

Biotechnologie – Díl č. 1: Biovodík

Tímto příspěvkem v aktuálním čísle All for Power vstupuje cyklus článků o biotechnologiích ve službách energetice do části, která se bude zabývat podrobněji konkrétními přístupy, kdy biologický činitel produkuje suroviny proměnitelné následným zpracováním do podoby elektrické energie a tepla. Z hlediska perspektiv a současných trendů na tomto poli začíná problematikou biologické produkce vodíku. Měl by posloužit jako velmi dobrý příklad činnosti, jež integrují výzkumně-vývojové výstupy nejenom biotechnologických oborů, ale také materiálového inženýrství a strojnictví. Výsledkem této synergie by měla být alternativa plnohodnotně respektovaná jak energetiky, tak zpracovateli odpadních toků, zejména s přívlaskem biologicky rozložitelných. Jejich aktivní zpracování odlehčuje potřebám pasivně deponovat tuto hmotu a přispívá k uvolnění skládkových kapacit pro ty odpady, pro které doposud jiná forma využití není k dispozici.

Terminologie:	
tmavá fermentace	vodík produkovaný bakteriemi z odpadů na principu fermentace
fotofermentace	zužitkování
syntrofie	potravinová závislost bakterií
MEC	elektrolyticky stimulovaná produkce biovodíku
MFC	přímá produkce elektrické energie mikroorganismy
algální biovodík	produkce vodíku jednobuněčnými řasami za podmínek absence vzduchu a limitace zdrojem síry
biovodík sinic	využití schopnosti fixovat plynný dusík ve prospěch tvorby vodíku

V anotaci uvedené biologicky rozložitelné odpady jsou chápány jako fermentovatelné odpady, tedy ty, které mají v sobě obsažený vyšší podíl organických látek jako lipidy, sacharidy a bílkoviny a zároveň obsahují hodně vody – konkrétně řada odpadů z potravinářství, odpadní vody z tohoto průmyslu nebo ze zemědělské činnosti, fugát z bioplynových stanic nebo čistírenský kal.

Na úvod musí velmi zřetelně zaznít, že takto vyráběný vodík jako palivo se zřejmě nikdy nestane dominantním pilířem energetického mixu, nicméně získává stále významnější pozici na rozhraní dvou odvětví – energetiky a odpadového hospodářství. Právě aktivní využití surovin, které nesou energetický potenciál, se ukazuje jako správná cesta vedoucí k trvale udržitelnému rozvoji a racionálnímu využívání zdrojů, které má člověk k dispozici. Důvodem, proč v úvodu tohoto textu byla zmíněna synergie biotechnologií a materiálových věd, je problém nízké koncentrace vodíku v biologických systémech z hlediska jejich energetického využití, nicméně s velkým potenciálem v případě, že bude k dispozici vhodná separační technika, která posune produkční rovnováhu ve prospěch biovodíku.

Separacním činitelem jsou inteligentní membrány, jejichž prostřednictvím může být zkonstruován takový technologický celek, jenž je funkční, účinný a spolehlivě provozovatelný. Zcela novým konceptem, jehož původ je český (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Zbyněk Pientka), může být označeno oddělování vyprodukovaného biovodíku do polymerní pěny s tzv. nekomunikujícími strukturálními buňkami, které vodík separují a skladují na principu miniaturních tlakových nádobek (buňky polymerní pěny). Ne nadarmo se výzkum a vývoj v této oblasti odehrává za zdi biotechnologických center a zároveň v rukách odborníků na polymery, nanomateriály a konstrukce. Pod termín

biovodík se však obecně zahrnuje také ta forma vodíku, jež vznikne chemickým zpracováním jiného energetického zdroje získaného biotechnologicky – bioplynu. To, který ze zmiňovaných konceptů upevní své postavení, závisí (tak jako ve všech oborech lidské činnosti) na ekonomických aspektech těchto technologických uchopení, tedy na tom, ve kterém případě bude dosaženo optimálního poměru výkon – cena. Jmenovatele tohoto poměru však silně ovlivňuje jeho hospodářskopolitický a legislativní rozměr, v mnoha případech netržně deformující tak, jako se tomu stalo v mnoha případech u jiných způsobů produkce elektrické energie nebo paliv.

