. В. Кузьмінський // ScienceRise. – 2015. - № 10(6). – С. 47-53 (*Особистий внесок здобувача: здобувач здійснила огляд літературних джерел та проаналізувала продуктивність отримання водню за використання мікроорганізмів з різними типами метаболізму*)

7. **Зубченко Л. С.**, Кузьмінський Є.В. Світлозалежне отримання водню в паливних та біопаливних елементах/ **Л. С. Зубченко**, Є.В. Кузьмінський // Відновлювана енергетика. – 2015. – Вип. 4. – С. 85-92. (*Особистий внесок здобувача: здобувач здійснила огляд літературних джерел, сформулювала висновки*)

8. Щурська К. О. Формування біоплівки з високими екзоелектрогенними властивостями в біоелектрохімічних системах / К.О. Щурська, **Л. С. Зубченко**, Є.В. Кузьмінський // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – 2016 р. – №4. – С. 10-17. (*Особистий внесок здобувача: здобувач брала участь у написанні статті, аналізі останніх публікацій*)

Тези доповідей на конференціях

9. **Зубченко Л.С.** Використання мікробних паливних елементів для світлозалежного отримання водню /Л. С. Зубченко // Біотехнологія ХХІ століття: тези доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції (Київ 5 квітня 2012 р.) // Міністерство освіти і науки України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – К.: НТУУ «КПІ», – 2012. – С. 170.

10. **Зубченко Л.С.** Використання сонячної енергії для біотехнологічного отримання водню / Л. С. Зубченко // Біотехнологія ХХІ століття: тези доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції, присвяченої 115 річниці заснування КПІ (Київ 24 квітня 2013 р.) / Міністерство освіти і науки України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – С. 152.

11. **Зубченко Л.С.** Анализ факторов, влияющих на производительность фотоэлектрохимических микробных топливных элементов / Л. С. Зубченко // Биотехнология. Взгляд в будущее: II Международная научная Интернет-конференция: материалы конф. (Казань, 26 – 27 марта 2013 г.) / Сервис виртуальных конференций Рах Grid; сост. Синяев Д. Н. – Казань: ИП Синяев Д. Н., 2013. – С. 116-119.- ISBN 978-5-906217-14-1.

12. **Зубченко Л. С.** Особенности продуцирования водорода в фотобиоэлектрохимической системе / Л. С. Зубченко // Молодые исследователи – регионам: материалы международной научной конференции. В 2-х т. – Вологда: ВоГТУ, 2013. – Т. 1. – С 27-28.

13. **Зубченко Л. С.** Исследование процесса формирования биопленки на аноде микробного топливного элемента / Л. С. Зубченко // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем.

требовання: ПК с процесором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. ISBN 978-5-317-04946-1

14. **Зубченко Л.С.** Біотехнологічне отримання водню в проточній фотобіоелектрохімічній системі / Л. С. Зубченко // Актуальні питання розвитку біології та екології: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (3-7 жовтня 2016 р., м. Вінниця, Україна). – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД». – 2016. – С. 234–237.

15. **Зубченко Л. С.** Особливості отримання водню в фотобіоелектрохімічній системі за використання стічної води молочної промисловості / Л. С. Зубченко // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (26-28 жовтня 2016 р., м. Київ) / Уклад. М. Козар. – К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2016. – 200 с. – С. 94–96.

16. **Зубченко Л.С.** Використання фотобіоелектрохімічних систем в технології очищення стічних вод молочної промисловості / Л. С. Зубченко // Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання: матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції: Збірник наукових статей, 25-26 травня 2017 р. – Львів: НУ «Львівська політехніка». – С. 90-93.

17. **Zubchenko L.** Photobioelectrochemical hydrogen and electricity production from different organic wastes / L. Zubchenko // 2nd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry». – Kyiv (18 – 19. 05.2017). – P. 260-267.

18. **Зубченко Л. С.** Оцінка економічної доцільності використання фотобіоелектрохімічних систем в технологіях очищення стічних вод харчової промисловості/ **Л. С. Зубченко, Є. В. Кузьмінський** // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (26-27 жовтня 2017 р., м. Київ) / Уклад. М. Козар. – К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. – С. 114. . (*Особистий внесок здобувача: здобувач здійснила розрахунки техніко-економічних параметрів процесу отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі*)

19. **Зубченко Л.С.** Використання фотобіоелектрохімічних систем для очищення стічних вод різного складу / Л. С. Зубченко // Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції 24-25 травня 2018 р.: збірник наукових статей. – Львів : НУ «Львівська політехніка». – 2018. – С.105-108.

АНОТАЦІЯ

Зубченко Л.С. Біотехнологічне отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія. Національний технічний університет

України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

Дисертація присвячена розробці біотехнологічного процесу отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом з кристалічного кремнію. Удосконалено методику формування біоплівки задля скорочення тривалості та спрощення процесу виділення електрохімічно активної асоціації екзоелектрогенних мікроорганізмів. Показано ефективне виділення водню при мінімальному значенні напруги фотоелемента 0,4 В. Досліджено продуктивність виділення водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі та встановлено, що раціональні значення ХСК стічної води молокозаводу за яких доцільно використовувати фотобіоелектрохімічний паливний елемент як стадію очищення даних стічних вод спостерігається в діапазоні значень ХСК 2000 – 900 мгО₂/дм³. Вихід водню за таких умов становить $0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$ г Н₂/г ХСК. На основі отриманих експериментальних даних розроблено технологічну схему отримання водню при очищенні стічної води молокозаводу. Собівартість водню, отриманого за використання стічної води, на 15% менша, ніж при використанні інших відновлювальних джерел енергії.

