

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

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ЗУБЧЕНКО ЛЮДМИЛА СЕРГІЇВНА**

УДК 579.088;158.54

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Біотехнологічне отримання водню в біопаливному елементі з  
фотоелектрохімічним катодом**

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за  
спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:

\_\_\_\_\_ Л. С. Зубченко

Науковий керівник

Кузьмінський Євгеній Васильович,  
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2019

## АНОТАЦІЯ

Зубченко Л.С. Біотехнологічне отримання водню в біопаливному елементі з фотоелектрохімічним катодом. – Кваліфікаційна наукова праця 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», МОН України. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України. Київ, 2019.

Розвиток промисловості, що тісно пов'язаний з енергоспоживанням, несе в собі не лише позитивні риси технологічного прогресу, а і спричиняє низку економічних та екологічних проблем, які в останні десятиріччя стають все більш помітними. Переважне використання викопних невідновлювальних джерел енергії, зумовлене високою енергетичною ємністю та відносною простотою та дешевизною добування такої енергії, призвело до вичерпання великої кількості родовищ викопного палива. Використання біоелектрохімічних систем для отримання водню є перспективним напрямом в біоенергетиці. Проте отримання водню в біоелектрохімічних системах потребує використання додаткового джерела енергії, що робить систему залежною від зовнішніх комунікацій, збільшує вартість експлуатації та вносить негативний чинник впливу на довкілля, оскільки енергія, яка використовується, зазвичай отримується з викопних видів палива. Вирішенням цієї проблеми додаткового джерела енергії стала розробка фотобіоелектрохімічних паливних елементів (ФБЕПЕ).

Як фотоелектрохімічну складову фотобіоелектрохімічних паливних елементів найчастіше 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

актуальним питанням важливим для розвитку та технологічного впровадження фотобіоелектрохімічних паливних елементів.

На основі аналізу зонної структури найпоширеніших фоточутливих матеріалів та термодинамічних параметрів процесів, які відбуваються в фотобіоелектрохімічному паливному елементі, для біотехнологічного отримання водню в біопаливному елементі запропоновано використовувати кристалічний кремній для виготовлення фотоелектрохімічної складової.

Удосконалено методику формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів з високою електрохімічною активністю. Значення питомої густини струму в процесі формування біоплівки, для фотоелектрохімічного паливного елемента з цією біоплівкою досягає показників більш ніж в 10 разів вищих ніж для типової методики при однаковій тривалості формування і становить  $449 \pm 5$  мА/м<sup>2</sup>.

Для опису та аналізу процесів, що відбуваються під час формування біоплівки розроблено математичну модель, яка дозволяє визначити параметри системи (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/дм<sup>3</sup> та 0,26 мгХСК/(мгХ·год) відповідно.

Для дослідження стабільності роботи системи визначили показники ефективності роботи фотобіоелектрохімічної системи за використання ацетату натрію – кулонівську ефективність, ефективність катодної рекомбінації водню та загальну ефективність виділення водню. Для досліджуваних концентрацій ацетату натрію – 5, 7,5 та 10 мМ показники кулонівської ефективності коливаються в межах 40 ÷ 45%, ефективність катодного відновлення водню 22 ÷ 23%, загальна продуктивність системи по водню – близько 10%.

Застосування фотобіоелектрохімічних паливних елементів для отримання водню економічно доцільне при використанні відходів, багатих

органічними речовинами, як джерела вуглецю і енергії для екзоелектрогенів. Зокрема різноманітні стічні води підприємств харчової промисловості є перспективним субстратом для використання в фотобіоелектрохімічних паливних елементах.

Встановлено оптимальний компонентний склад поживного середовища, для формування біоплівки з високою електрохімічною активністю та специфічною трофічною здатністю по відношенню до стічної води молокозаводів.

Для стічної води молокозаводу визначено раціональні параметри процесу отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі.

Показник виходу водню нерівномірний протягом тривалості культивування і залежить від значення показника хімічного споживання кисню (ХСК) для досліджуваного розчину. Для отримання найбільшого виходу водню доцільно використовувати фотобіоелектрохімічний паливний елемент на етапі зниження показника ХСК для стічної води молокозаводу від 2000 до 900 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Показано ефективне виділення водню при мінімальному значенні напруги фотоелемента 0,4 В.

Розроблено технологічну схему отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при очищенні стічної води молокозаводу, яка включає стадії попереднього механічного очищення стічної води, стадії формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на анодах ФБЕПЕ та отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі. Спроектовано біореактор для влаштування фотобіоелектрохімічного паливного елемента об'ємом 1250 м<sup>3</sup>. Розрахований добовий об'єм водню, який буде виділятися в біореакторі, становить 25,2 м<sup>3</sup>.

Собівартість водню, отриманого відповідно до розробленої технології, становить 350 грн/кг, що на 15 % нижче середньої вартості водню отриманого з відновлювальних джерел.

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.

У дисертаційній роботі *вперше* одержані такі наукові результати:

– теоретично обґрунтовано 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», спеціальності, «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» (акт впровадження від 29.06.2017 р.), та використані в підготовці та викладанні 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».

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 С. В. Робота є результатом самостійних досліджень Зубченко Л.С.

За результатами досліджень опубліковано 19 наукових праць, у тому числі 5 у наукових фахових журналах (з них три у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 у інших наукових виданнях та 11 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

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

## SUMMARY

Zubchenko L. Biotechnological hydrogen production 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», Ministry of Education and Science of Ukraine. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine. Kyiv, 2019.

Industrial development, which is closely related to energy consumption, while having positive features of technological progress also leads to a number of

economic and environmental problems which have become more prominent in recent decades.

The predominant use of fossil non-renewable energy sources is a result of: their high energy capacity, relative simplicity and low cost of obtaining. But, their active extraction and usage leads to the exhaustion of a large number of fossil fuel deposits.

The use of bioelectrochemical systems for hydrogen production is a promising segment in bioenergy. However, the hydrogen production in bioelectrochemical systems requires the use of an additional energy source, which makes the system dependent on external communications, increases the cost of operation and has a negative impact on the environment, since the energy used is usually derived from fossil fuels. The solution of this problem of additional energy sources was the development of photobioelectrochemical fuel cells.

Titanium dioxide is the most widespread material for the photoelectrochemical component of photobioelectrochemical fuel cells manufacturing. But, titanium dioxide is not the best material in terms of the solar energy conversion efficiency and manufacturability. Therefore, the search for materials for the photosensitive component manufacture is an urgent issue for photobioelectrochemical fuel cells development and technological implementation.

Based on the analysis of the energy levels structure of the most common photosensitive materials and the thermodynamic parameters of the processes, occurring in a photobioelectrochemical fuel cell, crystalline silicon is proposed to be used for the photoelectrochemical component manufacturing.

The biofilm formation technique has been improved, to obtain highly electrochemically active biofilm made of exoelectrogenic microorganisms.

The biofilm, that is obtained using the proposed method generates a current density of  $449 \pm 5 \text{ mA} / \text{m}^2$ , which is more than 10 times higher in comparison to the standard technique.

A mathematical model has been developed to describe and simulate the processes occurring during the biofilm formation, which allows us to determine the

parameters of the system (the mass of microorganisms, electric current, the composition of the anolyte, the concentration of organic substances in the nutrient medium). For the studied association of electrochemically active microorganisms, the value of the Mono constant and the maximum substrate consumption rate was calculated. The values are  $152,9 \text{ mgCOD/dm}^3$  and  $0,26 \text{ mg COD / (mgH}_2\cdot\text{h)}$ , correspondingly.

To evaluate the system's stability the performance indicators of the photobioelectrochemical system while using sodium acetate (coulombic efficiency, the efficiency of cathode hydrogen recovery and the overall efficiency of hydrogen release) were determined. For the investigated concentrations of sodium acetate – 5, 7.5 and 10 mM, coulombic efficacy varies within  $40 \div 45\%$ , the efficiency of cathodic hydrogen recovery is  $22 \div 23\%$ , and the total hydrogen production is about 10%.

The hydrogen production in photobioelectrochemical fuel cells is economically feasible when organic wastes are used as carbon and energy sources for exoelectrogens. In particular, various wastewater from food industry enterprises is a promising substrate for photobioelectrochemical fuel cells.

The optimal component composition of the nutrient medium for the formation of biofilm with high electrochemical activity and specific trophic ability to the components of the dairy wastewater has been established.

Rational parameters of the hydrogen production process in the photobioelectrochemical fuel cell using dairy wastewater are determined.

The hydrogen yield is unstable over the duration of cultivation and depends on the value of the chemical oxygen demand (COD) for the test solution. To obtain the highest hydrogen yield, it is expedient to use a photobioelectrochemical fuel cell for dairy wastewater at the stage of the COD decreasing from 2000 to  $900 \text{ mgO}_2 / \text{dm}^3$ .

The technological scheme of hydrogen production in a photobioelectrochemical fuel cell in the process of purifying the dairy wastewater was developed. The scheme includes the stages of preliminary mechanical

wastewater treatment, the stage of forming the biofilm of exoelectrogenic microorganisms on the PBEFC anodes, and the production of hydrogen in a photobioelectrochemical fuel cell. A bioreactor installation of a photobioelectrochemical fuel cell with a volume of 1250 m<sup>3</sup> was designed. The calculated hydrogen daily volume, emitted in the bioreactor is 25.2 m<sup>3</sup>.

The hydrogen cost obtained with the developed technology is 350 UAH/kg, thus 15% lower than the average hydrogen cost received from renewable sources.

The research was carried out according to the scientific topics of environmental biotechnology and bioenergy department, namely: «Investigation of the biological degradation processes for organic waste of various origins as means of environmental protection at the station «Academician Vernadsky»», № ДР 0113U005685 (2013) «Photoelectrochemical conversion of waste and biomaterials for obtaining electric energy and energy carriers», № ДР 0113U001650 (2013 – 2014 years).

The scientific novelty of the results obtained in the dissertation research:

- the possibility of using a photocathode made from crystalline silicon as a photoelectrochemical component was theoretically grounded and experimentally proved;

- the technic of the biofilm formation of exoelectrogenic microorganisms with selective trophic activity, which includes the usage of a photoelectrochemical element as an additional energy source during the formation of biofilm, the addition of sulfate ions and acetate ions as selection factors and is based on alternating full and partial replacements of the nutrient medium is theoretically substantiated;

- the mathematical model of the biofilm formation process in a photobioelectrochemical fuel cell with a photoelectrochemical component, which allows to predict the operating parameters of the system (biomass growth, current, the amount of substrate in the growth medium) is developed;

- the minimum theoretical values of the voltage of the photobioelectrochemical fuel cell during hydrogen production in the case of using the lactic acid and various ways of oxidation of sulfur compounds on the anode were

established to be 0.35 V on the basis of thermodynamic calculations of the processes' parameters;

***got further development:***

- the development of high electrochemically active biofilm formation methods;
- usage of bioelectrochemical and photobioelectrochemical fuel cells for the disposal of liquid organic waste and wastewater treatment.

The practical significance of the obtained results.

The technological scheme of the hydrogen production in a photobioelectrochemical fuel cell during the purification of dairy wastewater was developed.

The results of the dissertation research were used in the project of reconstruction of sewage treatment facilities in Dubno city (implementation act dated 03. 27. 2017).

The results of the research have been implemented into the educational process for students studying in the field of Biotechnology, specialty "Ecological biotechnology and bioenergy" (implementation act dated 06. 29. 2017), and used for preparation and teaching of disciplines "Bioenergetics", "Bioelectrochemical bases of bioenergetics", " Biological and Chemical Sensory Systems ".

All practical results and theoretical work, submitted in the dissertation, are obtained personally by the competitor. The competitor analyzed the literary sources and defined the research tasks; improved laboratory settings; developed the method of biofilm formation, enriched with exoelectrogenic microorganisms.

The study of the hydrogen production in a photobioelectrochemical fuel cell using sodium acetate and model wastewater of the dairy factory was carried out by the author. The possibility a silicon photocell usage as a photoelectrochemical component for a photobioelectrochemical fuel cell was substantiated and experimentally proved. Technological and hardware schemes for the production of hydrogen for the use of wastewater from the dairy factory was developed. The

researches of the anode biofilm formation process in bioelectrical systems was conducted together with K. Schcurska.

Determination of the research perspective directions, formulation of the conclusions and objectives of the study were conducted together with scientific advisor. The dissertation was performed at the Department of Ecological biotechnology and Bioenergy of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" under the direction of Doctor of chemical sciences, prof. Ye. Kuzminskiy. The work is the result of independent research by L. Zubchenko.

19 scientific works were published on the dissertation topic including: 5 in the scientific professional editions of Ukraine (3 of them in scientific professional editions from international databases), 3 articles in other editions, 11 theses reports at all-Ukrainian and international conferences.

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

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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.

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.

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.

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.

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.

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

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.

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.

9. Зубченко Л.С. Використання мікробних паливних елементів для світлозалежного отримання водню /Л. С. Зубченко // Біотехнологія XXI 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 XXI 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 «ЛИОМОНОСОВ-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. требования: ПК с процессором 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 // 2<sup>nd</sup> 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.

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.

## Зміст

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП .....	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ.....	30
1.1 Використання живих систем для отримання водню .....	31
1.1.1 Отримання водню з використанням біоелектрохімічних систем .....	35
1.2 Біоелектрохімічні основи процесу отримання водню у МПЕ.....	41
1.2.1 Мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу.....	41
1.2.2 Фотоелектрохімічні мікробні паливні елементи для отримання водню	45
1.3 Аналіз можливості використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів для очищення стічних вод молочної промисловості .....	54
Висновки до розділу 1 та постановка задач дослідження.....	59
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА БІОЛОГІЧНОГО ОБ'ЄКТУ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ.....	62
2.1 Вибір біологічного об'єкта для процесу біоелектрохімічного отримання водню.....	63
2.2 Вибір та обґрунтування компонентів поживного середовища (субстрату) .....	65
2.3 Вибір та обґрунтування матеріалів та конструкції фотобіоелектрохімічної системи .....	67
2.4 Методика формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи .....	76
2.4.1 Опис експериментальної установки для процесу формування біоплівки .....	76
2.4.2 Приготування поживних середовищ (анодного та катодного розчинів)	78
2.4.3 Методика формування біоплівки шляхом почергової повної та часткової заміни анодного розчину .....	79
2.4.4 Особливості процесу формування біоплівки для отримання водню зі стічних вод молочної промисловості .....	81
2.5 Методика дослідження процесу продукування водню .....	82

2.5.1	Опис експериментальної установки для дослідження процесу продукування водню у фотобіоелектрохімічній системі.....	83
2.6	Оцінювання ефективності роботи фотобіоелектрохімічної системи .....	85
	Висновки до розділу 2 .....	86
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ БІОПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....</b>		<b>88</b>
3.1	Моделювання процесів формування біоплівки на аноді мікробного паливного елемента.....	88
3.1.1	Визначення швидкості споживання субстрату та константи Моно для асоціації екзоелектрогенів.....	94
3.1.2	Моделювання процесів росту мікробної асоціації в фотобіоелектрохімічній системі .....	96
3.1.3	Електрохімічне підґрунтя отримання водню в фотобіоелектрохімічних паливних елементах .....	104
	Висновки до розділу 3 .....	111
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОТРИМАННЯ ВОДНЮ В ФОТОБІОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ .....</b>		<b>114</b>
4.1	Фотобіоелектрохімічне отримання водню за використання ацетату натрію як єдиного джерела вуглецевого живлення.....	114
4.1.1	Дослідження процесу формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи шляхом почергової повної і часткової заміни анодного розчину .....	114
4.1.1.1	Мікроскопічне дослідження утвореної біоплівки .....	121
4.2	Дослідження ефективності виділення водню з натрію ацетату в фотобіоелектрохімічній системі .....	123
4.3	Біоелектрохімічне отримання водню зі стічної води молочної промисловості.....	127
4.4	Розробка технологічних основ отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за очищення стічної води молокозаводу .....	132
	Висновки до розділу 4 .....	140

РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ В ФОТОБІОЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ПАЛИВНОМУ ЕЛЕМЕНТІ .....	143
5.1 Розрахунок кількості працівників та фонду оплати праці .....	143
5.1.1 Розрахунок кількості працівників .....	143
5.1.2 Розрахунок фонду оплати праці .....	144
5.2 Розрахунок вартості основних фондів .....	145
5.3 Розробка калькуляції собівартості водню отриманого в фотобіоелектрохімічній системі .....	147
5.3.1 Розрахунок амортизації основних фондів .....	147
ВИСНОВКИ.....	150
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	152
ДОДАТКИ.....	170
Додаток А Вихід водню отриманий при зброджуванні різних субстратів ..	171
Додаток Б Мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу і субстрати, які вони споживають.....	172
Додаток В Перевірка адекватності отриманого рівняння Моно експериментальним даним .....	175
Додаток Г Стандартні значення ентропії та ентальпії утворення деяких речовин .....	180
Додаток Д Розрахунок та вибір основних споруд для здійснення процесу отримання водню за використання стічної води молокозаводу .....	181
Додаток Е Акти впровадження результатів дисертаційної роботи .....	196
Додаток Є Список публікацій здобувача за темою дисертації .....	201

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ**

АТФ	–	аденозин трифосфат
БЕХС	–	біоелектрохімічна система
БП	–	біоплівка
МПЕ	–	мікробний паливний елемент
НАД	–	нікотинамідаденіндинуклеотид
НАДФ	–	нікотинамідаденіндинуклеотид фосфат
ППМ	–	протонопровідна мембрана
ППС	–	протонопровідна система
СВ	–	стічна вода
ФБЕПЕ	–	фотобіоелектрохімічний паливний елемент
ФБЕХС	–	фотобіоелектрохімічна система
ФБР	–	фосфатний буферний розчин
ХСК	–	хімічне споживання кисню

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Розвиток промисловості, що тісно пов'язаний з енергоспоживанням, несе в собі не лише позитивні риси технологічного прогресу, а і спричиняє низку економічних та екологічних проблем, які в останні десятиріччя стають все більш помітними. Зокрема високі енергетичні потреби людства та недосконалі енергетичні технології призводять до постійного виснаження викопних енергетичних ресурсів. Переважне використання викопних невідновлювальних джерел енергії, зумовлене високою енергетичною ємністю та відносною простотою та дешевизною добування такої енергії, призвело до вичерпання великої кількості родовищ викопного палива.

Крім того, нагальною проблемою сьогодення є утворення великої кількості відходів виробництва та побуту. Велика кількість цих відходів, зокрема стічні води, відходи харчової промисловості ін., залишаються багатими енергією, проте сучасні технології виробництва не враховують та ніяк не використовують цей енергетичний потенціал.

Пошук нових джерел енергії зосереджений на використанні відновлювальних ресурсів, що включають отамання 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 пошук ефективних і дешевих технологій отримання водню є актуальною темою досліджень багатьох учених зі світовим іменем. Виходом є біотехнологічне отримання водню з енергетично багатих відходів та біомаси.

В Україні розробкою біотехнологічних методів отримання водню та енергоносіїв займаються Таширев О. Б., Голуб Н. Б., Гелетуша. Закордонні вчені, зокрема Б. Логан, Д. Ловлі, І. Кім., та ін., у зв'язку з пошуком шляхів отримання енергоносіїв та енергії дали нове життя дослідженням

біоелектрохімічних систем та фотобіоелектрохімічним паливним елементам зокрема. Перспективною галуззю використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів є утилізація відходів, багатих органічними речовинами.

Більшість досліджень в галузі проводяться за використання чистих культур мікроорганізмів, виділених з природних джерел, оскільки використання змішаних культур потребує тривалої процедури виділення асоціацій мікроорганізмів екзоелектрогенів, при цьому в результаті отримана культура не завжди має високу електрохімічну активність. Як основний субстрат поживного середовища найчастіше використовують відносно прості за будовою речовини, такі як 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 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 дисертаційної роботи.** *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 та обробки отриманих експериментальних даних використовували – вольтамперометрію – для визначення сили струму та напруги у 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 з використанням програмних засобів MS Excel та Mathcad.

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

***вперше:***

– 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», спеціальності, «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» (акт впровадження від 29.06.2017 р.), та використані в підготовці та викладанні 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); IV Міжнародна науково-практична конференція Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р.); V Міжнародна науково-практична конференція 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 симпозиум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії» (м. Київ, Україна, 18-19 травня 2017р.) (2<sup>nd</sup> ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry»).

**Публікації.** За темою результатами досліджень опубліковано 19 наукових праць, у тому числі 5 у наукових фахових журналах (з них три у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 у інших наукових виданнях та 11 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

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.