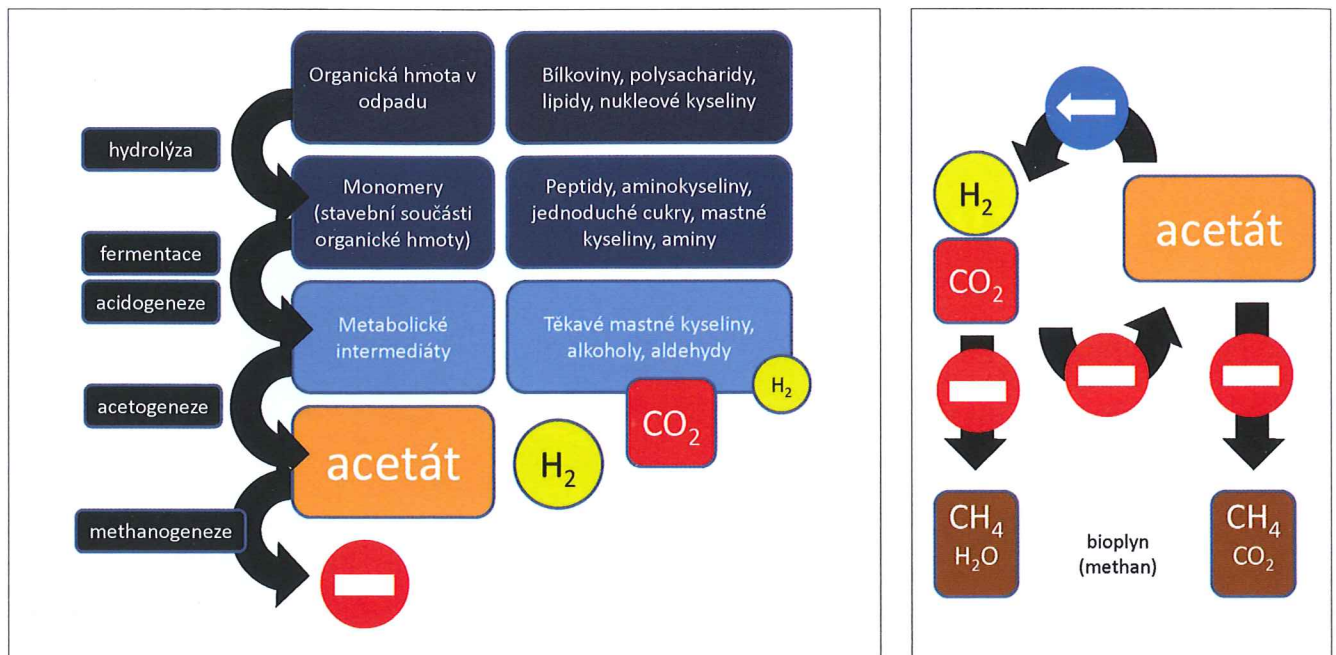
Chemicky je vodík nejmenším a nejlhčím prvkem, který se vyskytuje především jako dvouatomová molekula plynu nebo nositel kyselosti (tzv. proton, H⁺), popř. velmi reaktivní skupina sloučenin označovaných hydridy. V případě biovodíku se jedná o jeho plynnou formu, ruku v ruce ovlivněné změnami původci kyselosti, neboť kationty vodíku jsou jeho reakčními partnery v těch procesech, kdy mezi nimi dochází k transportu elektronů. Z energetického pohledu je zajímavý fakt, že spálením 1 kg vodíku se uvolní 141,9 MJ tepla, proti tomu spálení 1 kg uhlíku poskytne přibližně pouhou čtvrtinu této energetické hodnoty. Vztah mezi uhlíkem a vodíkem je důležitým faktorem, který ovlivňuje výhrevnost paliv z těchto prvků složených, tedy klíčový ukazatel, kolik tepla poskytne definovaná jednotka množství paliva. Uvedené hodnoty jsou však pro chemicky čisté látky, v praxi se jedná o směsi různého stupně čistoty a složení, což samozřejmě ovlivňuje reálné množství získané energie spalováním. Biotechnologické výrobě, o níž je tento příspěvek, zdatně konkuruje dlouho známá chemická výroba (syntézní plyn v koksárenství), elektrochemické metody (vznik při elektrolytickém zpracování kovů), vysokoteplotní