Ключові слова: фотобіоелектрохімічний паливний елемент, екзоелектрогени, біотехнологічне отримання водню, біоплівка, стічні води.

АННОТАЦИЯ

Зубченко Л.С. Биотехнологическое получение водорода в биотопливном элементе с фотоэлектрохимическим катодом. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.00.20 – биотехнология. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2019.

Диссертация посвящена разработке биотехнологического процесса получения водорода в биотопливном элементе с полупроводниковым фотокатодом. Усовершенствована методика формирования биопленки экзоэлектрогенных микроорганизмов с целью упрощения процесса выделения электрохимически активной ассоциации экзоэлектрогенных микроорганизмов.

Для исследования эффективности продуцирования водорода в фотобіоелектрохімічному паливному елементі сформирована биопленка экзоэлектрогенных микроорганизмов, обладающая специфической способностью утилизировать сточные воды молокозаводов. Показано, что окислительно-восстановительные реакции в фотобіоелектрохімічеськой системе притекают исключительно в присутствии экзоэлектрогенных микроорганизмов.

Обоснован выбор кристаллического кремния в качестве материала для изготовления фотоэлектрохимической составляющей для фотобиоэлектрохимической системы. Структура энергетических уровней кристаллического кремния, идеально соотносится с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в биоэлектрохимической системе. На основании термодинамических расчетов показано, что получение водорода при использовании модельной сточной воды предприятия молочной промышленности необходимо искусственно понижать окислительно-восстановительный потенциал катода. Минимальное теоретическое напряжение в системе, необходимое для получения водорода, составляет $0,077 \div 0,35$ В. Показано возможность получения водорода в фотобиоэлектрохимическом топливном элементе при использовании фотокатода, способного генерировать минимальное фотонапряжение 0,4 В.

Для фотобиоэлектрохимического топливного элемента, работающего с использованием ацетата натрия как единственного источника углерода и энергии, определено эффективность работы. Кулоновская эффективность находится в пределах $40 \div 45\%$, эффективность катодного восстановления водорода $22 \div 23 \%$, общая эффективность – около 10%. Данные исследований свидетельствуют, что удельная производительность системы по водороду колеблется в пределах $0,33 \pm 0,005$ дм³/(дм³·сутки) в зависимости от значения ХПК исследуемой модельной сточной воды.

Установлено рациональные значения показателя ХПК, при которых целесообразно использовать фотобиоэлектрохимический топливный элемент как стадию очистки сточных вод. Наиболее эффективное удаление ХПК и наибольший выход водорода наблюдается в диапазоне значений ХПК 2000 – 900 мгО₂/дм³.

Выход водорода при таких условиях составляет $0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$ гН₂/г ХПК. Для модельной сточной воды с ХПК 3000 мгО₂/дм³ выход водорода, по отношению к снижению значения ХПК, значительно ниже и составляет 45% от выхода наблюдаемого при ХПК = 2000 мгО₂/дм³.

На основании экспериментальных исследований процесса получения водорода при очистке модельной сточной воды молокозавода разработана технологическая схема получения водорода. Определены основные технико-экономические показатели технологии получения водорода при очистке сточных вод. Себестоимость водорода, полученного при использовании фотобиоэлектрохимического топливного элемента как этапа очистки сточных вод, на 15% чем при его получении с использованием других возобновляемых источников энергии.

Ключевые слова: фотобиоэлектрохимический топливный элемент, экзоэлектрогены, биотехнологическое получение водорода, биопленка сточные воды.

SUMMARY

Zubchenko L.S. Biotechnological production of hydrogen in biofuel cell with a photoelectrochemical cathode. – Manuscript.

Thesis for obtaining of the scientific degree of a candidate of technical sciences in the specialty 03.00.20 – biotechnology. National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the development of the biotechnological process of hydrogen production in a biofuel cells with a semiconductor photocathode. The biofilm formation technique of exoelectrogenic microorganisms has been improved in order to simplify the process of isolating the electrochemically active association of exoelectrogenic microorganisms. Crystalline silicon was selected for the photoelectrochemical component based on the ratio analysis of the energy levels values and oxidation-reduction potentials of the reactions, occurring in the bioelectrochemical system. The minimum photoelectrochemical cell photovoltage was 0,4 V. The productivity of the hydrogen release in the photobioelectrochemical fuel cell functioning on the model wastewater of the dairy industry was investigated.

The rational values of the COD for using the photobioelectrochemical fuel cell as a stage of the wastewater treatment technology were evaluated to be 2000 – 900 mgO₂/dm³.

The hydrogen yield in these conditions reached $0.01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$ gH₂/gCOD. However, when the COD was 3000 mgO₂/dm³, hydrogen yield decreased by 45% compared to 2000 mgO₂/dm³ COD value. On the basis of the data obtained from the experiments, the technological scheme for the hydrogen production during dairy industry wastewater treatment was developed.

Keywords: photobioelectrochemical fuel cell, exoelectrogens, biotechnological hydrogen production, biofilm, waste water.