2.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

3.Зубченко Л. С. Світлозалежне отримання водню в паливних та біопаливних елементах/ Л. С. Зубченко, Є.В. Кузьмінський // Відновлювальна енергетика. – 2015. – Вип. 4. – С. 85-92

4. 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.

5. Zubchenko L., Kuzminskiy Ye. Characteristics of biofilm formation process in the bioelectrochemical systems, working in batch-mode of cultivation / L. Zubchenko, Ye. Kuzminskiy // Chem. Chem. Technol. – 2017. – Vol. 11. – №. 1. – P. 105–110.

6. 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.

7. 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.

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

9. Зубченко Л.С. Використання мікробних паливних елементів для світлозалежного отримання водню /Л. С. Зубченко // Біотехнологія XXI

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 XXI 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 «ЛИОМОНОСОВ-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. требования: ПК с процессором 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.

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.

## РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

Енергетична незалежність від традиційних викопних видів палива для багатьох країн має не лише екологічне але й економічне підґрунтя.

На сьогодні практично усі процеси від яких залежить існування людства потребують енергетичних затрат. Історично першим енергетичним ресурсам, який людина використовувала, була біомаса. Енергія, отримана в процесі спалювання біомаси та продуктів її переробки, використовувалася для отримання тепла та роботи перших найпростіших машин. За кілька останніх століть відбувся стрімкий перехід до використання викопних видів палива, зокрема кам'яного вугілля, природного газу, нафти та продуктів її переробки, що пов'язано з їх високою енергоємністю, простотою використання та значними на той час запасами. А кінець XIX – початок XX століття ознаменувалися швидким розвитком техніки, функціонування та виробництво якої вже було не можливе без значних затрат енергії, яку отримують переважно з викопних видів палива. Поряд із постійно зростаючою вартістю таких енергоресурсів, що зв'язано з виснаженням їх природних джерел, наразі постає іще одна не менш важлива проблема – це вплив на навколишнє середовище.

Спалювання викопних палив призводить до вивільнення в атмосферу великої кількості вуглекислого та інших парникових газів, що призводить до низки негативних впливів на довкілля.

Альтернативою вуглецевмісним енергоресурсам є водень, оскільки він має високу теплоємність. Ще однією перевагою використання водню як палива є його екологічність, оскільки при згорання утворюється єдиний продукт – вода.

Частка України у світовому виробництві енергоресурсів становить 3%, натомість споживання – 7%. При цьому лише 7 % енергії, яка виробляється в Україні, виробляється з відновлювальних джерел. Це надзвичайно мало навіть

в порівнянні з середнім значення використання відновлювальних джерел у світі – 24% [1].

Для продукування водню використовується багато способів, проте основну частину водню, який виробляється у світі (близько 95%), отримують з викопних джерел палива, зокрема природного газу [2]. Найпопулярнішими серед них є електроліз води, конверсія природного газу, газифікація вугілля, термохімічний розклад води та інші. Отримання водню за допомогою цих способів може здійснюватися за використання енергії викопних палив, ядерної енергії чи відновлювальних джерел (вітру, сонця, гідроенергетики, геотермальної енергії, енергії біомаси) [2]. Незважаючи на значну ефективність деяких з цих методів, наприклад, електролізу, вартість отриманого водню є високою. Це робить їх непридатними на цей час для масштабного отримання водню. Інші методи, – такі як газифікація вугілля і конверсія природного газу, призводять до вивільнення великої кількості вуглекислого газу в природне середовище. Тому, сучасні дослідження спрямовані на пошуки дешевих і екологічно безпечних способів отримання водню [3].

### **1.1 Використання живих систем для отримання водню**

Останнім часом, позжавився інтерес до біологічних методів отримання водню, оскільки використання мікроорганізмів дозволяє зменшити витрати, необхідні для здійснення процесу, крім того, почасти, цей процес може бути поєднаний зі знешкодженням шкідливих відходів або очищенням води.

Основними біологічними методами отримання водню є:

1. Ферментація (анаеробна і аеробна);
2. Отримання водню в процесі фотосинтезу;
3. Фотокаталітичне отримання водню – утворення водню здійснюється за рахунок біофотолізу води, системами фотосинтезуючих мікроорганізмів

або штучно створеними системами, які імітують системи природного біофотолізу води;

4. Отримання водню в біоелектрохімічних системах, типу мікробних паливних елементів (МПЕ) – здійснюється при використанні мікроорганізмів, які мають здатність виділяти електрони і протони, утворені в процесі життєдіяльності, назовні клітини. Електрони переносяться на анод, а потім у зовнішнє електричне коло. Протони переходять у катодну камеру через іонообмінну мембрану. Електрони і протони, вивільнені в реакції, рекомбінують на катоді утворюючи водень.

**1 Темнове бродіння або анаеробна ферментація** здійснюється мікроорганізмами різних видів, що відносяться до строгих і факультативних анаеробів, з використанням різних шляхів метаболізму, зокрема бродіння та анаеробного дихання [4].

Серед воденьпродукуючих мікроорганізмів виділяють строгі анаероби (*Clostridia* [5, 6], метилотрофи, метаногенні бактерії, археї), факультативні анаероби (*E. coli*, *Enterobacter* [5], *Citrobacter*, *Klebsiella oxytoca*) і навіть аероби (*Alcaligenes*, *Bacillus*). Останнім часом багато досліджень сфокусовано на використанні термофільних мікроорганізмів *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, *Thermoanaerobacterium* sp., зокрема *T. thrmosaccharolyticum* [7, 8] і *Thermotoga* sp., зокрема *T. maritima*, *T. elfii* і *Thermotoga neapolitana* [6], і, навіть, гіпертермофільних мікроорганізмів, наприклад *Caldoanaerobacter subterraneus* [6, 7].

Максимальний теоретичний вихід водню при ферментації становить 4 моль на моль спожитої глюкози і може бути досягнутий в процесі анаеробного ацетогенезу, коли єдиним кінцевим продуктом ферментації є оцтова кислота [6]. У випадку, коли замість ацетату продукується бутират, максимальний теоретичний вихід водню становить 2 моль на моль субстрату.

Утворення і накопичення в культуральному середовищі продуктів метаболізму, зокрема оцтової та бутилової кислоти [10 – 14], метану, а також, побічних продуктів етанолу, лактату, форміату та пропіонової кислоти [12],

2,3-бутаєндіолу, і ізопропанолу, які не можуть бути використаними мікроорганізмами як поживний субстрат, також призводить до зниження виходу водню.

Тому, на практиці, вихід водню зазвичай значно нижчий ніж теоретично можливий. З даних наведених в таблиці А.1. Додатку А. бачимо, що в більшості досліджень вихід водню не перевищує 1 моль на моль спожитого субстрату. Однією з основних проблем цього методу отримання водню є складність регулювання метаболізму мікроорганізмів. Водень найчастіше є побічним продуктом при ферментації різних речовин. Метаболічні шляхи, завдяки функціонуванню яких мікроорганізми здатні утворювати водень, часто призводять до утворення великої кількості різних продуктів – це зменшує практичний вихід водню.

## ***2 Отримання водню в процесі фотосинтезу***

Утворення водню в процесі фотосинтезу можливе у зелених водоростей, ціанобактерій та пурпурних бактерій. У зелених водоростей та ціанобактерій водень утворюється в процесі фотосинтезу за участі гідрогеназ, а також в процесі фіксації атмосферного азоту (у ціанобактерій) за участі нітрогеназ. Проблемою для отримання водню таким шляхом є те, що обидва ферменти інактивуються в присутності кисню [15 – 17], який утворюється в процесі фотосинтезу. Одним з найпоширеніших методів для створення безкисневого фотосинтезу є культивування водоростей за умов дефіциту сірки [19 – 22].

Отримання водню за допомогою ціанобактерій є технологічно простішим, оскільки, немає потреби штучно розділяти кисень і водень, що утворюються. Завдяки особливостям метаболізму ціанобактерій, а саме здатності до непрямого фотосинтезу, водень і кисень утворюються на різних етапах фотосинтезу таким чином вони розділені як у часі так і просторово, тому не відбувається інгібуючої дії кисню на гідрогеназу.

Отримання водню за використання фотосинтезуючих мікроорганізмів є досить перспективним біотехнологічним способом проте має ряд як суто технологічних, так і теоретичних проблем, які стоять на заваді широкому

впровадженню цього методу. Окрім вже зазначених потреб постійно вилучати кисень з середовища чи створювати умови сірчаного дефіциту, постає і кілька суто технологічних проблем. Наприклад, потреба клітин водоростей в інтенсивному освітленні не дозволяє використовувати як поживне середовище розчини, які мають високу мутність, та розчини з високою концентрацією самих клітин водоростей [14].

За присутності світла водень у пурпурних бактерій утворюється у реакціях, які перебігають за участі нітрогеназ, що є основним шляхом його утворення. Також можливе утворення водню за участі гідрогеназ, як у зелених водоростей [23, 24]. Для отримання водню пурпурні бактерії використовують органічні кислоти, наприклад, оцтову малонову чи глюкозу, а також інші органічні речовини. Максимальний теоретичний вихід водню може становити 12 моль  $H_2$  на моль глюкози, 4 моль  $H_2$  для оцтової кислоти і 6 моль  $H_2$  для молочної та маленової кислот [21]. Практичні результати зазвичай мають менший вихід.

За відсутності світла у пурпурних бактерій водень може виділятися при споживанні форміату з утворенням вуглекислого газу за участі форміат-гідроген ліазного комплексу (ФГЛ), що супроводжується відновленням  $НАД^+$  [21]; або при проходженні шифт-реакції утворення  $CO_2$  і  $H_2$  з  $CO$  [24, 25, 15], яка каталізується гдірогеназою і специфічною  $CO$ -гідрогеназою [26].

Вихід водню в процесі фотоферментації за участі пурпурних бактерій залежить від багатьох факторів, серед них значно знижують вихід водню мала інтенсивність світла, надмірна або замала концентрація субстрату, присутність іонів амонію чи контамінація середовища [19, 9].

### ***3 Фотокаталітичне отримання водню***

Для отримання водню при фотокаталітичному розкладанні води використовують органели клітин, в яких функціонують фотосинтетичні ланцюги – хлоропласти і хромопласти. Щоб уникнути ряду труднощів, що виникають при виділенні природних хлоропластів для створення

фотокаталітичних систем використовують синтетичний аналог хлорофілу [20, 27].

Розроблені модельні біохімічні системи біофотолізу води, на основі виділених з рослинних клітин хромопластів [27, 28, 29], які мають два спільних елементи: електрон-транспортний ланцюг (ЕТЛ) фотосинтезу і каталізатор для утворення водню, в якості якого можуть бути використані як біологічні (різноманітні гідрогенази), так і неорганічні (колоїдна платина [30, 23], RuO<sub>2</sub>, Os[27]) каталізатори, осаджені на фотосинтетичну мембрану зі сторони строми у місці генерування електронів у реакційному центрі ФС. В той же час, в якості відновника води може виступати як безпосередньо ферредоксин, так і спеціально введений в систему проміжний переносник електронів, який може виконує роль акцептора електронів з ЕТЛ хлоропластів і відновлювати воду [9] .

Втілення в життя ідеї отримання водню без використання цілих клітин, може дати можливість збільшити енергетичний вихід процесу, оскільки енергія не витрачатиметься на ріст і життєдіяльність самих клітин, а також зменшиться залежність системи від зовнішніх факторів, що могли б вплинути на життєдіяльність мікроорганізмів.

Недоліками таких систем є мала енергетична ефективність перетворення сонячної енергії в хімічну, яка для таких модельних систем не перевищує 0,2 %, в той час як теоретичне значення складає близько 17%. Другою суттєвою проблемою є недостатня стабільність таких систем у часі (до 30 днів) [9, 27].

### **1.1.1 Отримання водню з використанням біоелектрохімічних систем**

Хоча здатність мікроорганізмів генерувати струм було відкрито ще в 1910 р Поттером, для клітин *Escherichia coli* і *Saccharomyces* [31], активного розвитку дослідження в галузі мікробних паливних елементів набули в 80х роках ХХ ст., що пов'язують з встановленням зв'язку потужності, яку здатен генерувати МПЕ, із наявністю медіаторів [32]. Найбільшого поширення

набули праці таких вчених як Логан (Logan BE.), Ловлі (Lovley DR), Кім (Kim), Кац (Katz), Бенетто (Bennetto), Лі (Liu H) та їх співробітників.

В Україні дослідження використання біоелектрохімічних систем для отримання електричної енергії та водню проводяться з середини двохтисячних років під керівництвом професора Є. В. Кузьмінського на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» [33 - 38]. Зокрема проводилися дослідження спрямовані на використання асоціацій хемоорганотрофних мікроорганізмів для отримання електричної енергії [39], обґрунтування параметрів отримання водню в біоелектрохімічних системах [40, 41], використання біоелектрохімічних систем в комплексних технологіях біоконверсії відновлювальної сировини.

Біоелектрохімічні системи, такі, як мікробні паливні елементи – це системи, які використовують здатність мікроорганізмів-екзоелектрогенів переносити електрони, виділені під час дихання, назовні клітини для отримання електричної енергії чи водню. Пристрої, принцип роботи яких побудований на основі функціонування таких систем, називають біопаливні елементи [9]. Фактично МПЕ використовуються для перетворення енергії, яка наявна у органічних речовинах, донних відкладеннях, або асимілюється рослинами в електричну енергію.

Явище екзоелектрогенезу пов'язане з метаболічною особливістю деяких видів бактерій – здатністю використовувати в якості кінцевого акцептора електронів зовнішньоклітинні речовини.

Описано 4 механізми транспорту електронів від клітин мікроорганізмів до електрода (Рис 1.1):

- пряме перенесення;
- перенесення за рахунок медіаторів, що синтезуються мікроорганізмами;
- перенесення за рахунок штучних медіаторів;
- перенесення через пілі або нанодроти;

- перенесення через клітинний матрикс.

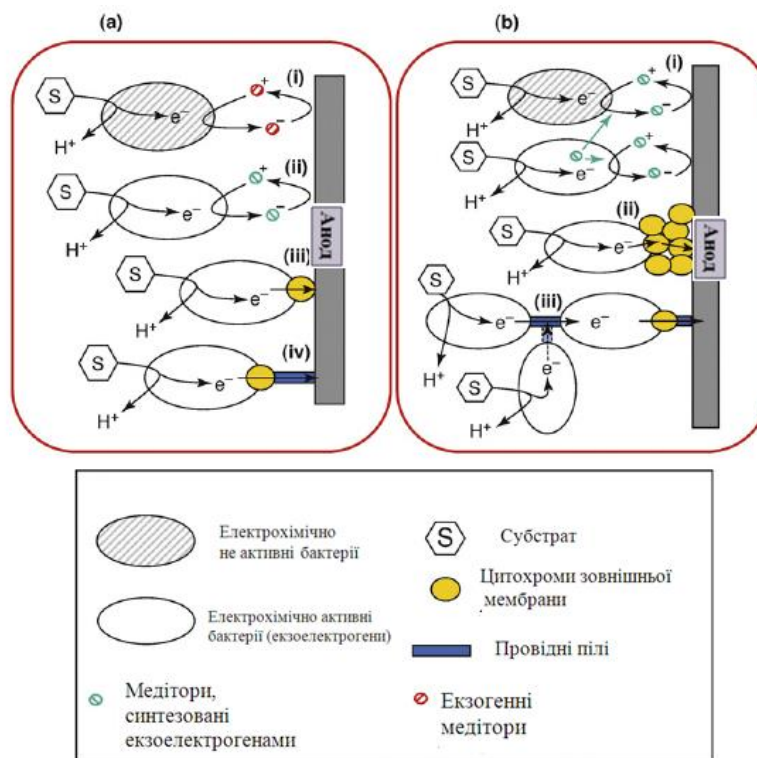


Рисунок 1.1 – Схема механізмів перенесення електронів від клітин до електрода [42]

(a) – механізми перенесення для поодиноких клітин: і – перенесення з використанням екзогенно-доданих медіаторів; ii – перенесення електронів за участі медіаторів синтезованих клітинами екзоелектрогенів, iii – пряме (безпосереднє) перенесення електронів через цитохроми зовнішньої мембрани iv – перенесення електронів через провідні пілі.

(b) – механізми перенесення, що враховують взаємодії між клітинами: і – перенесення електронів клітинами, які не здатні синтезувати медіатори, за допомогою медіаторів інших екзоелектрогенів; ii – пряме перенесення електронів через шар цитохромів (початковий етап формування міжклітинного матриксу); iii – перенесення електронів через провідні пілі і цитохроми зовнішньої мембрани кількох клітин [42]

*Пряме перенесення* – це безпосереднє перенесення електронів від зовнішніх поверхневих структур, зокрема цитохромів с-типу, які розташовані у зовнішній мембрані клітини, на електрод (рис. 1.1 (a,iii)) [43, 44].

Перенесення електронів, через зовнішню мембрану клітини спряжене з виходом протонів з клітини, аналогічно до звичайного мікробного метаболізму [45].

Такий тип перенесення електронів особливо важливий для систем, в яких біомаса екзоелектрогенів знаходиться в суспендованому стані, проте і за використання біоплівки перенесення електронів за допомогою медіаторів має суттєве значення. Серед мікроорганізмів здатність до синтезу медіаторів підтверджена для *Shewanella oneidensis* [46, 48, 50], *Geothrix fermentans* [48, 46] і *Pseudomonas* sp..

Біосинтез медіаторів є дуже енергетично ємним процесом для клітин мікроорганізмів, тому медіатори повинні мати здатність до зворотного окиснення і відновлення, що дозволяє використовувати їх багато разів [46].

Виявлення штучних медіаторів, які значно підсилювали ефективність екзоелектрогенезу, а отже і продуктивність самої БЕХС призвело до поживлення інтересу до МПЕ, проте нині більшість досліджень у цій галузі спрямовані на розвиток безмедіаторного екзоелектрогенезу через високу вартість штучних медіаторів та їх токсичність для мікроорганізмів-екзоелектрогенів та інших організмів, присутніх в біохімічних системах.

Багато мікроорганізмів, які не синтезують власні медіатори, можуть взаємодіяти з переносником, які синтезують інші види мікроорганізмів. Оскільки лише невелика кількість мікроорганізмів здатна синтезувати медіатори, для підвищення ефективності генерування струму, додають штучні сполуки, які мають окисно-відновні властивості і здатні виконувати функцію медіаторів електронів [51, 47, 43].

Схема перенесення електронів від клітини до електрода за допомогою медіатора зображена на рисунку 1.1 ii.

Штучні медіатори, так само як природні, можуть проходити через клітинні мембрани, акцептувати електрони від одного або більше переносників в середині клітини і поза клітиною [46]. При цьому відбувається проникнення медіатора (або зв'язування) через зовнішню мембрану клітин,

його відновлення за рахунок електронів [48], відновлений медіатор виходить з клітини у відновленому стані і переносить електрони до електроду [43].

Мікроорганізми, які проявляють екзоелектрогенні властивості при наявності в середовищі медіаторів представлені великою кількістю родів та видів, наприклад, *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, *Bacillus* sp. [46] і *Proteus* [52], більшість цих мікроорганізмів не мають зовнішньоклітинних структур для прямого перенесення електронів на анод, або коли пряме перенесення електронів до анода під час окиснення органічних речовин, у таких організмів дуже повільне [51].

Серед штучних медіаторів, які використовують варто виділити тіонін, бензилвіологен, 2,6-дихлорофеноліндофенол, 2-гідрокси-1,4-нафтохінон, а також різноманітні феназини, фенотіазини, феноксоазини, хелатні сполуки заліза і нейтральний червоний [46], а також метиловий фіолетовий, гумінові кислоти, фериціанід [51]. Одним з найбільш ефективних медіаторів вважають нейтральний червоний. Він може бути акцептором електронів від НАДН і відновлюється гідрогеназами і, можливо, форміат дегідрогеназою [46]. Тіонін або нейтральний червоний використовують в якості медіаторів для *Escherichia coli* чи *Actinobacillus succinogenes*, а також *Saccharomyces cerevisiae*. Вони можуть окислювати і відновлювати НАДН і НАД<sup>+</sup> [47].

Для мікроорганізмів, які функціонують у вигляді біоплівки характерне перенесення електронів через пілі (або нанодоти). Встановлено, що у анодних біоплівках, відбувається значне генерування струму, величина якого корелює з кількістю біомаси на аноді, хоча при цьому тільки нижній шар клітин контактує з анодом [48, 45]. Ця закономірність пояснюється наявністю провідних пілей, які утворюються як поверхневі структури клітині і функціонують як провідник для електронів від поверхні клітини до поверхні анода.