rozklad vody nebo rozklad elektrickým proudem, což by v budoucnu mohla být cesta např. pro různé typy elektráren v čase, kdy není potřeba proud dodávat do sítě. Největším kamenem úrazu v případě vodíku je vysoké bezpečnostní riziko při jeho skladování a právě tyto otázky jsou velkou výzvou výzkumu a vývoji, dnes částečně uspokojovanou jednak některými typy polymerních hmot, tak jeho skladováním v kovech.

Plynný vodík v biologických procesech vzniká v řadě případů, pro které je společný omezený přísun kyslíku. Zejména je spojován s fenoménem tzv. fermentace, formy metabolismu, kdy zdrojem energie (elektronů) a jejich akceptorem je organická látka, což je nejvíce markantní rozdíl ve srovnání s aerobní respirací, kde figuruje v roli akceptoru kyslík, který se redukuje na vodu (ve výdechu). Pro biotechnologickou produkci vodíku jsou potenciálně použitelné tři typy tohoto metabolismu. Podle požadavku na dodávku světelné energie se dělí na tzv. tmavou fermentaci (dark fermentation), fotofermentaci (photofermentation) a jejich kombinovanou podobu. Tmavá fermentace nevyžaduje světlo a může probíhat v jeho nepřítomnosti. Biochemicky se jedná o důmyslnou souhru řady reakcí, při níž se komplexnější látky (biologicky rozložitelný odpad typu odpadní voda, obecně odpad obsahující velký podíl vody a organického uhlíku, jenž je nevhodný pro spalování) zprvu hydrolyticky štěpí na menší chemické fragmenty (monomery) a ty jsou následně přeměňovány na nižší organické kyseliny, alkoholy a už i vodík pomocí tzv. acidogenních (kyselotvorných) a acetogenních (tvořících octan) bakterií. Čtenář, který zná principy výroby bioplynu, může konstatovat, že do této chvíle se oba procesy téměř neliší. Tento postřeh lze jenom potvrdit.

Stěžejní odlišnosti nastávají ve fázích finálních, v momentech finalizace produktu. Je-li v prostředí určitá koncentrace vodíku, oxidu uhličitého a acetátu, rozhoduje zásadním způsobem složení mikrobiálních populací o dalších přeměnách těchto látek. Vodík je mezi mikroorganismy velice oblíbeným zdrojem elektronů. Z hlediska technologické praxe se jako stěžejní kritérium ukazuje míra zastoupení bakterií vodík spotřebovávajících (především se jedná o producenty methanu) a především efektivní způsoby zastavení jejich metabolické aktivity. Čím slabší je aktivita vodík spotřebovávajících bakterií, tím lepších výtěžků biologicky produkovaného vodíku může být dosahováno. Výše popsané procesy charakterizuje schéma (obr. 1) a odborně se hovoří o tzv. syntrofii – jinými slovy potravinová závislostí jedné skupiny mikroorganismů na jiné.

Za vhodně uskutečňovaného řízení procesu lze již ve fázi acidogeneze získávat až 4 % vodíku.



Obr. 1 – Potravinové závislosti jedné skupiny mikroorganismů na jiné



Obr. 2 – Vizualizace spor v kultuře bakterií produkujících vodík

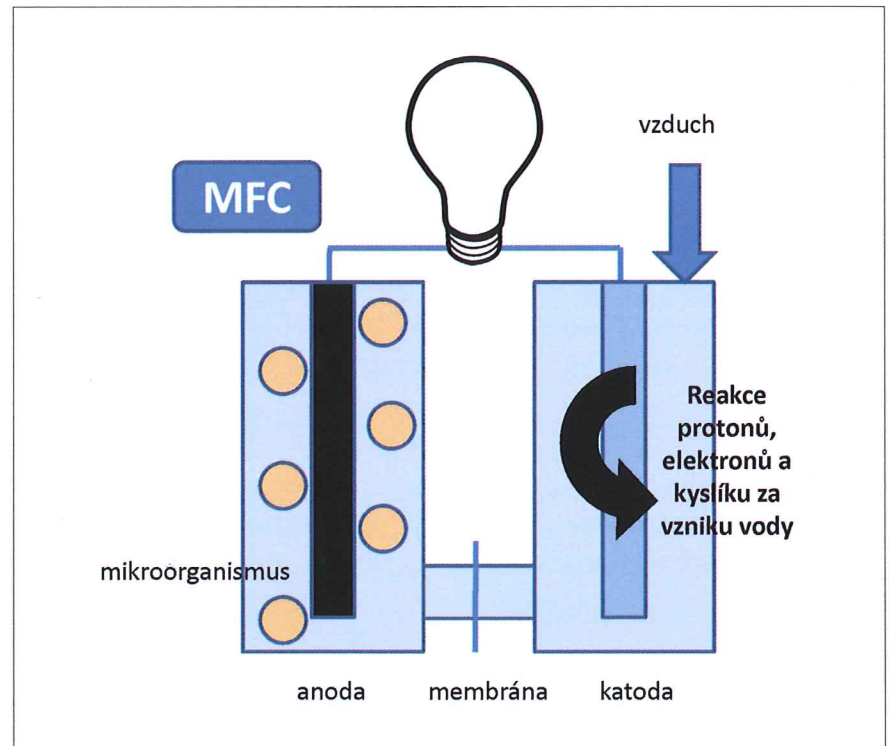
Konkrétní způsoby posunutí produkční rovnováhy ve prospěch bakterií vodík produkujících se opírají o skutečnost, že tyto mikroorganismy (zejména z rodu *Clostridium* – latinsky malé vřeteno) jsou na rozdíl od spotřebitelů vodíku schopné tvořit spory (obr. 2).

Spora může být charakterizována jako zvláštní forma výskytu mikroorganismu, jehož látková výměna dočasně téměř ustala a klíčové součásti buňky se obalily do velmi odolných vrstev, díky kterým odolají účinkům vyšších teplot, chemických činidel a extrémních hodnot pH. Schopnost jejich tvorby je tedy obranným mechanismem, který umožňuje ošetření směsných kultur ve prospěch producentů vodíku. Pro tuto formu produkce vodíku je klíčové chránit vzniklý vodík, aby nebyl spotřebován konkurenčně, dále acetát, neboť ten mů-



$$\Delta G^0 = -206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

že být rovněž později přeměněn do podoby plynného vodíku (naneštěstí opět velmi atraktivní substrát, zejména pro methanogenezi). Bohužel však nikoliv bez vnější podpory, protože biologicky je reálná pouze konverze 1 molu glukosy do podoby čtyř molů vodíku. Vzniklé dva moly acetátu v sobě teoreticky ukrývají další čtyři moly vodíku, ale



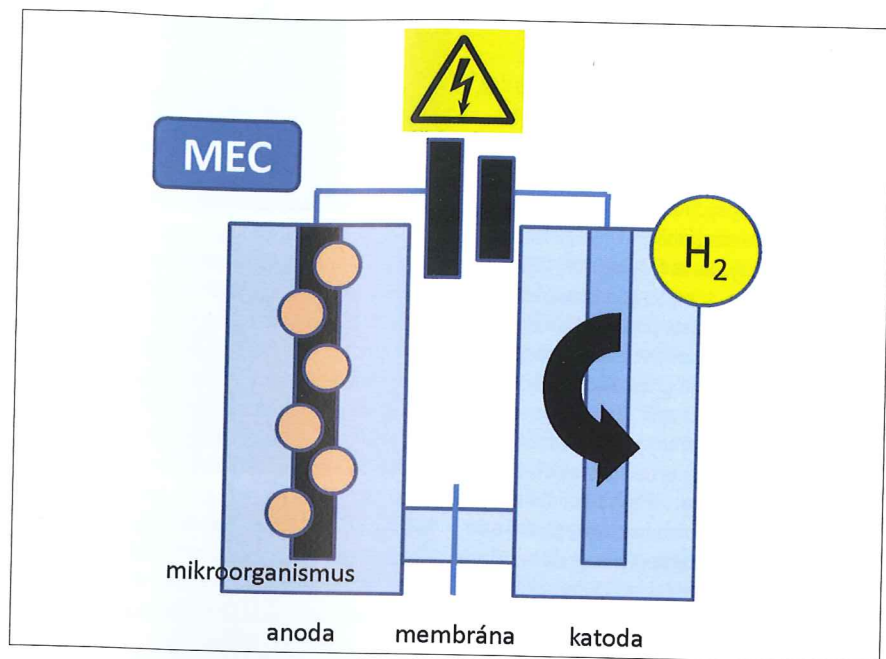
Obr. 3 – Schéma (MFC) - mikrobiální palivový článek