Функція пілей підтверджується дослідженнями в яких при вилученні розчинних медіаторів з середовища, клітини починають утворювати пілі [48].

Пілі слугують для перенесення електронів не лише на анод, а і від клітини до клітини. Крім того при контакті клітин у біоплівці електрони можуть передаватися через зовнішню клітинні структури. Таким чином, пілі і цитохроми зовнішньої мембрани клітин утворюють провідний міжклітинний матрикс (рис 1.1. (b,iii)) [48, 45], через який електрони переносяться з поверхневих і глибинних шарів біоплівки на анод. Багато мікроорганізмів використовують кілька видів перенесення електронів одночасно, або в залежності від умов культивування, наприклад, *Shewanella oneidensis* може утворювати провідні пілі [45], а також здійснювати пряме перенесення через с-цитохроми [42].

Знання механізмів перенесення електронів, від клітин екзоелектроенів до анода відіграє важливу роль при виборі дизайну та матеріалу анода .

Окрім отримання електричної енергії МПЕ використовують і для інших цілей. Так, найбільша кількість досліджень, в яких використовують модифіковані МПЕ, направлена на отримання водню. Іншими напрямками є отримання метану і пероксиду водню [53], а також знесолення води [54, 55].

Конструктивно біоелектрохімічна система являє собою двокамерну (анодний і катодний напівелемент) систему, анод і катод якої, сполучені зовнішнім електричним колом, а напівелементи розділені протонобмінною мембраною. Мікроби, які іммобілізовані в біоплівці у анодному напівелементі, метаболізують вуглецеві субстрати, при цьому генерують електрони і протони.

В загальному випадку для ацетату реакція, яку здійснюють мікроорганізми на аноді описується рівнянням:



Через ланцюг переносу електронів електрони переходять до зовнішньої мембрани клітини, а потім до електрода (анода), звідки у зовнішнє електричне коло.

Протони ж, через протонопровідну мембрану переходять у катодний напівелемент, де на катоді рекомбінують з електронами відповідно до реакції:



Через різницю потенціалів на катоді і аноді формуються електричний струм і напруга у електричному колі біопаливного елемента [56]. За аеробних умов, у процесі рекомбінації електронів і протонів бере участь кисень і утворюється вода відповідно до реакції:



оскільки потенціал утворення молекули води значно нижчий ніж водню і тому цей процес більш термодинамічно вигідний. Для отримання водню в таких системах, по-перше, необхідно модифікувати біоелектрохімічної системи, шляхом створення анаеробних умов в катодній камері. По-друге, враховуючи, що для відновлення водню на катоді необхідний електрохімічний потенціал становить  $-0,41$  В, а відповідно до останніх досліджень анодний потенціал при розімкненому колі становить  $-0,300$ В [43], то для подолання термодинамічного бар'єру виділення водню необхідним є прикладання зовнішньої напруги до катода, більшої ніж  $0,11$  В [57].

## **1.2 Біоелектрохімічні основи процесу отримання водню у МПЕ**

### **1.2.1 Мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу**

Основним елементом, який забезпечує функціонування біоелектрохімічних систем є мікроорганізми [48, 56, 58]. Групу мікроорганізмів, які для забезпечення своєї життєдіяльності здійснюють повне окиснення органічних речовин, при цьому переносять електрони назовні клітини назвали екзоелектрогени [48].

Природними джерелами виділення мікроорганізмів-екзоелектрогенів є стічна вода, активний мул, донні відкладення [58, 59], ґрунт [60].

В процесі розвитку біоелектрохімічних систем здатність до екзоелектрогенезу була відкрита як для окремих мікроорганізмів, так і для змішаних культур, в аеробних і анаеробних умовах [51].

Біоелектрохімічні системи, які мають змішані культури мікроорганізмів, здатних до екзоелектрогенезу, зазвичай відрізняються більшою густиною струму ніж ті, в яких використовуються чисті культури мікроорганізмів [58, 61, 49]. Наприклад, в [53] встановлено, що *Shewanella oneidensis* стабільно генерує струм з силою значно меншою ніж угруповання зі змішаною культурою у біоелектрохімічній системі. БЕХС, інокульовані *Geobacter sulfurreducens* можуть виробляти струм і водень з такою ж ефективністю, як і інокулюм зі змішаною культурою [53].

Це може пояснюватися тим, що комплексна суміш органічних речовин, яка присутня у більшості стічних вод, вимагає присутності різноманітного мікробного угруповання для окиснення органічних речовин, оскільки, багато екзоелектрогенів можуть споживати лише обмежене коло субстратів [53].

Однак за іншими даними при використанні змішаних культур спостерігається низька здатність перенесення електронів до анода, або вона взагалі відсутня [45]. Ці дані підтверджують думку про те, що виробництво струму може залежати від присутності окремих штамів. Низьку ефективність генерування електрики і водню змішаним культурами, часто пов'язують з заселенням анода мікроорганізмами, які не мають здатності до електрогенезу, але були наявні в тих джерелах мікроорганізмів, які використовували для формування біоплівки на аноді. Імобілізація на аноді мікроорганізмів, які не є ефективними в продукуванні струму може заважати доступу електрогенів (при прямому перенесенні) або медіаторів до анода [49].

Першими здатність до екзоелектрогенезу була виявлена у мікроорганізмів, які здатні до прямого перенесення електронів на анод біоелектрохімічної системи. Серед них найбільш вивчені мікроорганізми родини *Geobaetereae*, роду *Geobaeter* особливо *G. sulfurreducens* [46, 50], *Desulfuromonas* [48] та *Shewanella*, зокрема *Shewanella oneidensis*. Проте здатність до екзоелектрогенезу не обмежується лише вказаними видами мікроорганізмів.

Тому загалом генерувати електричний струм в біоелектрохімічній системі можуть мікроорганізми різних еволюційних груп, які належать наступних родин: *Geobacteraceae*, *Desulfuromonaceae*, *Alteromonadaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Pasteurellaceae*, *Clostridiaceae*, *Aeromonadaceae*, і *Comamonadaceae* [49, 62], *Gammaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Rhizobiales*, *Clostridia*. При термофільному режимі такі властивості мають також *Thermincola carboxydophila*, *Deferribacter ferribacter*, *Coprothermobacter sp.* [49].

Здатність до електрогенезу у присутності медіаторів наявна у таких організмів, як *Escherichia coli*, *Actinobacillus succinogenes* [52], *Pseudomonas fluorescense*, *Pseudomonas putida* [63], також *Proteus vulgaris* [52] і навіть дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* [64, 61] і *Hansenula anomala* [65]. Також існують дослідження, в яких повідомляється про наявність здатності до електрогенезу у метаногенів.

У таблиці Б.1 (Додаток Б). наведено найпоширеніші мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу та субстрати, які вони споживають. Також наведено необхідність медіаторів для проходження процесу екзоелектрогенезу.

Електрохімічно активні мікроорганізми у БЕХС можуть перебувати у вигляді біоплівки та суспендовані у розчині (рис.1.2.).

Те, які мікроорганізм переважають на аноді залежить від умов. Важливим є контроль при виборі матеріалу анода, як поверхні для колонізації мікроорганізмами. Цей контроль має на меті визначення і виключення з анодофільного угруповання мікроорганізмів, які мають спорідненість до матеріалу електрода, але не потребують його як акцептора електронів [45].

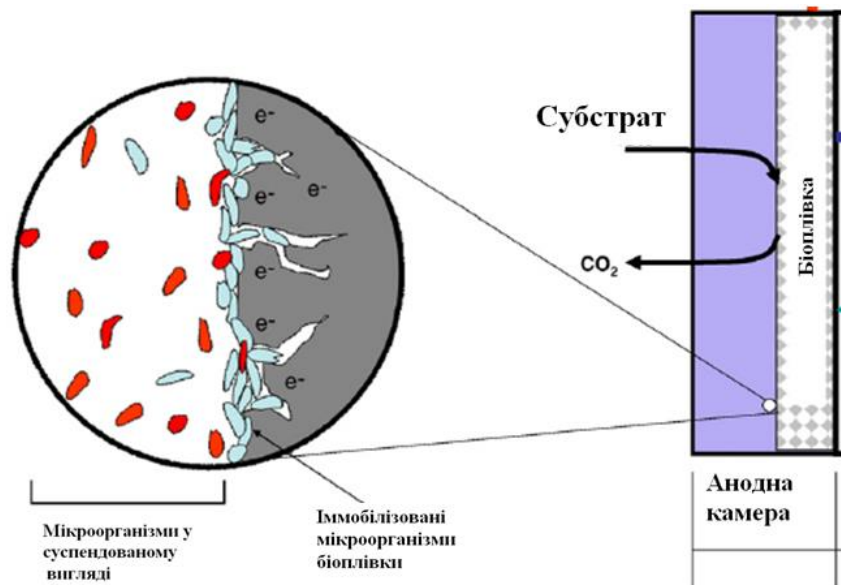


Рисунок 1.2 – Просторове розміщення анодофільного консорціуму на поверхні анода [66]

Найчастіше формування біоплівки проводять шляхом циклічного внесення посівного матеріалу і поживного субстрату до реактора [67]. Зазвичай цикл закінчується, коли відбувається виснаження субстрату внаслідок чого різко знижується сила струму в системі. По закінченню кожного циклу вносять новий посівний матеріал та поживне середовище, попередньо очистивши та вимивши реактор. Контроль процесу проводять шляхом вимірювання сили струму чи напруги, яку генерують мікроорганізми у МПЕ. Процес формування біоплівки вважають закінченим коли, декілька циклів підряд МПЕ досягає стабільного значення вимірюваного параметру (сили струму, напруги). Часто після цього проводять другу стадію процесу формування біоплівки. Двостадійний метод формування біоплівки включає декілька циклічних внесень посівного матеріалу на першій стадії, з подальшим збагаченням утвореної біоплівки на другій стадії, під час якої додають лише субстрат без внесення посівного матеріалу [4].

Набагато рідше для формування біоплівки використовують проточний режим роботи реактора [9]. Такий режим передбачає безперервну подачу

свіжого посівного матеріалу та субстрату до реактора, а також, відповідно, і постійний відбір культурального розчину з реактора.

Оскільки, багато екзоелектрогенів виявлених в МПЕ є метал-відновлюючими бактеріями, розробили метод швидкого селекціонування, який включає етап вирощування на середовищі, що містить кристалічний оксид заліза [57]. Даний метод полягає у вирощуванні початкової біоплівки на аноді МПЕ з подальшим перенесенням її на середовище з кристалічним оксидом заліза. Після культивування на середовищі з оксидом заліза мікроорганізми, у яких виявляють здатність окиснювати залізо виділяють та знову переносять у реактор МПЕ.

Одностадійний метод технологічно найпростіший, проте завдяки йому рідко вдається отримати біоплівку з високою екзоелектрогенною активністю особливо при використанні стічних вод або активного мулу як джерела мікроорганізмів. Інші відомі методи дозволяють отримати біоплівку з високою активністю, проте часто довготривалими і вимагають більших затрат праці та реактивів, тому їх використання часто обмежене лабораторними дослідженнями.

### **1.2.2 Фотоелектрохімічні мікробні паливні елементи для отримання водню**

Одним із напрямків подальшого розвитку біоелектрохімічних систем став пошук методів, які б забезпечили якомога більшу їх автономність, тобто незалежність від зовнішніх джерел енергії.

Використання сонячної енергії, як джерела додаткової енергії біоелектрохімічних систем втілено у фотобіоелектрохімічних паливних елементах, які поєднують мікробні та фотоелектрохімічні паливні елементи.

На сьогодні розроблено кілька різних модифікацій, які функціонують за чотирьохелектродними, трьохелектродними та двохелектродними схемами.

Зазвичай гібридні системи для отримання водню складаються з двох електродів біоелектрохімічної системи та двох електродів фотоелектрохімічного елемента (чотирьохелектродні) або з біоанода та фотокатода (двохелектродні).

При використанні двоелектродних схем виділення водню відбувається безпосередньо на фотокатоді (на межі поділу фаз фотокатод/розчин), тому важливо, щоб катодний розчин мав невисоку мутність для ефективного опромінення катода світлом. В ФБЕПЕ, які мають три, або чотири електрода виділення водню відбувається на катоді мікробного паливного елемента, а фотокатод зазвичай розміщують зовні реактора ФБЕПЕ, що сприяє більш інтенсивному використанню світлового потоку.

Для ефективної роботи фотобіоелектрохімічної системи матеріал, з якого виготовлений фотокатод, повинен мати підходящу для компонування з мікробним паливним елементом структуру енергетичних рівнів. Зокрема, енергія нижнього краю зони провідності має бути більш негативною ніж електрохімічний потенціал відновлення водню на катоді ( $-0,414$  В). Крім того, важливо, щоб енергія верхнього краю валентної зони була більш позитивною, ніж потенціал анода ( $-0,2$  В ÷  $(-0,28)$  В). Значення окисно-відновного потенціалу анода, в свою чергу, залежить від значення окисно-відновного потенціалу реакції окиснення субстрату та виду перенесення електронів до анода. При прямому перенесенні електронів від клітин до анода визначальним буде потенціал цитохромів зовнішньої мембрани клітин електрохімічно-активних мікроорганізмів, а при опосередкованому перенесенні (перенесення за допомогою медіаторів) – потенціал окиснення розчинних медіаторів [68, 69].

Вперше, метод вирішення проблеми пошуку додаткових джерел енергії був запропонований Аджай (Folusho F. Ajayi) та Кім (Kyoung-Yeol Kim) зі співавторами [70, 71], які розробили чотирьохелектродну систему, в якій використовували фотоелектрохімічний паливний елемент як джерело додаткової енергії для отримання водню в біоелектрохімічній системі. Ця

система нагадує фотоелектролізер, за винятком того, що джерелом протонів і електронів виступає не вода, а органічні речовини, а каталізатором реакції – клітини мікроорганізмів. Крім того, в такій системі не утворюється кисень [72]. Для підвищення квантового виходу асиміляції сонячного випромінювання використовували сенсibiliзований барвником сонячний елемент (СБСЕ), який функціонував на основі оксиду титану, покритого шаром рутенієвого барвника (N719), використовуючи при цьому медіатор – йодид/трийодид.

Утворення водню на катоді біоелектрохімічної системи можливе завдяки електронам, що утворюються при опроміненні світлом молекул рутенієвого барвника і через шар наночастинок діоксиду титану та скла переносяться на катод біоелектрохімічної системи. Це підвищує окисно-відновний потенціал катода біоелектрохімічної системи до рівня, достатнього для відновлення водню при рН 7. Регенерація молекул рутенієвого барвника відбувається за рахунок електронів, які генеруються екзоелектрогенами на аноді біоелектрохімічної системи.

За допомогою контрольних дослідів показано, що отримання водню в цій системі неможливе без участі електронів, які отримані отриманих при окисненні поживних субстратів екзоелектрогенами, оскільки без додавання ацетату натрію не відбувалося виділення водню через занадто високе значення катодного потенціалу (близько  $-340$  мВ в порівнянні з Ag/AgCl) [68]. Кулонівська ефективність та ефективність перетворення ацетату становили  $40 \pm 2\%$  та  $30,5 \pm 2,5\%$  відповідно. Ефективність катодного відновлення водню –  $78 \pm 2,5\%$ .

У інших роботах цієї ж групи [73] продемонстровано можливість отримання водню у гібридних системах БЕХС-СБСЕ навіть при використанні вуглецевого катода замість платинового. Встановлено, що при досягненні значення фотонапруги  $0,7$  В, різниці в ефективності генерування водню у системах з вуглецевим катодом та катодом, виготовленим з вуглецевої тканини покритої платиною практично немає. При менших значеннях

фотонапруги ефективність генерування водню за використання катода з вуглецевої тканини становила 71,3–77,0%, а для катода з вуглецевої тканини, покритої платиною – 79,3–82,0% [72, 73].

Розроблені двохелектродні системи в яких замість цілого фотоелектрохімічного елемента використовували фотокатод [74 – 76].

ФБЕПЕ цього типу побудований як звичайний МПЕ з двома комірками, де фотокатод і біоанод, розділені протонобмінною мембраною (ПОМ) [74]. Електрони, які генерують екзоелектрогени на аноді заміщують дірки, утворені при збудженні напівпровідникового катода світлом, а електрони, що накопичуються у зоні провідності фотокатода беруть участь в утворенні молекули водню.

Ченг зі співавторами [75] досліджуючи ефективність використання фотокатода та його вплив на продуктивність фотобіоелектрохімічного паливного елемента, використовували напівпровідниковий фотокатод, виготовлений з нанокристалічного діоксиду титану –  $\text{TiO}_2$  напівпровідника *n*-типу, який має ширину забороненої зони 3,2 – 3,35 eV. Біоанодом у цьому дослідженні слугував вуглецевий електрод у вигляді йоржа з іммобілізованими екзоелектрогенами *Shewanella oneidensis* MR-1. Продуктивність цього елемента становила  $4,2 \text{ мл H}_2 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{день}^{-1}$ .

При використанні рутилу (одна з модифікацій кристалічного  $\text{TiO}_2$ ) максимальне значення густини потужності досягало  $12,03 \text{ Вт/м}^3$  при освітленні, що значно перевищувало показники, отримані без освітлення –  $7,64 \text{ Вт/м}^3$  [76]. Напруга холостого ходу (при освітленні) становила 519 мВ, а густина струму при короткому замиканні  $-50,91 \text{ А/м}^3$ . При порівнянні рутилового і платиного катодів за робочих умов в мікробних паливних елементах, значення густини потужності становили 2,7 та  $3,6 \text{ Вт/м}^3$  для рутилу та платини відповідно [72].

Qian F., [74], на відміну від попередників, використовували для виготовлення фотокатода напівпровідник *p*-типу, виготовлений з  $\text{Cu}_2\text{O}$ -нанодроту, який занурений у безкисневий буферний розчин (для того, щоб не

було можливості відновлення протонів з утворенням  $\text{H}_2\text{O}$ ), в якості анода використовували карбоновий електрод, інокульований мікроорганізмами-екзоелектрогенами *Shewanella oneidensis* MR-1. Електроди з'єднані за допомогою зовнішнього провідника.

Електронна структура зон фотокатода виготовленого з  $\text{Cu}_2\text{O}$  є ідеальною для використання в фотобіоелектрохімічній системі ( $-0,69$  В – зона провідності,  $1,51$  В – валентна зона, ширина забороненої зони  $2,2$  еВ), при окисно-відновному потенціалі цитохромів зовнішньої мембрани клітин екзоелектрогенів  $0,3 - 0,1$  В, і необхідному електрохімічному потенціалі для відновлення водню –  $0,41$  В (Рис 1.3 (б)).

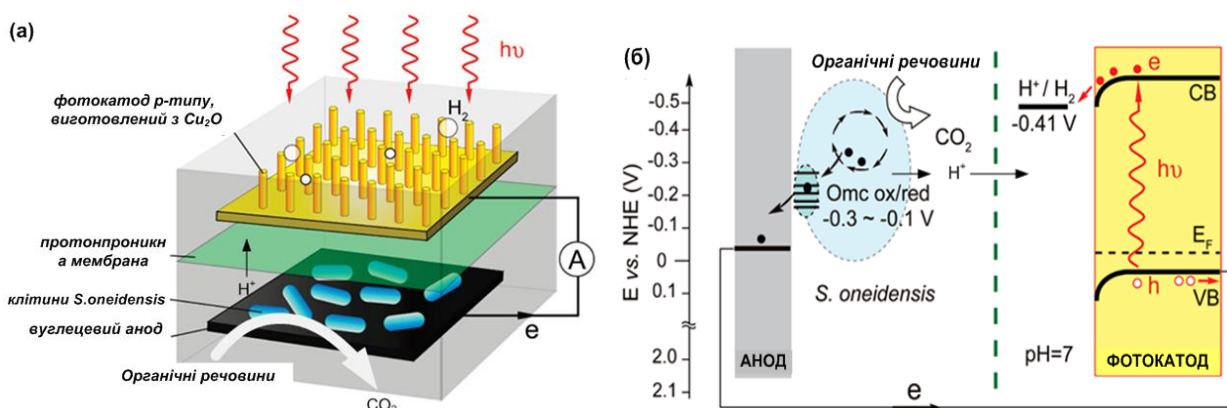


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення (а) – фотобіоелектрохімічного паливного елемента [74]; (б) – розподілу енергетичних рівнів та перенесення зарядів у фотобіоелектрохімічному паливному елементі на прикладі системи з фотокатодом р- типу з  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Е, В – в порівнянні зі стандартним водневим електродом

Крім того, використання саме нанодроти збільшує площу поверхні електрода одночасно залишаючи незначною ширину зони для можливої дифузії електронів, що може підвищити ефективність розподілення та збирання носіїв на катоді.

ФМПЕ генерував пікові струми з густиною порядку  $5-10$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . В кожному колі живлення поточна пікова густина струму становила близько

15 мкА/см<sup>2</sup>, яка підтримувалася протягом 24 год, і генерувалася густина заряду в середньому 7,2 мКл/см<sup>2</sup> [74].

Розроблений в [77] ФБЕПЕ складається з мікробного паливного елемента та фотоелектрохімічного елемента та має 4 електроди (Рис. 1.4). Електроди розміщені у трьох відокремлених камерах. Дві камери мікробного паливного елемента розділені протонобмінною мембраною та містять біоанод, виготовлений з вуглецевої тканини з іммобілізованою біоплівкою *Shewanella oneidensis* MR-1 та катод, виготовлений з вуглецевої тканини, з електрохімічно нанесеними наночастинками платини.

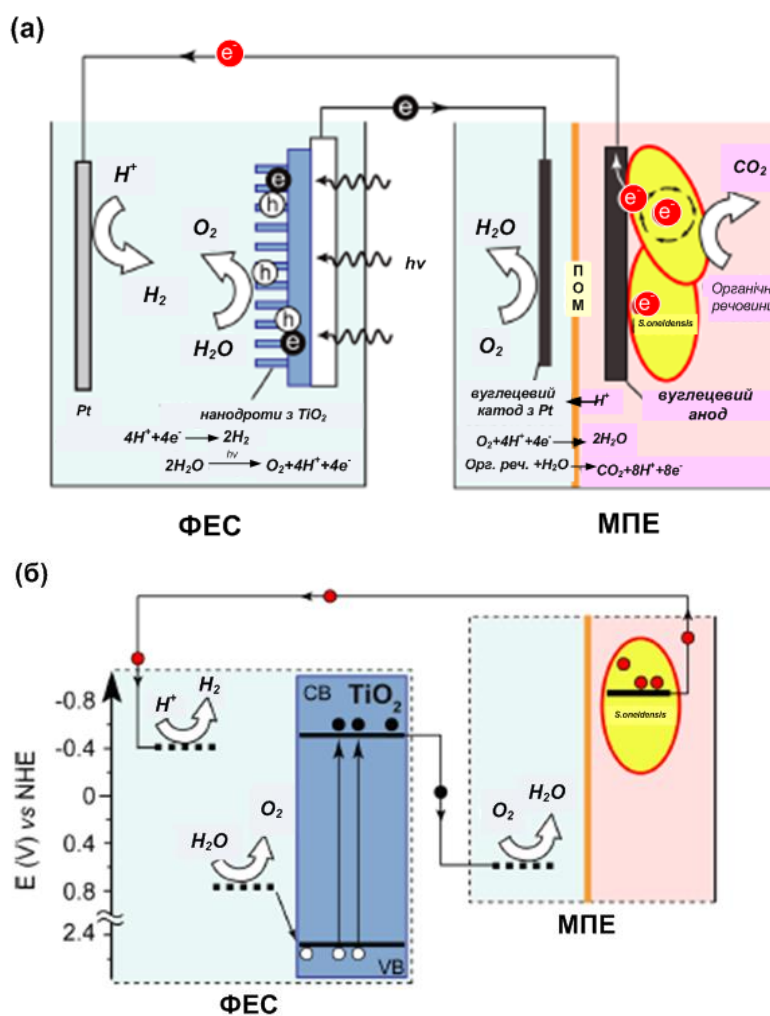


Рисунок 1.4 – а – схема функціонування ФБЕПЕ [77]; б – схема розміщення енергетичних рівнів та перенесення електронів у ФБЕПЕ з фотокатодом з  $\text{TiO}_2$

В однокамерному фотоелектрохімічному паливному елементі розміщені фотоанод з диоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ) та платиновий катод. Електроди з'єднані таким чином, що біоанод з'єднаний з катодом фотоелемента, а фотоанод з катодом мікробного паливного елемента. Виділення водню відбувається на катоді фотоелемента за участі електронів, які генерують мікроорганізми на біоаноді. Протони, які беруть участь в утворенні водню утворюються внаслідок реакції розкладання води на фотокатоді. Густина струму в ФБЕПЕ досягала  $1,25 \text{ mA/cm}^2$ . При використанні побутових стічних вод як субстрату для МПЕ протягом 48 год значення ХСК знизилося на  $300\text{-}400 \text{ mg/dm}^3$  (від  $500\text{-}600$  до  $200 \text{ mg/dm}^3$ ). Кулоівська ефективність становила 64%.

Відсутність мембрани між електродами знижує дифузійні втрати, які виникають при проходженні водню через мембрану в звичайних МПЕ.

Не зважаючи на високу ефективність системи за рахунок зниження втрат, значним недоліком залишається те, що водень, який відновлюється на катоді утворюється в суміші киснем, який є другим продуктом розкладання води на фотокатоді.

Триелектродні фотобіоелектрохімічні паливні елементи, які складаються з двох електродів біоелектрохімічної системи (біоанод та катод) та фотоелектрода (зазвичай n-типу), зазвичай використовують для отримання електричної енергії. На практиці на продуктивність біоелектрохімічних систем значний вплив чинить швидкість рекомбінації молекул води на катоді мікробного паливного елемента.

При послідовному підключенні фотоелектрода в електричне коло МПЕ, окисно-відновний потенціал катода МПЕ знижується за рахунок електронів, які генеруються при освітленні фотокатода. При зниженні окисно-відновного потенціалу катода швидкість катодної реакції збільшується, що призводить до підвищення продуктивності ФБЕПЕ.

Проте використання ФБЕПЕ, які працюють п принципі трьохелектродної схеми не обмежується лише отриманням електричної енергії.

Побічні процеси, які відбуваються на електродах становлять значний інтерес з точки зору використання ФБЕПЕ в енергетиці та очищенні стічних вод. Наприклад можливе отримання метану з вуглекислого газу в ФБЕПЕ, з фотокатодом з диоксиду титану (Рис. 1.5 ) [78].

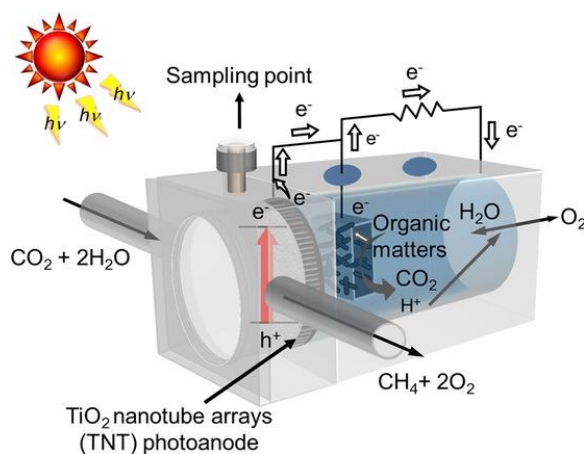


Рисунок 1.5 – Схема трьохелектродного фотобіоелектрохімічного паливного елемента для отримання електричної енергії та метану [78]

Анод та катод МПЕ розміщені в одній камері, а фотокатод в іншій. При освітленні фотокатода генеруються електрони, які надходять у зовнішнє електричне коло, і дірки. Вуглекислий газ подається в камеру фотокатода де на межі поділу фаз електрод/середовище відбувається реакція утворення метану і кисню з  $\text{CO}_2$  і води. В цій реакції утворюються електрони, які заміщують дірки в валентній зоні фотокатода.

Також на фотокатоді може відбуватися руйнування чи перетворення складних сполук (Рис. 1.6).

Зокрема досліджено, що ФБЕПЕ з додатковим фотокатодом з диоксиду титану можливе руйнування метиленового синього. При цьому руйнування метиленового синього відбувається як за рахунок діяльності мікроорганізмів, так і за рахунок взаємодій з продуктами вільнорадикальних реакцій, що утворюються на фотокатоді при збудженні напівпровідника світлом [79].

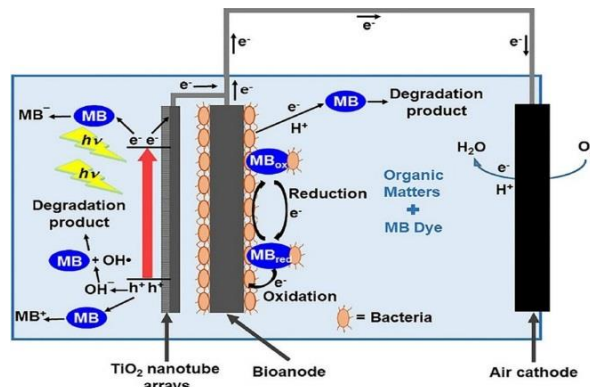


Рисунок 1.6 – Схема фотобіоелектрохімічного паливного елемента в якому відбувається руйнування метиленового синього [79]

Таким чином, фотобіоелектрохімічні мікробні паливні елементи є поєднанням фотоелектрохімічних паливних елементів та власне мікробних паливних елементів. Використання напівпровідникового фотокатода сприяє процесу передачі електронів від мікроорганізмів у зовнішнє електричне коло фотоелектрохімічного мікробного паливного елемента, а також при правильному підборі напівпровідника, в анаеробних умовах, дозволяє отримувати водень без додаткового прикладання напруги [74].

Незважаючи на велику кількість досліджень, які проводяться в галузі біоелектрохімічних систем і фотобіоелектрохімічних паливних елементів, зокрема, та досить високі показники продуктивності цих паливних елементів багато аспектів в технології отримання водню в ФБЕПЕ потребують подальших досліджень. Нижче приведені основні питання, які потребують розгляду та дослідження.

Отримання асоціації електрохімічно активних мікроорганізмів – екзоелектрогенів.

В більшості досліджень використовують чисті культури екзоелектрогенних мікроорганізмів, оскільки вони завжди мають високу активність та забезпечують стабільну роботу системи. При практичному використанні ФБЕПЕ, коли субстратом для екзоелектрогенів є органічні відходи і стічні води застосування чистих культур є небажаним, оскільки асоціації мікроорганізмів є більш метаболічно гнучкими – спроможними

споживати велику кількість органічних речовин, наявні у комплексних субстратах.

Вибір матеріалів для виготовлення фотоелектрохімічного елемента.

Найчастіше для виготовлення фотоелектрохімічної складової фотобіоелектрохімічних паливних елементів використовують оксид титану та його модифікації. Незважаючи на досить високу ефективність катодного відновлення водню для паливних елементів з фотокатодом з диоксиду титану, виготовлення таких катодів є досить складним і вартісним, а ККД відносно невисоким. Можливість використання інших світлочутливих матеріалів, як складової ФБЕПЕ практично не досліджена.

### **1.3 Аналіз можливості використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів для очищення стічних вод молочної промисловості**

Основним відходом молочної промисловості є рідкі відходи, які утворюються в процесі виробництва продукції та миття обладнання. Окрім знезаражуючих агентів, детергентів, поверхнево-активних речовини, каустичної соди, які використовуються для миття та дезінфекції обладнання, до стічних вод можуть також потрапляти сироватка, фільтрати та розсоли від приготування сирів тощо [80, 81]. Широкий асортимент продукції, який потребує різних технологічних ліній та особливості технологічного процесу спричиняють коливання складу та витрат стічних вод [82]. Тому для стічних вод підприємств молочної промисловості характерні високий вміст органічних речовин: білків, вуглеводів, жиру, високі значеннями ХСК, БСК та концентрації завислих речовин [80, 81]. Багато з забруднюючих компонентів важко піддають біологічній деструкції, наприклад, молочний жир [83]. Враховуючи особливості технологічного процесу стічні води надходять в каналізаційну мережу вже забруднені мікроорганізмами, тому, дуже швидко відбуваються процеси мікробіологічної деструкції органічних речовин, часто з утворенням важкоокиснюваних продуктів, зокрема органічних кислот.

Наявність лактози та глюкози сприяє зниженню рН (може сягати 4,5 – 3) стічної води [84] через діяльність молочнокислих мікроорганізмів. Молочна кислота, що утворюються внаслідок молочнокислого бродіння, крім того, що впливає на рН, має високу стійкість до деструкції. Велика кількість молочної кислоти, утворюється в процесі виробництва кисломолочної продукції, і міститься стічних водах, ще до потрапляння їх в мережу каналізації.

Усереднені значення основних показників забруднення стічних вод молочної промисловості наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.1 – Узагальнена характеристика стічних вод молочної промисловості [85]

Показник	Значення
ХСК	600-8500 мгО <sub>2</sub> /л
БСК5	300-4800 мг Ог/л
азот загальний	20-168 мг/л
лактоза	0,04 – 0,25 %,
протеїн	0,075 – 0.26%
жир	0,01 – 0,15 %
рН	4,5 – 8
температура	16 – 33 °С

Типова технологія очищення стічних вод молочної промисловості включає: стадії механічного очищення, аеробне очищення в спорудах біологічного очищення, доочищення на фільтрах або біофільтрах, знезаражування. Для очищення висококонцентрованих вод до показників, які дозволяють скидати води у водойми часто необхідно влаштовувати кілька ступенів аеробного очищення.

Високі концентрації органічних речовин у стічній воді потребують не лише усереднення, а і розбавлення стоку перед подачею в аеротенки.

Для зниження концентрації органічних забруднень перед аеробним очищенням та для підвищення ефективності процесу видалення азоту використовують різноманітні анаеробно-аеробні технології, які передбачають

влаштування однієї чи кількох анаеробних стадій, що передують аеротенку [80, 85].

Перевагами анаеробного процесу очищення стічних вод є:

- низькі затрати енергії, в порівнянні з аеробним, оскільки не використовується аерація і інтенсивне перемішування;
- можливість отримання біоводню, використання якого дозволить частково покрити енергетичні витрати підприємства;
- менша кількість надлишкового активного мулу (при анаеробному процесі утворюється на 70% менше надлишкового активного мулу);
- відсутність піноутворення, що може виникати в аеротенках [82].

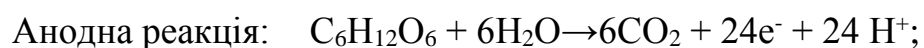
Метанове бродіння є найбільш поширеним аеробним процесом, який використовують в водоочищенні, проте біогаз, який отримують в результаті цього процесу містить велику кількість домішок, зокрема  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ . Продукти, що утворюються при метановому бродінні є ще досить енергоємними і можуть бути важкоокиснюваними [82].

Використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів як однієї з анаеробних стадій чищення стічної води для підприємств молочної промисловості є альтернативою метановому зброджуванню.

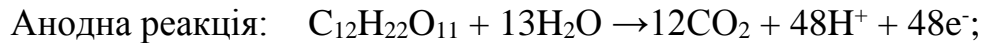
ФБЕПЕ використовують мікробні асоціації, до яких входять екзоелектрогени і ферментативні мікроорганізми, завдяки цьому ряд сполук, які видаляються на цьому етапі надзвичайно широкий.

Для більшості екзоелектрогенів характерний метаболізм за типом анаеробного дихання, при якому кінцевим акцептором електронів, що утворюються в процесі розкладання органічних речовин є зовнішньоклітинний електронний акцептор (в ФБЕПЕ – анод).

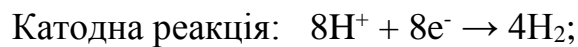
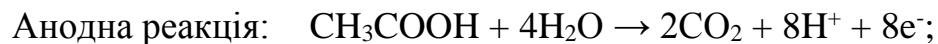
Так, при використанні глюкози в якості основного компонента поживного середовища, загальна реакція окиснення має вигляд [49]:



При споживанні сахарози [42]:

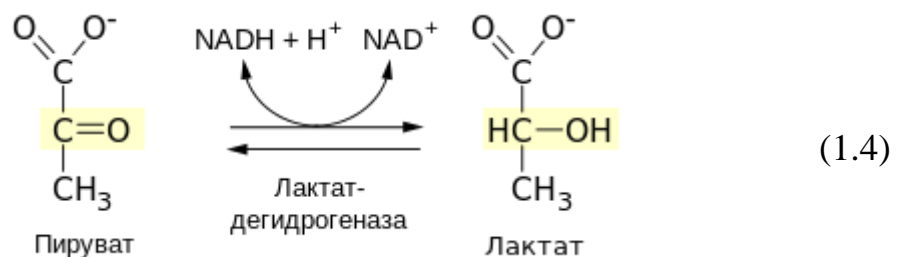


Основним кінцевим продуктом метаболізму ферментативних бактерій є ацетат, який активно споживається екзоелектрогенами. Реакції, які відбуваються в МПЕ при використанні ацетату в якості субстрату можна описати наступними рівняннями [98, 99]:



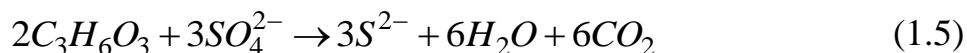
При використанні в якості субстрату стічних вод метаболічні реакції перетворення субстрату бактеріями описати важче оскільки вони містять багато різних речовин. Кінцевим продуктом мікробіологічного перетворення вуглеводів є ацетат, який утворюється при розкладанні складних органічних сполук екзоелектрогенами і ферментативними бактеріями.

Серед екзоелектрогенів значна частка мікроорганізмів відноситься до групи сульфатвідновлюючих бактерій, *Geobacter sp.* [56], *Thiobacillus* [86], *Desulfovibrio sp.* і *Desulfuromonas sp.* [51]. В природних умовах ця група бактерій здійснює перетворення сульфату до сульфіді. Серед них *Desulfovibrio sp.* і *Desulfuromonas sp.*, які в якості джерела вуглецю і електронів використовують молочну кислоту відповідно до реакції (1.4). Каталізує реакцію фермент – лактатдегідрогеназа:

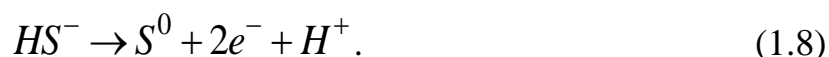
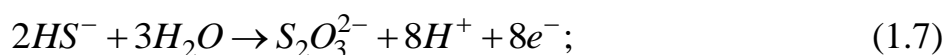
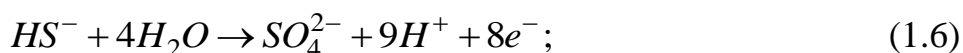


Піровиноградна кислота, яка при цьому утворюється підлягає подальшому анаеробному перетворенню, а відновлений  $\text{НАДН} \cdot \text{H}^+$ , окиснюється при

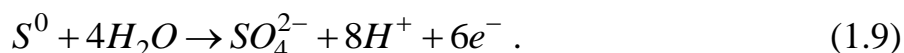
взаємодії з сульфат-іоном, при цьому загальне рівняння повного окиснення молочної кислоти має вигляд:



Сульфат відновлюється з утворенням сульфідів (в розчині переходить в гідросульфід), який може анаболічно взаємодіяти з анодом, при цьому утворюються електрони і сполуки сірки з глибшими ступенями окиснення [51]. Основні реакції, які відбуваються при окисненні гідросульфідів на аноді ФБЕПЕ [87]:



Продукти цих реакцій також можуть доокиснюватися на аноді з утворенням сульфату, наприклад:



В [88] встановлено, що в найбільшій кількості серед продуктів окиснення на катоді присутні сульфат-іони, при цьому сульфат утворюється як за рахунок реакції безпосередньо перетворення гідросульфідів (1.6), так і за рахунок опосередкованих реакцій, через ряд проміжних продуктів.

Показано, що в біоелектрохімічних системах, сульфатвідновлюючі бактерії можуть використовувати не лише лактат, а інші органічні кислоти, які зазвичай є кінцевими продуктами анаеробних ферментативних процесів – такі як оцтова, бутирова, пропіонова та інші [89].

Важливим показником очищення стічних вод молокозаводів є видалення сполук азоту. Висока концентрація органічних забруднюючих речовин призводить до сповільнення процесів окиснення амонійного азоту та подальшого його перетворення, через активний розвиток гетеротрофних мікроорганізмів, які конкурують з нітрифікуючими мікроорганізмами за кисень [80]. Використання фотобіоелектрохімічного паливного елемента на першій біологічного очищення стічних вод дозволить знизити навантаження по

органічним речовинам, таким чином сприятиме ефективнішому видаленню сполук азоту та залишку органічних речовин на подальших етапах очищення стічної води.