cesta k nim vede přes kombinaci tmavé fermentace a fotofermentace.

Fotofermentace je doménou specifické skupiny tzv. fotosyntetických bakterií (tyto bakterie kupodivu nejsou zelené, ale purpurové, neboť bakteriální analogie chlorofylu a další barviva fixující světlo propůjčují těmto mikroorganismům různé odstíny červené, oranžové a nachové) se může rovněž podílet na výrobě vodíku. Z jednoduchých

organických látek (např. acetát) nebo sulfanu dokážou za využití světelné energie v anaerobních podmínkách přeměnit 1 mol acetátu do směsi plynů tvořené 2 moly vodíku a 1 molem oxidu uhličitého. Fotofermentace je nesmírně nadějným doplňkem pro vodíkovou fermentaci (tmavou), protože řeší otázku, co se vzniklým acetátem, v němž je zakletý další energeticky využitelný vodík. Výsledkem propojení obou výše popsaných konceptů je dvoustupňová vodíková fermentace, která zvedne účinnost výroby vodíku z odpadní organické hmoty až na 75 %.

Jinou technologickou odpovědí na otázku, zda existuje cesta zvýšení účinnosti produkce



Obr. 4 – Ilustrační schéma

vodíku biologickou cestou, je synergická konstrukce biotechnologického a elektrochemického systému. V současnosti existuje koncept microbial electrolysis cell (MEC) – elektrochemicky podpořená výroba biovodíku a microbial fuel cell (MFC) – mikrobiální palivový článek. Zde se již výrazně uplatňuje inženýrsko-konstrukční aspekt vývoje, neboť vlastní MEC nebo MFC je systémem s různými typy elektrod nebo obsahuje přepážku, která umožňuje iontovou výměnu pro protony. V případě MFC se jedná o zařízení, které produkuje elektrický proud ze substrátů (odpadní voda) proměněnými mikroorganismy rostoucími na anodě do podoby elektronů a protonů, které dále přes membránu migrují ke katodě, kde proběhne oxidace protonů kyslíkem za vzniku vody (obr. 3).

Použity musí být mikroorganismy, které jsou schopné svými povrchovými částmi vést elektrony,

např. železo redukující bakterie, nebo je nutné přidávat externě látky tento tok usnadňující. Existuje modifikace MFC, která je tvořena zemním reaktorem, což je příslibem pro další transfery těchto technologických konceptů do praxe. V případě MEC se zavedením anody do mikrobiálního sektoru a katody do abiotického systému (oba prostory bez přístupu vzduchu) a následným umístěním napětí na obvod kolem 400 - 700 mV lze docílit bio-elektrochemického celku, jenž zvyšuje efektivitu biologické produkce vodíku vznikajícího na katodě. Mikrobiologicky vzniklé protony (vodíkové kationty) a elektrony jsou stahovány ke katodě, kde se redukují za tvorby plynného vodíku (obr. 4). Vložené napětí překoná energetickou a elektrochemickou bariéru, jež se projevuje výrazně vyšším výtěžkem vodíku vztaheného za užitkovatelnou část odpadu.