### **Висновки до розділу 1 та постановка задач дослідження**

Аналіз фотобіоелектрохімічних методів отримання водню показав, що використання біологічних об'єктів та процесів для отримання водню є досить перспективним, а головне надає можливість вирішити низку екологічних проблем, що пов'язані з емісією CO<sub>2</sub> в атмосферу, при використанні та виробництві традиційних видів палива. Крім того, сировиною для таких процесів можуть слугувати різноманітні відходи, зокрема стічні води, багаті органічними речовинами. Таким чином, технології виробництва водню за використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів, поєднують процес отримання екологічно-безпечного палива зі знешкодженням відходів. Серед переваг фотобіоелектрохімічних систем перед іншими біотехнологічними методами отримання водню особливу увагу варто приділити чистоті газу та можливості деградації широкого кола органічних речовин.

Продуктивність біоелектрохімічних систем залежить від багатьох факторів проте біологічна складова відіграє чи не найважливішу роль. Найвищої продуктивності вдається досягнути при використанні чистих культур екзоелектрогенних мікроорганізмів, проте їх застосування обмежується БЕХС з субстратами простого складу. Існують методики для виділення асоціацій екзоелектрогенних мікроорганізмів з природних джерел, проте для отримання високоактивної асоціації вони досить трудомісткі. Тому удосконалення методики формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів є одним з важливих завдань дослідження.

Використання фотоелектрохімічних елементів, як додаткового джерела енергії для фотобіоелектрохімічних паливних елементів дозволяє зробити

процес отримання водню автономним і незалежним від зовнішніх джерел енергії, окрім сонячної.

Світові дослідження в області фотобіоелектрохімічних систем наразі спрямовані на пошук та розробку нових матеріалів, для виготовлення електродів, зокрема фотокатодів. Вартість виготовлення фотокатодів, що мають структуру нанодроту чи є сенсibiliзованими барвниками, на сьогодні залишається досить високою, що навіть при їх високій ефективності стримуватиме широке впровадження такого методу отримання водню.

Виходячи з аналізу літературних даних, що стосуються методів отримання водню, можна сформулювати наступні завдання:

- базуючись на аналізі досліджень, проведених попередниками доцільно удосконалити конструкцію фотобіоелектрохімічної системи для отримання водню;
- вивчити процес формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи;
- розробити математичну модель процесу формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи (врахувавши внесок фотоелектрохімічної складової);
- дослідити процес продукування водню в фотобіоелектрохімічній системі на прикладі відходів молочної промисловості та встановити раціональні параметри цього процесу;
- розробити технологічну схему отримання водню, при очищенні стічної води молокозаводу.

### **Результати розділу 1 увійшли до наступних наукових праць**

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.

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

Зубченко Л. С., Кузьмінський Є.В. Світлозалежне отримання водню в паливних та біопаливних елементах/ Л. С. Зубченко, Є.В. Кузьмінський // Відновлювальна енергетика. – 2015. – Вип. 4. – С. 85-92

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.

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

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

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.

## **РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА БІОЛОГІЧНОГО ОБ'ЄКТУ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ**

Робота виконувалася в лабораторії кафедри екобіотехнології та біоенергетики, факультету біотехнології і біотехніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Дослідження процесу продукування водню у фотобіоелектрохімічній системі можна умовно розділити на два етапи: формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів на аноді фотобіоелектрохімічної системи і власне процес продукування водню мікроорганізмами біоплівки.

На етапі формування біоплівки використовували наступні методи дослідження – вольтамперометрія, для визначення електрохімічної активності біоплівки та контролю над процесом споживання поживних речовин мікроорганізмами, визначення хімічного споживання кисню (ХСК) - біхроматний метод. Для визначення кислотності середовища використовували потенціометрію. На етапі дослідження процесу продукування водню у фотобіоелектрохімічній системі використовували вольтамперометрію – для контролю електрохімічних показників системи, потенціометрію, метод визначення ХСК для дослідження швидкості споживання органічних речовин субстрату мікроорганізмами, а також ефективності його перетворення. Для визначення інтенсивності світлового потоку використовували люксометрію (люксметр цифровий з виносним датчиком LX1010BSN (1-100.000 Lx) Smart Sensor, Китай). Морфологічні особливості мікроорганізмів встановлювали за допомогою мікроскопіювання, з використанням світлового мікроскопа ULAB XSP 139 TP. Для визначення здатності мікроорганізмів забарвлюватися барвниками застосовували метод забарвлення по Граму.

## **2.1 Вибір біологічного об'єкта для процесу біоелектрохімічного отримання водню**

В основі функціонування фотобіоелектрохімічної системи лежить здатність мікроорганізмів генерувати електрони в процесі метаболізму та передавати їх на зовнішні акцептори. В штучно створеній системі, такій як фотобіоелектрохімічний паливний елемент, акцептором виступає анод. Процес екзоелектрогенезу можливий як за участі мікроорганізмів, іммобілізованих на електроді, так і суспендованих в об'ємі розчину. Серед факторів, від яких залежить ефективність генерування водню, важливе значення має процес перенесення електронів від клітин екзоелектрогенів до анода фотобіоелектрохімічної системи. Проаналізувавши механізми перенесення електронів, описані у п. 1.1.1 розділу 1, можемо зробити висновок, що при використанні змішаних асоціацій мікроорганізмів достеменно невідомо видовий склад угруповання, а отже неможливо точно визначити кількість мікроорганізмів, що здатні синтезувати медіатори, для ефективного перенесення електронів та концентрацію цих медіаторів в аноліті. Тому важливо, щоб клітини були якомога ближче до акцептора електронів (анода). Ця умова забезпечується біоплівкою. За наявності біоплівки задіяні усі види перенесення електронів від клітин екзоелектрогенів до анода: (пряме перенесення від цитохромів зовнішньої мембрани, перенесення через пілі, перенесення за рахунок розчинних медіаторів).

Формування біоплівки мікроорганізмів з екзоелектрогенною здатністю на аноді фотобіоелектрохімічної системи, окрім простої іммобілізації мікроорганізмів активного мулу, забезпечує виділення угруповання, у складі якої переважатимуть мікроорганізми, які здатні генерувати електричний струм в процесі метаболізму. Це важливо бо джерелом екзоелектрогенів, як правило, є анаеробний активний мул, який має широкий видовий склад і більша частина мікроорганізмів якого не має здатності до екзоелектрогенезу. Іммобілізація на аноді мікроорганізмів, які не мають здатності до екзоелектрогенезу,

заважатиме доступу екзоелектрогенів (при прямому перенесенні), а медіаторів до анода [49], впливає на загальну провідність клітинного матриксу. Враховуючи наведене, для формування біоплівки з заданими властивостями важливо використовувати спеціальні методики та фактори селекції.

Нині в біоелектрохімічних системах використовують як змішані культури екзоелектрогенів, так і чисті. Вибір залежить від мети дослідження самої системи та доступності матеріалів та обладнання. Результати, щодо продуктивності біоплівки сформованої змішаними культурами мікроорганізмів і монокультурою, наразі суперечливі. Незважаючи на це, більшість досліджень показують, що змішані культури екзоелектрогенних мікроорганізмів здатні генерувати силу струму у кілька разів вищу ніж монокультури (зокрема чисті культури *Shewanella oneidensis*, *Geobacter sulfurreducens*)[53, 61, 49].

В більшості лабораторних досліджень фотобіоелектрохімічних систем [69, 71, 73 – 76] для отримання водню використовували біоплівку сформовану чистою культурою мікроорганізмів. Перевагою використання чистої культури є те, що наперед відомо її метаболічні особливості, здатність до екзоелектрогенезу тощо. Крім того, використання чистої культури дозволяє уникнути складної процедури «селекції», результат якої не завжди дозволяє використовувати отриману біоплівку для проведення подальших досліджень.

Використання чистих культур дуже ефективно на стадії лабораторних досліджень, а також при використанні поживного субстрату з відомим і сталим складом. Проте, коли метою є отримання водню в фотобіоелектрохімічній системі, за використання стічної води, яка є містить цілий спектр органічних речовин і має нестабільний в часі склад, більш ефективним буде застосування змішаної культури мікроорганізмів. У такому разі змішана культура більш «метаболічно гнучка», ніж монокультура.

Враховуючи завдання цього дослідження, для отримання водню у фотобіоелектрохімічній системі використовували біоплівку зі змішаною культурою мікроорганізмів.

Для формування біоплівки з екзоелектрогенними властивостями використовували анаеробний активний мул з очисних споруд пивоварного заводу «Славутич», м. Київ.

## **2.2 Вибір та обґрунтування компонентів поживного середовища (субстрату)**

Група мікроорганізмів-екзоелектрогенів включає велику кількість мікроорганізмів різних родів, які здатні існувати в різноманітних умовах, тому в якості джерела живлення вони здатні використовувати широкий спектр органічних речовин як у вигляді окремих речовин, так і у складі комплексних сумішей. Суттєве значення для практичного використання фотобіоелектрохімічних паливних елементів має здатність мікроорганізмів біоплівки вилучати поживні компоненти з складних сумішей – таких як стічні води та рідкі відходи, що містять органічні речовини.

Серед однокомпонентних субстратів екзоелектрогени здатні споживати різноманітні цукри (сахароза, глюкоза, ксилоза, при попередній обробці – целюлоза, крохмаль), органічні кислоти (оцтова, молочна, глюкуронова, форміат), амінокислоти, спирти [90, 47, 91], гліцерол [92].

Також екзоелектрогени здатні вилучати органічні речовини з таких комплексних субстратів як фільтрат зі звалищ [59, 91, 93], сироватка [90, 80], стічні води [49] різноманітного походження Так, використовують стічні води підприємств харчової промисловості [60], крохмалевмісну стічну воду [53], побутові стічні води [94, 95], стічні води молочних ферм [53, 60], свинарства [96] та м'ясопереробки [91].

За допомогою фотобіоелектрохімічних систем окрім органіки можливо вилучати зі стічних вод велику кількість інших забрудників, зокрема барвники, метали, нітрати, сполуки сульфуру [97].

В лабораторних дослідженнях зазвичай використовують поживні середовища, які містять одне джерело вуглецю. Такий вибір зумовлений тим,

що обробка результатів експерименту в такому випадку простіша. Тип органічної речовини вибирають в залежності від складу біоплівки, мети дослідження тощо. Варто зазначити, що практично всі вищеперелічені речовини здатні споживати не лише екзоелектрогени, а і велика кількість інших мікроорганізмів, тому при використанні на стадії формування біоплівки природних джерел мікроорганізмів (активний мул, донні відкладення), варто враховувати можливість активного росту мікроорганізмів, які не демонструють електрохімічної активності.

Серед джерел живлення важливе місце в технології біоелектрохімічного отримання електричної енергії і водню посідає ацетат натрію. Оскільки оцтова кислота є кінцевим продуктом метаболізму більшості мікроорганізмів, які здійснюють процес бродіння і лише невелика кількість мікроорганізмів, в тому числі і екзоелектрогени, може використовувати його як поживний субстрат [98, 99].

Використання ацетату, як основного компонента поживного середовища дозволяє точно визначити кількість субстрату спожитого екзоелектрогенами, а також є додатковим селективним фактором при формуванні електрохімічно активної біоплівки.

Важливо також зазначити, що на етапі формування біоплівки склад поживного середовища є додатковим селективним фактором, що сприяє іммобілізації саме мікроорганізмів з екзоелектрогенною здатністю, крім того може впливати на кількісний і видовий склад біоплівки.

Враховуючи вищезазначене для дослідження процесу продукування водню у ФБПЕ як основне джерело вуглецю обрано ацетат натрію, а також використано модельні поживні середовища на основі молочнокислих продуктів, що містять молочну кислоту.

## **2.3 Вибір та обґрунтування матеріалів та конструкції фотобіоелектрохімічної системи**

На сьогодні існує велика кількість моделей МПЕ які представлені як однокамерними [53, 56, 100–104, 106, 108–111], так і двокамерними [48, 56, 57, 63, 104 – 107, 110] МПЕ; серед них є системи, які працюють в проточному [101–103] або періодичному режимі. Незважаючи на це, все ще залишається актуальною розробка та удосконалення МПЕ та ФБЕПЕ, зокрема задля зменшення вартості системи та підвищення її продуктивності. Основні шляхи для підвищення продуктивності пов'язані з оптимізацією конструкції МПЕ та підбором матеріалів задля зменшення втрат, які виникають під час роботи системи, зокрема активаційних, омічних, дифузійних.

Проточні МПЕ виготовляють як однокамерні, так і двокамерні. В однокамерних системах важливо, щоб рух рідини був спрямований від анода до катода, таким чином зменшуються омічні та дифузійні втрати [56, 102, 103].

Для підвищення загальної продуктивності системи МПЕ об'єднують в батареї. Конструктивно такі системи виготовляють з малою відстанню між електродами та великою площею протонопровідної мембрани (ППМ) [48].

Однокамерні біоелектрохімічні системи, які не мають ППМ виглядають привабливими через дешевизну та простоту в конструюванні та експлуатації. Також, перевагами однокамерних МПЕ є менший, порівняно з мембранними, внутрішній опір, що пов'язано з різницею у швидкості дифузії протонів у воді і ППМ та можливість мінімізувати відстань між електродами, що в свою чергу зменшує дифузійні втрати [100, 106].

Проте, при використанні їх для отримання водню, виникає ряд проблем. Через відсутність розділення анодної та катодної камери, розчинні продукти метаболізму можуть впливати на електродний процес відновлення водню на катоді. Клітини мікроорганізмів можуть іммобілізуватися на катоді, таким чином зменшуючи його робочу поверхню [104].

Для запобігання потраплянню мікроорганізмів в катодну камеру іноді використовують бар'єри з синтетичних пористих матеріалів [112], проте вони так само як ППМ можуть спричиняти значні втрати (зокрема дифузійні). Відсутність ППМ між анодом та катодом призводить до змішування газоподібних продуктів анодного та катодного процесів (особливо при використанні змішаних культур), тобто фактично відбувається забруднення водню, утвореного на катоді, газами, які утворюються в процесі життєдіяльності мікроорганізмів, зокрема  $\text{CO}_2$  та  $\text{CH}_4$ , вміст якого іноді досягає 15% [100]. Мікроорганізми, які не мають екзоелектрогенної здатності, зокрема метаногени споживають водень, що утворюється на катоді, знижуючи фактичну ефективність продукування водню.

Тому, отримання водню у однокамерних БЕС можливе лише при експлуатації безмембранних МПЕ в періодичному режимі за умови короткотривалих циклів – в такому разі ефективність відновлення водню залишається високою, а вміст домішкових газів незначним [100, 101].

Враховуючи вищезазначене, для дослідження процесу отримання водню у фотобіоелектрохімічній системі обрали двокамерний МПЕ з періодичним режимом культивування.

При виготовленні МПЕ основними вимогами до матеріалів є [104]:

- нетоксичність по відношенню до мікроорганізмів;
- хімічна стійкість;

для матеріалів, з яких виготовлені електроди додатковими умовами є

- електрична провідність;
- невисоке значення перенапруги;
- структура матеріалу сприятлива для іммобілізації на ній

мікроорганізмів.

При виготовленні лабораторних прототипів ФБЕС для катодної і анодної камери найчастіше використовують поліпропілен, скло або плексиглас, поліакрил, полівінілхлорид [46, 63, 103]. Полікарбонати мають

значну перевагу перед склом, оскільки цей матеріал простіший у використанні і конструюванні системи.

**Вибір анода.** Як зазначено вище, для матеріалу, з якого виготовлений електрод (зокрема анод), дуже важливою характеристикою є афінність до мікроорганізмів, тобто здатність мікроорганізмів легко іммобілізуватися на його поверхні [104].

Зазвичай для ФБЕПЕ використовують графітові електроди, що виготовлені у вигляді графітових стержнів [63, 105], вуглецевого паперу [57, 104, 106] чи вуглецевої тканини [46, 103, 104, 106], іноді, навіть використовують вуглецеві гранули [56, 104] і карбонові губки [105]. Сітчастий скловуглецевий електрод [46, 104] окрім гарної провідності, як і у вуглецевого електрода, має високу пористість та є інертним по відношенню до широкого кола органічних та мінеральних кислот, лугів та органічних розчинників [46].

Крім вуглецевих електродів використовують електроди, які виготовлені з нержавіючої сталі у вигляді дрібної сітки [104] або, навіть платинові електроди [104]. Перевагою платинового електрода перед вуглецевими є те, що платина має найменшу перенапругу відновлення водню [107] і при використанні цього матеріалу зменшуються активаційні втрати у системі і збільшується продуктивність. Проте, дослідження показують, що при використанні металевих електродів для анода іммобілізація мікроорганізмів практично не відбувається, а потенціал електрода забезпечується мікроорганізмами, які знаходяться у суспендованому стані [108], що зазвичай вимагає додавання штучних медіаторів або використання чистих культур мікроорганізмів, які синтезують власні медіатори.

Ідеальними, з точки зору іммобілізації мікроорганізмів, є електроди виготовлені з вуглецевої тканини і вуглецевого паперу, які найчастіше мають прямокутну форму [46], хоча іноді їх виготовляють у вигляді круга, кільця чи овалу [103]. Проте найоптимальнішими з погляду співвідношення ефективна площа поверхні/ фактичний об'єм є графітові електроди типу йоржів [53, 100].

Відведення струму від анода здійснюють через струмовідводи з'єднані з провідниками. Часто, в якості струмовідводів використовують мідний дріт, але у середовищі, яке міститься у ФБЕПЕ, мідний дріт дуже швидко окиснюється, що призводить до втрат струму. Крім того, мідь токсична для мікроорганізмів. Альтернативою мідному дроту є титановий дріт [3].

У ФБЕПЕ, було використано аноди, виготовлені з вуглецевої тканини та вуглецеві аноди типу йоржів. Вибір матеріалу для анода зумовлений тим, що вуглецева тканина має придатну для колонізації мікроорганізмами структуру поверхні, доступністю та дешевизною, а також легкістю в експлуатації. З'єднання анода з зовнішнім електричним колом здійснювали допомогою титанового токовідводу та дроту.

**Вибір катода.** Катод завершує електричне коло елемента шляхом перенесення електронів на високо-потенційний акцептор. На катоді відбувається рекомбінація електронів, які надходять з анодної камери через зовнішнє електричне коло, з протонами, які переходять з анодної камери через протонопровідну мембрану. Виділення водню супроводжується значною перенапругою, яка залежить від природи електрода, складу розчину і умов електрохімічного процесу. Для ФБЕПЕ, сконструйованого як чотирьохелектродний елемент, як і для МПЕ для отримання водню вибір матеріалу катода зумовлюється величиною перенапруги. Високе перенапруги для матеріалу катода призводить до збільшення активаційних втрат, що в свою чергу зменшує продуктивність ФБЕПЕ. Тому, для виготовлення катодів використовують матеріали, які мають якомога нижче значення перенапруги виділення водню.

Ідеальним матеріалом для виготовлення катода для МПЕ є платина. Для збільшення площі поверхні використовують платинові пластини чи сітки. Оскільки, платина дуже дорогий метал, то часто використовують електроди з вуглецевої тканини [3, 100] чи паперу [109], на які електрохімічно наносять шар платини. Використовують також інші метали наприклад Ti, Ni та композиції NiMo, NiW [101]

Для отримання водню у даній роботі використовували катод, який виготовлений з вуглецевої повсті, покритий нанорозмірними частинками платини.

Як катод було використано вуглецеву повсть, спеціально оброблену нанорозмірним каталізатором – платиною (Pt40/C) на вуглецевому порошку Vulcan XC-72R, приготованому відповідно до методики приведеної в [113].

Матеріал, з якого виготовляють катод (вуглецева повсть 5×5 см) та струмовідвід (титановий дріт), необхідно знежирити шляхом обробки ацетоном з наступним висушуванням.

На електрод розпилювали розчин платинового каталізатора, який готували шляхом змішування 1,25 мг вуглецевого порошку з іммобілізованими частинками платини з 100 мкл етанолу та 100 мкл дистильованої води. Після цього електрод затискали між двома титановими пластинами з тиском 50 кг/см<sup>2</sup> та нагрівали до 150 °С протягом 30 хв. Потім електрод кип'ятили в розчині сульфатної кислоти протягом 30 хв. Залишки кислоти змивали дистильованою водою. Катод з іммобілізованими частинками платини використовували для отримання водню в ФБЕПЕ.

**Вибір протонопровідної мембрани.** В двокамерних біоелектрохімічних системах протонопровідна мембрана є бар'єром, який дозволяє створити відповідні умови в катодному та анодному напівелементі, при цьому не заважає руху протонів з анодного відділення до катодного. Найпростішою протонопровідною системою є сольовий місток [63, 90], проте значно ефективнішими є протонопровідні мембрани (ППМ) [114]. Крім ППМ і сольового містка також іноді використовують порцелянові перегородки, перфоровані керамічні пластини [46], скловолокно [110].

ППМ зазвичай виготовляють з полімерних матеріалів, таких як Нафіон і Ультрекс [56, 104]. Серед інших матеріалів використовують стиренкодівінілбензен [46], полідиметилсульфідне мікрволокно [102], поліетилен оброблений хлоросульфоною кислотою [110] чи перфлуоросульфоною кислотою [102], 1,2-дихлоретан [110].

У даній роботі на різних етапах виконання дослідження, в якості протонопровідної системи використовували сольовий місток та протонопровідну мембрану Нафіон.

**Вибір фотокатода.** Для виготовлення фотокатода можна використовувати велике різноманіття фоточутливих матеріалів: напівпровідникових, оксидів металів, органічних фоточутливих барвників.

При виборі фотокатода для ФБЕПЕ важливо враховувати наступні параметри:

- характеристика енергетичних рівнів матеріалу;
- ширина забороненої зони матеріалу – характеризує діапазон світла, при якому в матеріалі виникає явище фотоефекту;
- вартість матеріалу та виготовлення електрода;
- ККД фотоелектрохімічного елемента, виготовлено з обраного матеріалу;
- ступінь зниження продуктивності з часом.

Структура енергетичних рівнів матеріалу має надзвичайно важливе значення, адже від неї залежить ефективність перенесення електронів в системі та реакції, які відбуваються на електродах.

Електрони, які генеруються в фотокатоді при освітленні світлом надходять в зовнішнє електричне коло, звідки – на катод біоелектрохімічної системи, знижуючи його окисно-відновний потенціал. Для забезпечення процесу відновлення водню на катоді важливо, щоб його окисно-відновний потенціал був більш негативний ніж  $-0,414$  В (окисно-відновний потенціал водню при  $\text{pH}7$ ,  $T=273\text{K}$ ). Значення потенціалу нижнього краю зони провідності матеріалу фотокатода повинне бути меншим ніж  $-0,414\text{В}$ , тоді електрони, які генеруються на фотокатоді будуть мати достатню енергію для зниження потенціалу катода.

Дірки, що генеруються при опроміненні фотокатода світлом регенеруються за рахунок електронів, що виділяють екзоелектрогени, в процесі анаеробного дихання і транспортують через зовнішню мембрану до

катода. Регенерація дірок можлива лише за умови, що окисно-відновний потенціал верхнього краю валентної зони (в якій збираються дірки) буде більш позитивним ніж потенціал анода. Значення потенціалу анода в свою чергу залежить від окисно-відновного потенціалу реакції окиснення субстрату та окисно-відновного потенціалу зовнішньоклітинних структур, через які відбувається перенесення електронів (найчастіше цитохроми ( $-0,3 \div -0,1$  В для *Shewanella oneidensis*) [74]) або медіаторів (окисно-відновний потенціал яких коливається в широких межах і становить від  $-0,032$  В [114] до  $-0,34$  В [116] для похідних феназину, які синтезують *Pseudomonas aeruginosa*, які є найпоширенішими медіаторами [117]).

На практиці потенціал анода становить  $-0,2$  В  $\div$   $-0,25$  В [118].

На рис. 2.1, наведена характеристика розподілу енергетичних рівнів у напівпровідниках різних типів.

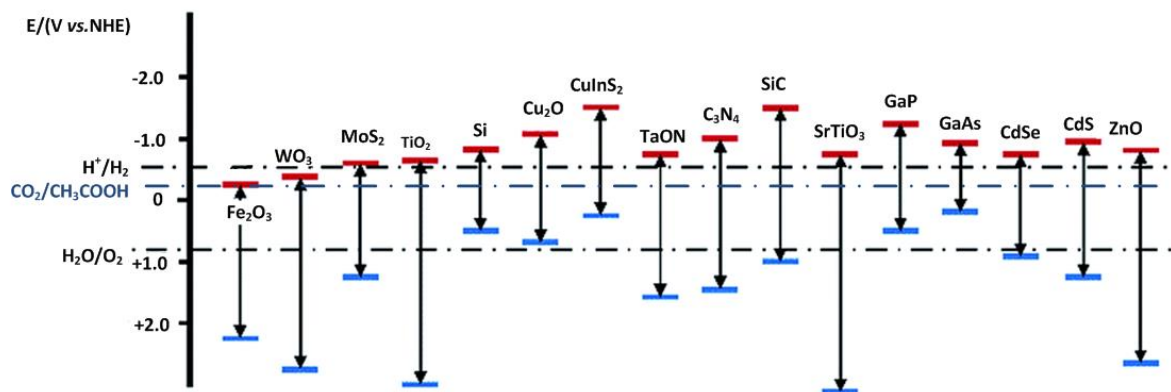


Рисунок 2.1 – Характеристика розподілу енергетичних рівнів в напівпровідниках [119]

Виходячи з аналізу зонної структури найбільш поширених напівпровідникових матеріалів в якості фотоелектрохімічної складової в фотобіоелектрохімічних паливних елементах доцільно використовувати:  $Si$ ,  $Cu_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $TaNO$ ,  $MoS_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $C_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $GaP$ ,  $GaAs$ ,  $CdS$ .

Ширина забороненої зони матеріалу – характеризує діапазон світла, при якому в матеріалі виникає явище фотоефекту. Генерування носіїв заряду в

напівпровіднику відбувається при освітленні світлом з енергією квантів, більшою ніж ширина забороненої зони [68]. Тому, при використанні сонячного світла, коли немає можливості керувати світловим діапазоном, необхідно обирати матеріали, які мають фотоактивність при освітленні світлом, тої довжини, яке досягає поверхні Землі найбільше.

Враховуючи, що частина сонячного випромінювання, яка досягає поверхні Землі, знаходиться в основному в інфрачервоній області ( $\approx 50\%$ ) та області видимого світла ( $\approx 40 \div 45\%$ ) [120], при виборі матеріалу варто орієнтуватися на активність саме в цьому світловому діапазоні.

Щоб визначити чутливість матеріалу до світла з певною довжиною хвилі потрібно виразити ширину забороненої зони як енергію світлового випромінювання. Напівпровідник буде чутливий до світла з довжиною, меншою за  $\lambda$ , розрахувати яку можна за формулою[68]:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{\varepsilon}, eV, \quad (2.1)$$

де  $\varepsilon$  – енергія, яка відповідає ширині забороненої зони напівпровідника і має бути меншою ніж енергія фотона для світла певної довжини при опроміненні яким матеріал фоточутливий;  $h = 0,4139 \cdot 10^{-16}$  – стала Планка,  $eV \cdot c$ , ( $6,63 \cdot 10^{-34}$ , Дж·с);  $c = 3 \cdot 10^8$  – швидкість світла, м/с;  $\lambda$  – довжина хвилі світла, м.

Значення енергії, яка характеризує ширину забороненої зони для напівпровідникових матеріалів, та максимальні значення довжини хвилі, при яких матеріал фоточутливий, наведені в таблиці 2.1.

Виходячи з особливостей зонної структури та ефективності світлопоглинання в видимій області спектру сонячного випромінювання для використання в ФБЕПЕ найкращі властивості мають CdSe, CuInS<sub>2</sub>, Si, GaAs, MoS<sub>2</sub> (здатні поглинати світло в усьому видимому діапазоні) та TaNO, CdS, Cu<sub>2</sub>O, GaP, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, (активними не в усій області спектру видимого світла).

Серед матеріалів які нині найбільше використовують для виготовлення фотоелементів найбільший ККД мають кремнієві –  $15 \div 17\%$  для

полікристалічного кремнію і до 22% для монокристалічного кремнію [121, 122].

Таблиця 2.1 – Значення енергії, яка характеризує ширину забороненої зони, та довжини хвиль світла, які мають відповідну енергію [68]

Матеріал	$E_{зз}, eV$	$\lambda, nm$	Матеріал	$E_{зз}, eV$	$\lambda, nm$	Матеріал	$E_{зз}, eV$	$\lambda, nm$
<b>CdSe*</b>	1,7	729	<b>ZnO</b>	3,3	376	<b>GaP**</b>	2,25	551
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	2,1	590	<b>CdS**</b>	2,4	517	InSb*	0,17	7294
WO <sub>3</sub> **	2,6	477	<b>TaNO**</b>	2,4	517	Ge*	0,66	1879
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> **	2,8	443	<b>Si*</b>	1,1	1127	<b>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**</b>	2,7	459
BiVO <sub>4</sub> **	2,4	517	<b>Cu<sub>2</sub>O**</b>	2,2	564	<b>SiC**</b>	3	413
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,2	388	<b>GaAs*</b>	1,4	886	<b>MoS<sub>2</sub>*</b>	1,75	709
<b>CuInS<sub>2</sub>*</b>	1,1-2,5	1127-496	SrTiO <sub>3</sub>	3,2	388			

\*матеріали, активні в усій області видимого світла;

\*\*матеріали, активні в частині області видимого світла;

**жирним шрифтом** виділені матеріали, які підходять для використання в фотобіоелектрохімічних паливних елементах за зонною структурою.

За рахунок високого ККД, в порівнянні з токтопівковими, які мають ККД 5-12%, кремнієві фотоелементи потребують меншої площі для розміщення [121, 122].

Для кремнієвих фотоелементів також характерна висока стабільність робочих параметрів протягом тривалого часу експлуатації.

Для використання в якості фотоелектрохімічної складової ФБЕПЕ обрано кремнієвий фотоелектрохімічний елемент, комбінований з моно- та полікристалічного кремнію. Кремнієві фотоелементи є ідеальними з точки зору структури енергетичних рівнів матеріалу. Оскільки полікристалічний кремній характеризується високою стабільністю роботи при розсіяному світлі, а монокристалічний має вищий ККД, то поєднання двох видів забезпечить стабільну роботу та високу продуктивність при будь-якій погоді протягом

року впродовж всього часу експлуатації. Підключення фотоелектрохімічної складової здійснюється за чотирьохелектродною схемою. Вибір чотирьохелектродної системи зумовлений особливостями технології. Оскільки планується використання результатів дослідження для розробки технології отримання водню при очищенні стічної води, то використання двохелектродних систем з зануреними катодами неможливе через високу мутність середовища.

## **2.4 Методика формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи**

### **2.4.1 Опис експериментальної установки для процесу формування біоплівки**

Процес формування біоплівки з екзоелектрогенними властивостями проводили в двокамерній установці Н-типу, як описано в [123]. Камери реактора являли собою ємності об'ємом  $1000 \text{ см}^3$ , виготовлені з поліпропілену і з'єднані між собою протонпроникним агарово-сольовим містком. Анодна камера для підтримання анаеробних умов обладнана герметичною кришкою з газовідвідними трубками з полівінілхлориду діаметром 8 мм, приєднаними за допомогою пластикових гермевводів з гумовими ущільнюючими прокладками. Для влаштування агарово-сольового містка у бокових стінках реактора передбачено з'єднувальний шланг, приєднаний за допомогою гермевводів. Агарово-сольовий місток готували шляхом розчинення  $KCl$  у нагрітому розчині бактеріального агару "Тур USA" (FERAK BERLIN, Берлін, Німеччина, ЄС) у співвідношенні  $KCl:BA=74,53 \text{ г/дм}^3:20\text{г/дм}^3$  та заливали у з'єднувальний шланг.

В роботі використано 4 різних електроди на яких сформовано біоплівки: БП1, БП2, БП3, БП4, БП5.

БП1: Для визначення параметрів (константи Моно та швидкості споживання субстрату асоціацією мікроорганізмів) для побудови

математичної моделі процесу формування біоплівки екзоелектрогенів використовували біоплівку сформовану на аноді з вуглецевої тканини з розмірами  $12 \times 12$  мм і площею поверхні  $0,0144$  м<sup>2</sup>. Відведення струму від електрода здійснювали за допомогою силіконового токовідводу.

БП2: Для дослідження продукування водню у фотобіоелектрохімічній системі за використання ацетату натрію як анод використано електрод типу щітки (йоржа), виготовлений з вуглецевих волокон зафіксованих за допомогою титанового дроту.

БП1, БП3, БП4: використовували для порівняння ефективності різних методів формування біоплівки для отримання зі стічних вод підприємств молочної промисловості. Біоплівку формували на анодах з вуглецевої тканини з геометричними розмірами  $12 \times 12$  см і площею поверхні  $0,0144$  м<sup>2</sup>.

БП5 використовували для дослідження процесу отримання водню зі стічних вод підприємств молочної промисловості. Біоплівка сформована на аноді типу йоржа за методикою, яка виявилася найефективнішою (методика аналогічна до БП4).

Як катод у всіх випадках використовували фізіотерапевтичний провідний електрод з вуглецевої тканини з розмірами  $4 \times 17$  і площею поверхні  $68$  см<sup>2</sup>. На стадії формування біоплівки у катодній камері підтримували аеробні умови.

Для створення додаткових умов селекції під час формування біоплівки до реактора приєднували фотоелектрохімічний паливний елемент. Мінімальне значення фотонапруги, яке здатен генерувати фотоелемент становило  $0,25$  В.. Наявність електричного струму у колі біоелектрохімічної системи сприяє іммобілізації мікроорганізмів, які мають екзоелектрогенну здатність і частково знижує активність інших мікроорганізмів, оскільки має подразнюючу дію. Схематичне зображення та фото фотобіоелектрохімічного паливного елемента наведені на рис 2.2.

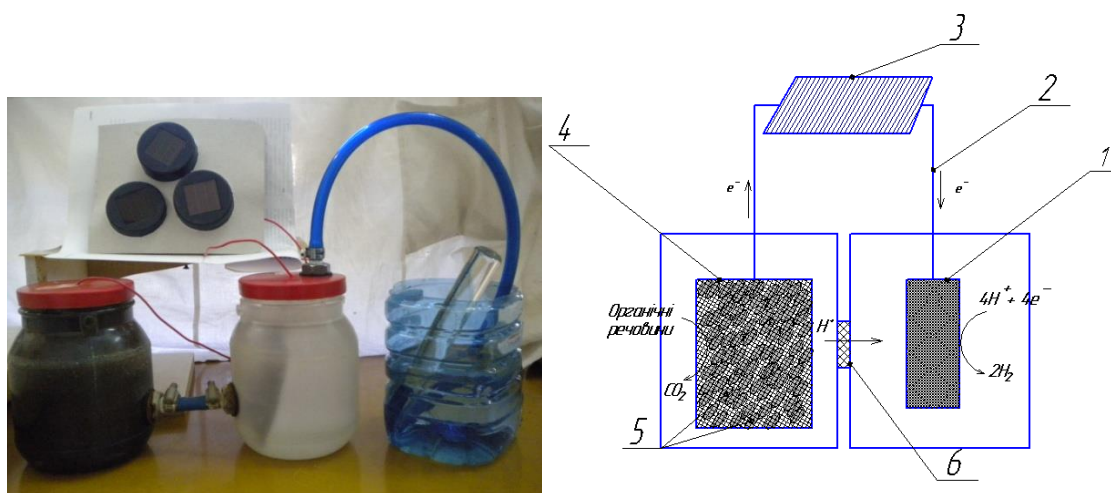


Рисунок 2.2 – Фото та схематичне зображення фотобіоелектрохімічного паливного елемента, в якому проводили формування біоплівки: 1 – катод, 2 – провідний дріт, 3 – фотоелемент, 4 – біоанод, 5 – мікроорганізми на аноді, 6 – агаровий місток

#### 2.4.2 Приготування поживних середовищ (анодного та катодного розчинів)

Для підтримання сталого рівня рН в системі як основу для анодного та катодного розчинів використовували модифікований фосфатний буферний розчин (Табл. 2.2. )

Таблиця 2.2 – Компонентний склад фосфатного буферного розчину

Компонент	Вміст, г/дм <sup>3</sup>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,13
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4,58
NH <sub>4</sub> Cl	0,31
KCl	0,13

Для забезпечення нормальної життєдіяльності мікроорганізмів, до основного розчину також додавали у слідовій кількості розчини мінеральних компонентів та вітамінів.

Розчин мінеральних компонентів містить:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 40 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{MgO}$  – 100 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{FeO}_{14}$  – 27 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{CuSO}_4$  – 2 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnSO}_4$  – 5 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{KI}$  – 150 мкг/дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  – 10 мкг/дм<sup>3</sup>,  $\text{ZnO}$  – 15 мкг/дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 15 мкг/дм<sup>3</sup>,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 15 мкг/дм<sup>3</sup>.

Розчин вітамінів містить: ретинолу ацетат (віт. А) – 1,2 мг/дм<sup>3</sup>, рибофлавін (віт. В<sub>3</sub>) – 2,3 мг/дм<sup>3</sup>, бетакаротин (віт. А) – 0,6 мг/дм<sup>3</sup>, dl- $\alpha$  токоферолу ацетат (віт. Е) – 40 мг/дм<sup>3</sup>, тіаміну моногідрат (віт. В<sub>1</sub>) – 3 мг/дм<sup>3</sup>, кальцію пантотенат (віт. В<sub>15</sub>) – 10 мг/дм<sup>3</sup>, ціанокобаламін (віт. В<sub>12</sub>) – 9 мкг/дм<sup>3</sup>, піридоксину гідрохлорид (віт. В<sub>6</sub>) – 6 мг/дм<sup>3</sup>, кислота фолієва – 100 мкг/дм<sup>3</sup>, рибофлавін (віт. В<sub>2</sub>) – 3,4 мг/дм<sup>3</sup>, нікотинамід (віт. РР) – 20 мг/дм<sup>3</sup>, біотин (віт. Н) – 30 мкг/дм<sup>3</sup>, кислота аскорбінова (віт. С) – 90 мг/дм<sup>3</sup>, кальциферол (віт. D) – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

### **2.4.3 Методика формування біоплівки шляхом почергової повної та часткової заміни анодного розчину**

Важливим є проведення процесу формування біоплівки саме в біоелектрохімічній системі, оскільки активний мул містить велику кількість різноманітних мікроорганізмів, більшість з яких не має здатності до екзоелектрогенезу. Електрохімічний потенціал, що виникає в біоелектрохімічній системі в процесі росту і життєдіяльності екзоелектрогенів на аноді, можна розглядати як селективний фактор, який сприяє іммобілізації саме екзоелектрогенів. З цією ж метою, в даній роботі застосовано фотоелектрохімічний елемент, як джерело енергії, що створює додатковий електрохімічний потенціал у системі.

Найпростішим і найпоширенішим методом формування біоплівки екзоелектрогенів на аноді біоелектрохімічної системи є метод, що полягає у поступовому нарощуванні біоплівки, шляхом внесення в анодну камеру анаеробного активного мулу, який і є джерелом мікроорганізмів-екзоелектрогенів, та поживних речовин для підтримання життєдіяльності

мікроорганізмів. При вичерпанні поживних речовин, проводять заміну анодного розчину.

Запропонований нами процес формування біоплівки шляхом почергової повної та часткової зміни анодного розчину відрізняється від звичайного (коли при вичерпанні поживних речовин проводять заміну анодного розчину) тим, що повну заміну анодного розчину проводять не щоразу при вичерпанні джерела поживних речовин, а почергово з частковою заміною. Часткова заміна передбачає видалення половини аноноліту та заміщення його свіжою порцією.

На початку процесу формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів анодну камеру заповнювали модифікованим фосфатним буферним розчином з додаванням субстрату та розчинів вітамінів та мінеральних компонентів. В якості субстрату на стадії формування біоплівки використовували ацетат натрію, а також додавали анаеробний активний мул в якості інокулюму. Анодний розчин при запуску фотобіоелектрохімічного паливного елемента містив (об'єм камери – 1000 см<sup>3</sup>): модифікований фосфатний буферний розчин (п 2.4.2. Табл.2.2) – 500 см<sup>3</sup>, розчин вітамінів (п. 2.4.2.) – 7 см<sup>3</sup>, розчин мінеральних компонентів (п.2.4.2.) – 13 см<sup>3</sup>, активний мул – 480 см<sup>3</sup>, ацетат натрію тригідрат (CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O) – 1,36 г (10 мМ).

В процесі формування біоплівки фіксували значення напруги, що генерувала біоелектрохімічна система, та сили струму. Різде падіння напруги свідчило про виснаження джерела поживних речовин, а отже і про необхідність заміни анодного розчину.

Розчин, що використовували для часткової заміни поживного середовища складався з наступних компонентів (об'єм доданого розчину 500 см<sup>3</sup>): модифікований фосфатний буферний розчин – 120 см<sup>3</sup>, розчин вітамінів – 7 см<sup>3</sup>, розчин мінеральних компонентів – 13 см<sup>3</sup>, анаеробний активний мул – 350 см<sup>3</sup>, ацетат натрію тригідрат (CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O) – 1,36 г (10 мМ).