Některé řasy a sinice se ukazují jako potenciálně vhodný biologický činitel, jenž se může zapojit do výroby vodíku biologickou cestou. V případě řas dochází k produkci vodíku za konkrétních podmínek – absence kyslíku a nedostatek zdroje síry. V případě některých sinic (cyanobakterií) existuje schopnost fixovat dusík. Za nepřítomnosti vzduchu (tedy i nepřítomnosti dusíku) je enzym zodpovědný za fixaci dusíku natolik univerzální, že dokáže z protonů (vodíkové kationty) vyrábět vodík také. Bohužel představuje v současnosti největší problém instrumentace a konstrukce bioreaktorů, ve kterých by se tyto procesy uskutečňovaly. Na druhou stranu s rozvojem materiálového inženýrství je toto velmi aktuální téma aktivně řešeno v rámci algologických výzkumných projektů a aplikací řas v technologické (energetické) praxi.

Tento příspěvek vymezil vstup do problematiky biovodíku. Jeho smyslem bylo terminologicky uspořádat klíčové pojmy a vytvořit podklad pro technickou, technologickou a zejména ekonomickou analýzu tohoto směru biotechnologické energetiky. Klíčové pojmy tohoto příspěvku shrnuje slovníček pojmů, se kterými se bude následně pracovat v dalších pokračováních.

Příští část se inspirovává výsledky evropského projektu HYVOLUTION (www.biohydrogen.nl/hyvolution), který v současnosti prochází fází technologického transferu do podoby provozního zařízení stavěného v německém městě Aachen (Čáchy), a přinese technologické, technické a ekonomické zhodnocení možností dvoustupňové fermentační produkce biovodíku z odpadních surovin.

Jiří Mikeš,

divize R&D, EPS, s.r.o. (www.epsro.cz)

EPS
biotechnologie

Biotechnology - Part 1: biohydrogen

This article in the current issue of All for Power represents the first of a series of articles dealing with detailed solutions – part of a cycle of articles on biotechnology serving the power engineering – where biological agents produce raw materials that are subsequently used to generate electric power and heat. With respect to the perspective and current trends in this field, the first article deals with the issue of biological hydrogen generation. The article should serve as a very good example of activities that integrate the R & D outputs of not only biotechnology industries, but also the outputs of materials engineering and mechanical engineering. The result of this synergy should be an alternative fully respected by power engineers, as well as waste water treatment plants, especially those that are bio-degradable. Active processing of these waste materials relieves the need to passively landfill this mass and contributes to improved availability of landfill capacity for waste that cannot be used in any other alternative way.

Биотехнологии – часть 1. Водород

Этой статьёй в актуальном номере журнала «All for Power» открывается новый цикл о биотехнологиях на службе у энергетики. Будут подробно рассмотрены конкретные случаи, когда биологический элемент производит сырьё, превращаемое при переработке в электрическую энергию и тепло. С точки зрения перспектив и современных трендов на этом поле деятельности всё начинается с проблематики биологического производства водорода. Это должно послужить хорошим примером деятельности, которая интегрирует научно-исследовательские достижения не только биотехнологических направлений, но так же материальное производство, инженерные разработки и возможности машиностроения. Результатом такой синергии должна стать альтернатива, полностью одобряемая как энергетиками, так и переработчиками отходов, принимая, прежде всего, во внимание «биологически разложимые отходы». Их активная переработка приведёт к тому, что не будет необходимости пассивно накапливать этот материал и даст возможность освободить площадки мусорных свалок для тех отходов, для которых ещё нет приемлемых технологий переработки.



Vybíráme z čísla:

Energetické investiční celky:

**Projekt Odpadové
hospodářství Brno**

... str. 4 až 61



**„Uchazeč nás musí přesvědčit,
že je schopen postavit Temelín
řádně, včas a za peníze,
které budou ve smlouvě,“
rozhovor s Václavem Bartuškou**

str.62

**Materiáloví specialisté řešili
možné příčiny poruch materiálu
T24 u nadkritických
kotlů v Evropě**

str.96

ROZHOVORY:

Vladimír Kaščenko, Atomenergomaš

Alexander Cumming, Westinghouse

Josef Gába, ČEZ

Petr Karafiát, Alpiq Generation cz

Helmut Katzenbergér,

Babcock Borsig Steinmuller CZ

Zdeněk Duba, Dalkia ČR

Roman Poslušný, Ecotex

Stanislav Kovář, Carbon Redux

Petr Fišer, UniCredit Leasing

Miroslav Křížek, CzechInvest