Температуру під час процесу формування біоплівки необхідно підтримувати на рівні 28±2 °С, рН – 7±0,5.

Важливим фактором, який впливає на якість біоплівки, є відсутність метаногенних мікроорганізмів. Використання ацетату натрію, як основного субстрату при 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 аноду на повітрі ( $2 \div 5$ хв), що слугувало додатковим селективним фактором для інактивації метаногенів.

#### **2.4.4 Особливості процесу формування біоплівки для отримання водню зі стічних вод молочної промисловості**

Типовим поживним субстратом, який використовують для підтримання життєдіяльності мікроорганізмів в процесі формування біоплівки є ацетат натрію, оскільки на відміну від складніших речовин здатність споживати його має лише обмежене коло мікроорганізмів, зокрема і екзоелектрогени. Використання ацетату натрію дозволяє частково зменшити ріст інших груп мікроорганізмів. Зазвичай, біоплівка, вирощена в умовах, коли єдиним джерелом вуглецю і енергії є ацетат натрію, має досить високу електрохімічну активність. Проте стічні води, які використовують для отримання водню в фотобіоелектрохімічній системі, можуть бути вельми специфічними за компонентним складом, тому при роботі з такими водами виникає потреба у тривалій адаптації біологічної складової фотобіоелектрохімічної системи.

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.

Базуючись на аналізі літературних джерел (Табл. Б.1, Додаток Б, та п.1.3 розділу 1) можна стверджувати, що існують екзоелектрогени, які здатні споживати молочну кислоту, проте більшість з цих мікроорганізмів потребує

присутності сполук сірки (VI) в середовищі, як кінцевого акцептора електронів.

Тому, для формування біоплівки зі специфічною здатністю генерувати водень при використанні стічної води молочної промисловості використовували замість ацетату натрію модельну стічну воду підприємства молочної промисловості з додаванням ацетату натрію в кількості 2,5 мМ/дм<sup>3</sup>. Не зважаючи на те, що за використання молочної сироватки можна винести достатню кількість органічних речовин для біоплівки ацетат натрію додавали в процесі формування біоплівки в усіх трьох методиках.

По-перше, ацетат натрію електрохімічно активним мікроорганізмам простіше метаболізувати ніж складні органічні сполуки. Тому додавання ацетат-іона дозволяє швидше накопичити біомасу не залежно від активності ферментативних мікроорганізмів, що здійснюють перетворення складних органічних сполук в ацетат.

Для дослідження процесу отримання водню з використанням стічних вод молочної промисловості було сформовано дві біоплівки (БП3 та БП4). Біоплівка БП3 на першому електроді була вирощена за використання вищеописаного методу (п. 2.4.3), проте, окрім ацетату натрію додавали молочну сироватку в кількості, щоб кінцеве значення ХСК розчину було в межах 1200 ÷ 1300 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Для формування біоплівки БП4 в анодний розчин додавали ацетат натрію, молочну сироватку і іони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у вигляді додаткової кількості (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,45г/дм<sup>3</sup>, що відповідає концентрації 3,4 мМ.

## **2.5 Методика дослідження процесу продукування водню**

Дослідження процесу виділення водню у біоелектрохімічній системі проводили в періодичному режимі культивування. Перед початком роботи в систему поміщали анод, з попередньо сформованою біоплівкою БП2 екзоелектрогенних мікроорганізмів, та катод з вуглецевої повсті, покритий

нанорозмірними частинками колоїдної платини. Катодну камеру заповнювали фосфатним буферним розчином (п. 2.4.2, Табл. 2.2). Анодну камеру заповнювали також фосфатним буферним розчином з додаванням розчинів вітамінів та мінеральних компонентів (п. 2.4.2). В анодну камеру також додавали поживний субстрат – ацетат натрію в кількості 5 мМ, 7,5мМ та 10мМ.

Протягом тривалості експерименту вимірювали об'єм виділеного водню. Одночасно з фіксацією об'єму водню проводили відбір проби анодного розчину для визначення зміни значення ХСК розчину.

В процесі дослідженні продукування водню при очищенні стічних вод молочної промисловості анодну камеру заповнювали модельною стічною водою.

Модельна стічна вода являла собою водний розчин молочної сироватки з додаванням розчину вітамінів та мінеральних компонентів. ХСК модельної стічної води 1200, 2000, 3000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Використовували анод з біоплівкою БП5.

### **2.5.1 Опис експериментальної установки для дослідження процесу продукування водню у фотобіоелектрохімічній системі**

Дослідження процесу виділення водню в процесі екзоелектрогенезу проводили в двокамерному фотобіоелектрохімічному паливному елементі з протонпроникною мембраною Nafion площею 50 см<sup>2</sup>. Як катод використовували вуглецеву повсть розміром 5×5 см, як анод використовували електрод типу щітки (йорж) з вуглецевого волокна, закріпленого на титановому дроті з попередньо іммобілізованою біоплівкою (БП2 – для дослідження процесу водню за використання ацетату натрію; БП5 – для дослідження модельної стічної води молокозаводу).

Для забезпечення додаткового від'ємного електрохімічного потенціалу на катоді, який робить можливим процес отримання водню, використовували

батарею напівпровідникових фотоелектрохімічних елементів, яка являла собою послідовно з'єднані кремнієві напівпровідникові елементи, виготовлені у вигляді пластин площею  $9 \text{ см}^2$ , з геометричними розмірами  $3 \times 3$ , яку послідовно приєднували до МПЕ (рис. 2.3).

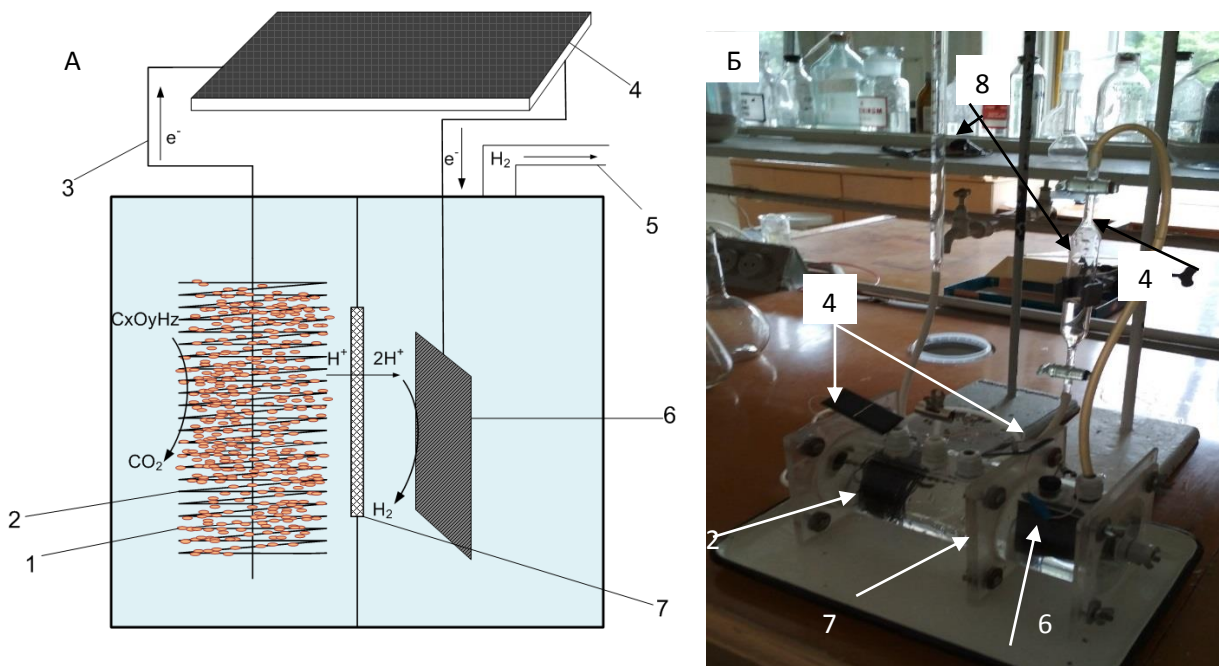


Рисунок 2.3 – Схема (А) та фото (Б) фотобіоелектрохімічного паливного елемента для дослідження процесу виділення водню 1 – мікроорганізми у вигляді біоплівки; 2 – анод; 3 – з'єднувальний провідник; 4 – фотоелемент; 5 – відвід водню; 6 – катод; 7 – протонопровідна мембрана; 8 – система збору і фіксування кількості водню.

Катодну камеру під'єднували до системи збору газу (Рис. 2.3 Б (5,8)), яка складалася з газової пробірки, заповненої водою на початку експерименту (для накопичення водню) та мірної бюретки (для фіксації об'єму води, витісненої утвореним воднем).

## 2.6 Оцінювання ефективності роботи фотобіоелектрохімічної системи

Для оцінки ефективності виробництва водню у ФБЕПЕ використовували наступні параметри:

1. Об'ємна швидкість виділення водню,  $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3 \cdot \text{добу}$ :

$$Q = \frac{V_{H_2}}{V \cdot T}, \quad (2.2)$$

де  $V_{H_2}$  – об'єм виділеного водню,  $\text{м}^3$ ;

$V$  – об'єм реактора,  $\text{м}^3$ ;

$T$  – час, діб.

2. Кулонівська ефективність, %:

$$CE = \frac{v_{CE}}{v_t}, \quad (2.3)$$

де  $v_{CE}$  – кількість молей рекомбінованого водню по струму, яка розраховується відповідно до формули:

$$v_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t Idt}{2F}, \quad (2.4)$$

де  $I = V/R_{ex}$  – сила струму, розрахована з напруги, прикладеної до резистора з опором (6 Ом), А;  $F = 96\,485$  стала Фарадея, Кл/моль;  $t$  – час, с;

$v_t$  – загальна теоретична кількість молей водню, яка може бути виділена.

Загальна теоретична кількість молей водню, що може бути виділена розраховується на основі видаленого ХСК, за формулою:

$$v_t = \frac{b_{H_2} V \Delta X_{СК}}{M}, \quad (2.5)$$

де  $b = 4$  моль/моль – максимально можливий стехіометричний вихід електронів з 1 молю субстрату, моль/моль;  $\Delta X_{СК}$  – різниця значень ХСК на початку культивування та в кінці, г ХСК/л;  $M$  – молекулярна маса ацетату, 59 г/моль.

3. Катодне відновлення водню, % розраховується відповідно до рівняння:

$$r_{cat} = \frac{v_{H_2}}{v_{CE}}, \quad (2.6)$$

де  $v_{H_2}$  – кількість молей виділеного водню, моль.

4. Продуктивність ФБЕПЕ по водню, % розраховується відповідно до рівняння:

$$P_{H_2} = r_{cat} CE. \quad (2.7)$$

5. Вихід водню по ХСК:

$$Y = \frac{m_{H_2}}{\Delta X_{СК}}, \quad (2.8)$$

де  $m_{H_2}$  – маса водню, виділеного за час культивування з 1 м<sup>3</sup> реактора, г;  $\Delta X_{СК}$  – зміна ХСК за час культивування, гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

## Висновки до розділу 2

Для дослідженні фотобіоелектрохімічного отримання водню було розроблено лабораторні установки двох типів: для процесу формування біоплівки – двокамерний реактор з агаро-сольовим містком; для дослідження процесу виділення водню в фотобіоелектрохімічній установці – двокамерний реактор з протон обмінною мембраною. Для виготовлення анода використано вуглецеву тканину та вуглецеве волокно. Для виготовлення катода – вуглецеву тканину з іммобілізованими частинками колоїдної платини.

Отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі можливе лише за участі електрохімічно активних мікроорганізмів. В роботі використовували асоціацію мікроорганізмів екзоелектрогенів, виділену з активного мулу каналізаційних очисних споруд. Виділену асоціацію екзоелектрогенів використовували у вигляді біоплівки, іммобілізованої на аноді фотобіоелектрохімічного паливного елемента.

Удосконалено методику формування біоплівки з екзоелектрогенною здатністю, яка полягає у почергових повних та часткових замінах аналіту. В процесі формування біоплівки в системі створюється додатковий від'ємний електрохімічний потенціал за рахунок під'єднання кремнієвого фотоелемента. Фотоелектрохімічний паливний елемент підключається в електричне коло біоелектрохімічної системи послідовно.

Для дослідження процесу отримання водню за використання стічної води молокозаводу вищезазначену методику модифіковано. Модифікація полягає у використанні спеціального анодного розчину на основі модельної стічної води молокозаводу з додаванням неорганічного сульфату, що сприяє збільшенню кількості сульфатредуючих мікроорганізмів в біоплівці. Сполуки сульфуру в певній мірі виступають медіаторами перенесення електронів від клітин сульфатредуючих мікроорганізмів до анода.

Для оцінки ефективності процесу виділення водню доцільно використовувати такі показники як кулонівська ефективність, ефективність катодного відновлення водню, загальна ефективність, вихід водню по відношенню до зниження ХСК та питомий об'ємний вихід водню.

## РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ БІОПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

### 3.1 Моделювання процесів формування біоплівки на аноді мікробного паливного елемента

Використання можливостей математичного моделювання процесів, які відбуваються в біоелектрохімічних системах є важливим етапом дослідження. Мета математичного моделювання може бути різною і залежить від мети самого дослідження та зводиться до наступних напрямків:

- встановлення механізмів процесів, які відбуваються в системі під час формування біоплівки; визначення зв'язку між процесами та явищами різної природи;

- для складних систем, таких як фотобіоелектрохімічні системи, в основі роботи яких лежить сукупне функціонування принципово різних процесів та явищ (біохімічне окиснення органічних речовин мікроорганізмами екзоелектрогенами, перенесення електронів від клітин до анода, електрохімічне відновлення водню на катоді, генерування струму в фотоелектрохімічній складовій), моделювання дозволяє визначити основні лімітуючі процеси та фактори та оцінити, які параметри значимо впливають на процес, а якими можна знехтувати;

- попереднє планування експерименту з метою вибору найбільш ефективної та продуктивної технології чи прототипу приладу.

Результати моделювання дозволяють оцінити експериментальні дані і виявити «вузькі місця» в технології чи фізичній моделі процесу.

Математичне моделювання процесів, що відбуваються в біоелектрохімічних системах є складною та багатогранною проблемою через ряд труднощів, пов'язаних з електрохімічними процесами, що відбуваються в системі, особливостями функціонування біологічної складової, конструктивними особливостями систем. Тобто, продуктивність системи залежить від її конструкції, складу та кількості біомаси, швидкості біохімічних

реакцій окиснення субстрату мікроорганізмами та електрохімічних реакцій, що відбуваються на електродах. Крім того, суттєвий вплив мають різного роду втрати, які виникають в системі, і залежать від конструкції та матеріалів, складу розчинів та інших факторів [124].

Серед моделей, які використовують для опису процесів у фотобіоелектрохімічних системах, варто виділити наступні:

моделі, які спрямовані на опис та дослідження просторової структури біоплівки;

моделі, спрямовані на дослідження процесів росту мікроорганізмів та споживання субстрату;

моделі, що спрямовані на дослідження видового складу та міжвидових взаємодій в біоплівці;

моделі, що спрямовані на дослідження електрохімічних та фізичних явищ, які супроводжують функціонування біоелектрохімічних систем, зокрема процеси перенесення електронів, втрати, які виникають в системі тощо.

Всі ці напрямки взаємопов'язані і часто поєднуються в інтегрованих математичних моделях, які призначені для визначення та оцінки загальної продуктивності системи.

Більшість математичних моделей, які описують процеси, що відбуваються в фотобіоелектрохімічній системі, базуються на використанні кінетичного рівняння Моно, яке відображає кінетику росту мікроорганізмів. З розвитком технічних та програмних засобів математичні моделі все більше ускладнюються та враховують усе більший масив факторів.

В провідних світових дослідженнях з даної тематики зазвичай розглядають функціонування біоплівки після початкового етапу формування, такі моделі є важливими з точки зору розуміння принципу роботи системи, але приймають біологічну складову як стабільний незмінний фактор з наперед заданими характеристиками (швидкість споживання субстрату, швидкість росту та відмирання, видовий склад тощо) [124]. Проте саме початковий етап

формування біоплівки є одним з найважливіших, оскільки загальна продуктивність системи значною мірою залежить від якості та складу біоплівки.

Математичне моделювання стартового етапу дає змогу не лише зрозуміти і описати процеси, які відбуваються в біоплівці, а й визначити шляхи покращення характеристик біоплівки, зменшити загальну тривалість процесу, що важливо для майбутнього промислового та напівпромислового використання біоелектрохімічних систем та вибрати найкращий алгоритм її формування.

Запропонована модель процесу формування біоплівки на аноді біоелектрохімічної системи базується на математичній моделі, яка розроблена Пінто [125] і враховує присутність в анодній біоплівці різних видів мікроорганізмів з різними метаболічними властивостями.

Вона є ідеальною для опису процесів формування біоплівки, коли джерелом електрохімічно-активних мікроорганізмів є анаеробний активний мул. Оскільки анаеробний активний мул є складною асоціацією мікроорганізмів не лише різних родів, а й різних груп, які мають власні метаболічні особливості, то обов'язковим є врахування активності всіх груп, присутніх у вихідному інокуляті.

Процес споживання та перетворення субстрату асоціацією мікроорганізмів на аноді МПЕ включає багато послідовних реакцій, що здійснюються різними мікроорганізмами. В таких реакціях, кінцеві метаболіти однієї групи мікроорганізмів споживаються іншими. Так, біоплівка, що утворена змішаною культурою мікроорганізмів, виділеною з анаеробного активного мулу станцій водоочищення, матиме три основні групи мікроорганізмів: ацитогенні, метаногенні та екзоелектрогенні (електрохімічно-активні) мікроорганізми [124].

Для математичної моделі прийнято спрощення, яке полягає у врахуванні лише двох метаболічних груп – мікроорганізмів-екзоелектрогенів та метаногенних мікроорганізмів. Оскільки в якості основного і єдиного джерела

органічних речовин використовували ацетат натрію, який мікроорганізмами-ацитогеми не можуть використовувати для живлення (ацетат є кінцевим продуктом їхнього метаболізму), вважаємо, що мікроорганізми цієї групи не будуть входити до складу біоплівки у кількості, яка значимо може вплинути на розрахунки.

Узагальнена математична модель для біоелектрохімічної системи включає:

рівняння масового балансу по субстрату для асоціації мікроорганізмів, яка включає електрохімічно-активні мікроорганізми та метаногени [125]:

$$\frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - q_e x_e - q_m x_m ; \quad (3.1)$$

рівняння масового балансу для біомаси електрохімічно-активних мікроорганізмів:

$$\frac{dx_e}{dt} = \mu_e x_e - K_{d,e} - \alpha_1 x_e , \quad (3.2)$$

метаногенних мікроорганізмів:

$$\frac{dx_m}{dt} = \mu_m x_m - K_{d,m} - \alpha_1 x_m , \quad (3.3)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії субстрату в товщу біоплівки;

$S_0, S$  – концентрації субстрату початкова та кінцева відповідно;

$\mu_e, \mu_m, q_e, q_m$  – швидкості росту та швидкості споживання субстрату та коефіцієнти відмирання для електрохімічно-активних та метаногенних мікроорганізмів;

$x_e, x_m$  – маса клітин електрохімічно-активних та метаногенних мікроорганізмів;

$K_{d,e}, K_{d,m}$  – коефіцієнти відмирання для електрохімічно-активних та метаногенних мікроорганізмів.

Якщо,  $x_e + x_m \geq X_{\max,1}$ , то:

$$\alpha_1 = \frac{(\mu_e - K_{d,e})x_e + (\mu_m - K_{d,m})x_m}{(x_e + x_m)} . \quad (3.4)$$

В іншому випадку:  $\alpha_1 = 0$ .

Для медіаторних біоелектрохімічних систем для визначення сили струму, що генерується системою, враховують концентрацію переносників заряду – медіаторів:

$$M_{заг} = M_{ок} + M_{від} \quad (3.5)$$

$$\frac{dM_{від}}{dt} = -Y_M q_e + \frac{\gamma}{Vx_e} \frac{I_{БЕХС}}{mF}.$$

Тоді в загальному випадку максимальна швидкість росту та максимальна швидкість споживання субстрату для електрохімічно-активних мікроорганізмів розраховується за формулами:

$$\mu_e = \mu_{\max,e} \frac{S}{K_{S,e} + S} \frac{M_{ок}}{K_M + M_{ок}}, \quad (3.6)$$

$$q_e = q_{\max,e} \frac{S}{K_{S,e} + S} \frac{M_{ок}}{K_M + M_{ок}}, \quad (3.7)$$

де  $\mu_{\max,e}$  – максимальна швидкість росту для електрохімічно-активних мікроорганізмів;

$q_{\max,e}$  – максимальна швидкість споживання субстрату для електрохімічно-активних мікроорганізмів;

$K_{S,e}$  – константа Моно – концентрація субстрату при якій швидкість споживання дорівнює половині максимальної швидкості для електрохімічно-активних мікроорганізмів;

$M_{заг}, M_{ок}, M_{від}$  – загальна концентрація медіаторів, концентрація окисненого та відновленого медіатора відповідно.

При відсутності в системі медіаторів, рівняння (3.6) та (3.7) використовуються у вигляді:

$$\mu_e = \mu_{\max,e} \frac{S}{K_{S,e} + S}, \quad (3.8)$$

$$q_e = q_{\max,e} \frac{S}{K_{S,e} + S} \quad (3.9)$$

Сила струму, яка генерується електрохімічно-активними мікроорганізмами, та додаткова напруга від фотоелектрохімічного елемента є додатковим селективним фактором, який пригнічує розвиток інших груп мікроорганізмів. В такому випадку рівняння кінетики росту метаногенних мікроорганізмів набуває вигляду [126]:

$$\mu_m = \mu_{\max,m} \frac{S}{K_{S,m} + S} \frac{K_i}{K_i + I} \quad (3.10)$$

де  $K_i$  – константа швидкості реакції, коли концентрація інгібуючого фактору дорівнює половині від максимальної;

$I$  – концентрація інгібуючого фактору.

$$q_m = q_{\max,m} \frac{S}{K_{S,m} + S}$$

Теоретичне значення заряду, який генерується електрохімічно-активними мікроорганізмами анодної біоплівки, розраховували на основі кількості спожитого субстрату:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{zF}{M_s} \int_{t_1}^{t_2} S dt, \quad (3.11)$$

де  $I$  – сила струму, що генерується в біоелектрохімічній системі;

$t$  – тривалість культивування;

$z$  – кількість електронів, яка генерується при окисненні одного моля субстрату;

$F$  – стала Фарадея;

$M_s$  – молярна маса субстрату;

$S$  – маса субстрату спожита мікроорганізмами за час  $t$ .

На основі значення заряду розраховували середньодобове значення питомої густини електричного струму  $j$ . Кулонівську ефективність приймали за 0,45 на основі літературних даних.

### **3.1.1 Визначення швидкості споживання субстрату та константи Моно для асоціації екзоелектрогенів**

Максимальна швидкість споживання субстрату та Константа Моно є важливими параметрами, які характеризують ріст мікроорганізмів та залежать від виду мікроорганізмів та типу субстрату.

Для визначення константи Моно та максимальної швидкості реакції провели ряд експериментів, в яких фіксували концентрацію та швидкість споживання субстрату. Присутністю інших груп мікроорганізмів нехтували, оскільки умови формування та час роботи системи (більше 5 місяців) та використання ацетату як єдиного джерела органічних речовин сприяли створенню асоціації, переважаючу групу в якій становлять електрохімічно-активні мікроорганізми, а мікроорганізми інших груп містяться в ній в такій незначній кількості, що не можуть значно вплинути на швидкість споживання субстрату. Експеримент проводили в трьох повторностях.

Формування біоплівки мікроорганізмів відбувається протягом усього часу її існування при наявності органічних речовин для живлення. На початковому етапі маса мікроорганізмів в біоплівці збільшується, проте в певний момент процеси відмирання врівноважуються з процесами росту і загальна маса біоплівки на електроді та концентрація активної біомаси (тої яка вносить вклад в формування струму) в подальшому залишається відносно сталою. Максимально можлива маса мікроорганізмів біоплівки визначається багатьма факторами, зокрема, розміром та матеріалом електрода, властивостями поверхневого шару електрода, видами організмів, які беруть участь у формуванні біоплівки та ін. Тому для кожної біоелектрохімічної системи максимально можлива маса біомаси визначається експериментально.

Для досліджуваної фотобіоелектрохімічної системи маса мікроорганізмів на анодах фотобіоелектрохімічної системи становила  $26,7 \pm 1,66$  мг. Відхилення маси знаходиться в межах надійного інтервалу для

надійної ймовірності 95%. Ця маса також визначена як максимально можлива маса мікроорганізмів біоплівки для системи, що досліджувалася [124].

Для визначення константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату використовували лінеаризовану форму рівняння кінетики швидкості споживання субстрату – рівняння Лайнуівера – Берка:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max,e}} + \frac{K_{s,e}}{q_{\max,e}} \frac{1}{S}, \quad (3.12)$$

де  $q_{\max,e}$  – максимальна швидкість споживання субстрату електрохімічно-активними мікроорганізмами;

$K_{s,e}$  – константа Моно для електрохімічно-активних мікроорганізмів;

$q_e$  – швидкість споживання субстрату, для певної його концентрації.

Графік Лайнуівера-Берка (Рис.3.1) побудовано на основі даних про швидкість споживання субстрату, яка визначається зменшенням значення ХСК анодного розчину за одиницю часу.

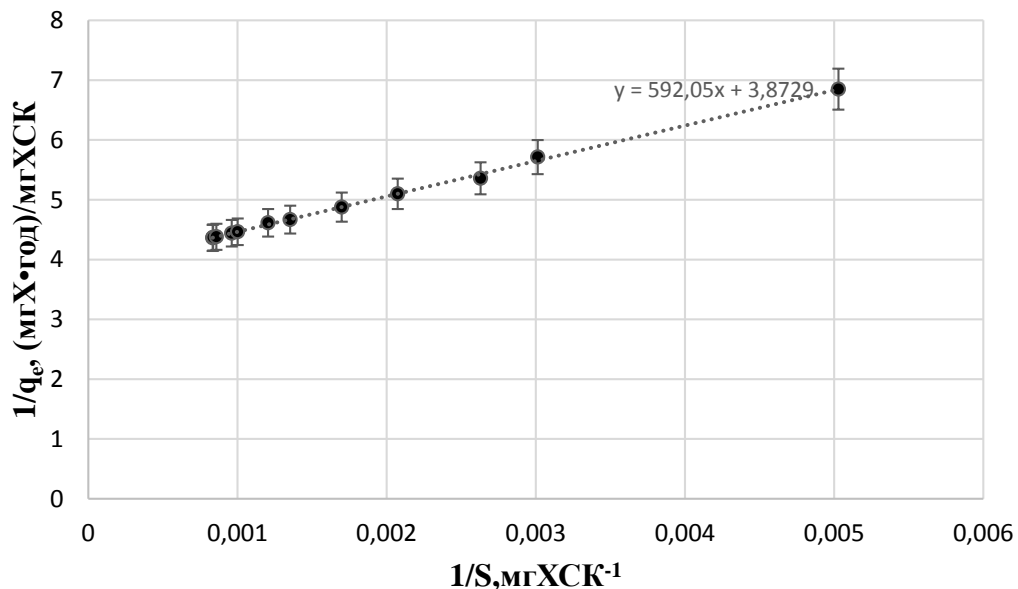


Рисунок 3.1 – Графік Лайнуівера-Берка для асоціації електрохімічно активних мікроорганізмів, ( $p < 0,05$ )

Ацетат натрію використовували як єдине джерело вуглецю і енергії. Початкова концентрація ацетату натрію по ХСК становила  $1200 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$ . За

допомогою засобів програмного пакета MS Excel визначили загальний вигляд та коефіцієнти для рівнянні Лайнуівера-Берка.

З рівняння Лайнуівера-Берка, розраховано максимальну швидкість споживання субстрату мікроорганізмами біоплівки, яка становить  $q_{max,e} = 0,26$  мгХСК/(мгХгод), та константу Моно, яка дорівнює концентрації субстрату в момент, коли швидкість дорівнює половині від максимальної, і становить  $K_{s,e} = 152,9$  мг ХСК/дм<sup>3</sup>.

Експериментально визначені значення константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату близькі до наведених в літературі даних [127] для змішаних культур електрохімічно-активних мікроорганізмів

Для отриманого рівняння Лайнуівера-Берка перевірено адекватність за критерієм Фішера і встановлено відповідність рівняння експериментальним даним. Відповідні розрахунки наведені в Додатку В.

### **3.1.2 Моделювання процесів росту мікробної асоціації в фотобіоелектрохімічній системі**

Відповідно до літературних даних [128], лише незначна кількість мікроорганізмів-екзоелектрогенів, які присутні в активному мулі, що використовується як інокулят, здатні утворювати біоплівку на аноді і брати активну участь у формуванні струму біоелектрохімічної системи. Основна ж маса мікроорганізмів як екзоелектрогенів, так і тих, які не є електрохімічно активними, буде існувати у суспендованому стані, або при відсутності перемішування осідати на дно реактора, формуючи осад. Хоча, суспендовані електрохімічно-активні мікроорганізми сповивають певну кількість субстрату і, вірогідніше усього, виділяють електрони на зовні клітин, їхній вклад у формування струму буде значимим лише за умови інтенсивного перемішування і наявності великої кількості медіаторів.

Оскільки у досліджуваній фотобіоелектрохімічній системі не використовували штучні медіатори, а концентрація власних медіаторів

зазвичай є дуже низькою, за умов малої швидкості масообміну, в моделі враховано, що мікроорганізми-екзоелектрогени, які знаходяться в суспендованому стані є активними споживачами субстрату, проте не мають значного впливу на силу струму в системі.

Маса біомаси мікроорганізмів різних груп ( $X_{e,tot}$ ,  $X_{e,sus}$ ,  $X_m$ ), яка розрахована на основі досліджень складу анодної біоплівки та осадів стічних вод, з літературних джерел [128, 129]. Окремо розрахована маса електрохімічно-активних мікроорганізмів  $X_{e,act}$ , які розвиваються у вигляді біоплівки на аноді ФБЕПЕ та суспендованої біомаси електрохімічно-активних мікроорганізмів. Загальна максимальна маса біоплівки мікроорганізмів на електроді ФБЕПЕ ( $X_{max}$ ) прийнята на основі експериментальних даних. Для метаногенних мікроорганізмів, при розрахунку швидкості росту, враховано інгібуючу дію струму, що генерується електрохімічно-активними мікроорганізмами в ФБЕПЕ. Параметри, які використовували для моделювання наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Параметри, які використані при моделюванні генерування сили струму в процесі формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів

Параметр	Значення	Примітка	Одиниці вимірювання
$q_{max, e}$	0,26 (6,2)	Максимальна швидкість споживання субстрату електрохімічно-активними мікроорганізмами для ацетату, (по ХСК)	мгХСК/(мгХ·год), мгХСК/(мгХ·доба )
$\mu_{max, e}$	0,03 (0,72)	Максимальна швидкість росту електрохімічно-активних мікроорганізмів [128]	год <sup>-1</sup> , (діб <sup>-1</sup> )
$q_{max, m}$	3,53 (84,8)	Максимальна швидкість споживання субстрату метаногенами для ацетату, (по ХСК) (оцінено за [126])	мгХСК/(мгХ·год), мгХСК/(мгХ·доба )
$\mu_{max, m}$	0,0125 (0,3)	Максимальна швидкість росту метаногенних мікроорганізмів (оцінено за [126])	год <sup>-1</sup> , (діб <sup>-1</sup> )
X	3	Маса сухої речовини активного мулу, еквівалентна взятій для інокуляції	г

Продовження таблиці 3.1

$X_{e, tot}$	0,77	Загальна маса електрохімічно-активних мікроорганізмів в інокуляті, (розраховано за [128, 131])	мг
$X_{e, act}$	0,0013	Маса електрохімічно-активних мікроорганізмів в інокуляті, що здатні до формування біоплівки, (розраховано за [128])	мг
$X_m$	0,95	Загальна маса метаногенів в інокуляті, (розраховано за [129])	мг
$X_{max}$	27	Максимально можлива маса біоплівки на аноді ФБЕПЕ	мг
$K_{s,e}$	152,9	Константа Моно для електрохімічно-активних мікроорганізмів	мг ХСК/дм <sup>3</sup>
$K_{s,m}$	84,8	Константа Моно для метаногенних мікроорганізмів (оцінено за [126])	мг ХСК/дм <sup>3</sup>
$K_{d,e}$	0,04	Коефіцієнт відмирання для електрохімічно-активних мікроорганізмів	доба <sup>-1</sup>
$K_{d,m}$	0,01	Коефіцієнт відмирання для метаногенних мікроорганізмів	доба <sup>-1</sup>

**Результати моделювання процесу формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів.** Відповідно до побудованої моделі з першого дня інокуляції має відбуватися поступове і стабільне збільшення кількості мікроорганізмів-екзоелектрогенів, які ростуть у вигляді біоплівки на аноді ФБЕПЕ (Рис. 3.2).

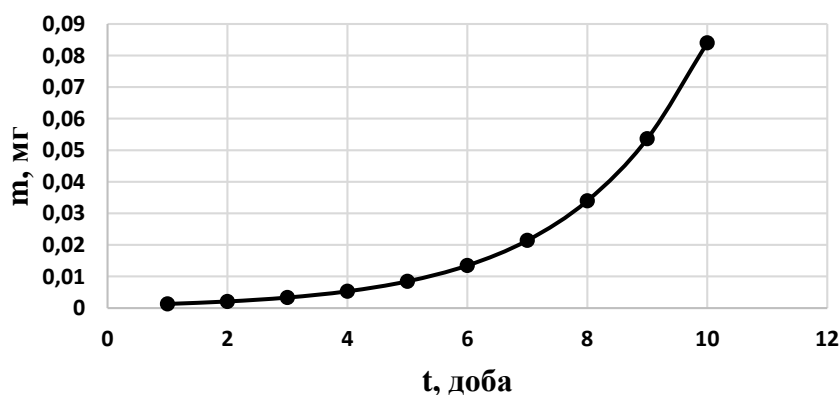


Рисунок 3.2 – Залежність маси електрохімічно-активних мікроорганізмів від тривалості культивування на початковому етапі формування біоплівки

Одночасно збільшується і маса клітин екзоелектрогенів, які знаходяться у суспендованому стані, при чому біомаса суспендованих електрохімічно-активних мікроорганізмів значно перевищує біомасу іммобілізованих клітин, що призводить до швидкого зниження концентрації субстрату в анодній камері, але досить незначного збільшення сили струму в електричному колі біоелектрохімічної системи.

Дуже повільне збільшення кількості біомаси електрохімічно-активних мікроорганізмів в біоплівці на початковому етапі спостерігається через малу кількість активних клітин, що здатні до іммобілізації, і лише на 17-18 добу формування біоплівки (Рис. 3.3) накопичена біомаса клітин досягає маси приблизно – 1 мг [124].

Щодо метаногенних мікроорганізмів, які були внесені в систему з анаеробним активним мулом, що використовували як інокулят, то практично протягом всього часу культивування швидкість відмирання клітин перевищує швидкість росту.

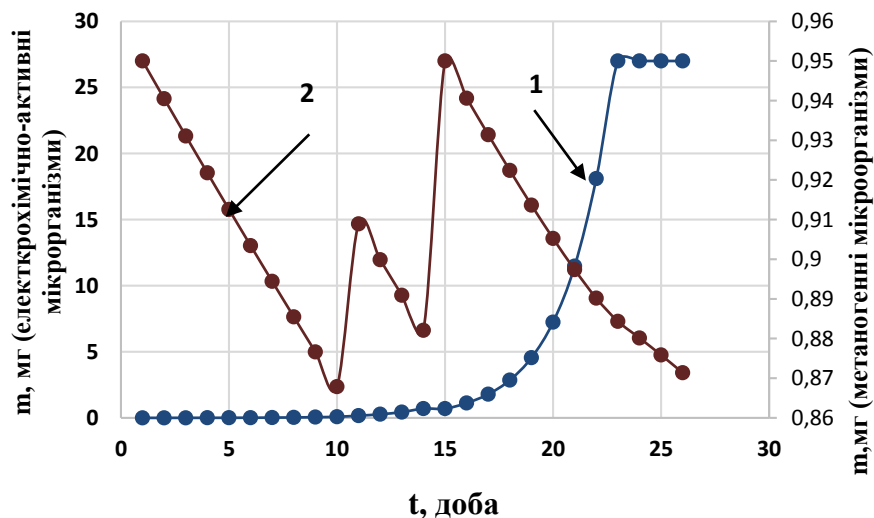


Рисунок 3.3 – Залежність маси електрохімічно-активних мікроорганізмів (1) та метаногенних (2) мікроорганізмів від тривалості культивування в процесі формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи

В процесі формування біоплівки експериментальним шляхом важко отримати інформацію про склад та кількість мікроорганізмів біоплівки не пошкодивши її, тому важливим є встановлення зв'язку між параметрами росту мікроорганізмів та електрохімічними характеристиками БЕХС чи ФБЕПЕ [124].

З огляду на це, можливість охарактеризувати біологічну складову біоплівки на основі значень сили струму чи напруги ФБЕПЕ видається надзвичайно привабливою. Зрозуміло, що важливі значення для продуктивності системи по струму мають не лише швидкість росту мікроорганізмів та особливості споживання субстрату, а й електрохімічна складова, конструкція системи, матеріали, що використовувалися, проте саме якість біоплівки є тим параметром, регулювання якого є складним і тривалим процесом [124].

На рис 3.4. представлена залежність питомої густини струму від тривалості культивування.

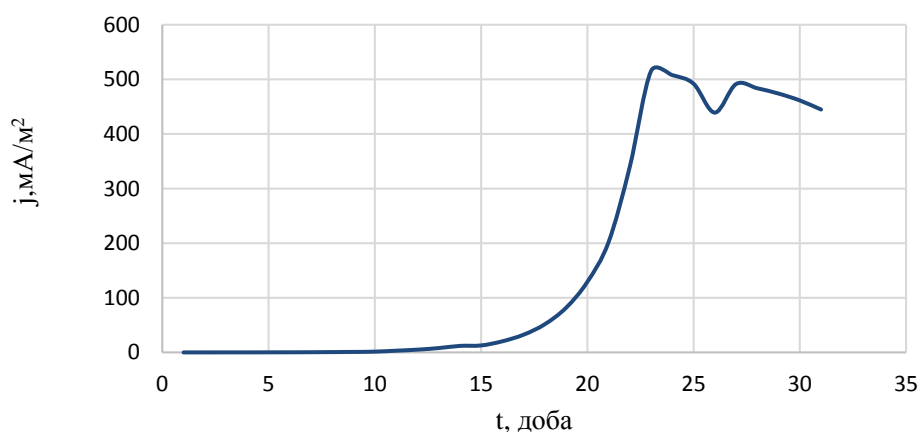


Рисунок 3.4 – Залежність питомої густини струму від тривалості культивування під час формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів

В процесі формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів на аноді ФБЕПЕ спостерігалось поступове збільшення

густини струму. Значиме збільшення питомої густини струму отримали вже на 5-6 добу –  $0,15 \text{ мА/м}^2$ . Після першої часткової заміни анодного розчину відбувається поступове збільшення питомої сили струму до  $11,9 \text{ мА/м}^2$ . Моделювання показує, що використання повної, а не часткової заміни анодного розчину на даному етапі формування біоплівки призвело б до підвищення питомої густини струму до з значень  $4-6 \text{ мА/м}^2$ , що вказує на більшу ефективність саме методики почергових повних і часткових замінок поживного середовища в анодній камері перед традиційною методикою [124, 123].

Після двадцятої доби культивування питома густина струму починає різко зростати, що пов'язане з накопиченням великої кількості біомаси клітин електрохімічно-активних мікроорганізмів, кожен наступний поділ яких призводить до значного збільшення сили струму в системі. Вихід на плато значень густини струму свідчить про досягнення максимально можливої маси клітин електрохімічно-активних мікроорганізмів в біоплівці та досягнення ними швидкості споживання субстрату, яка є близькою до максимальної. [124, 123].

Високі за значенням та короткотривалі стрибки густини струму, які спостерігаються відразу після заміни аноліту, виникають ймовірно через підвищення інтенсивності масообміну в анодній камері, що призводить до того, що суспендована біомаса бере участь у формуванні струму в системі.

Для підтвердження ефективності методики формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів, яка включає почергові повні та часткові заміни поживного середовища, проведено серію симуляцій.

На рис. 3.5 показано результати моделювання густини струму для стандартної методики формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів та запропонованої методики, яка включає послідовні повні та часткові заміни анодного розчину.

Перевага методики, яка включає почергові повну та часткову заміну анодного розчину стає явною при аналізі процесів росту екзоелектрогенів в анодній камері.

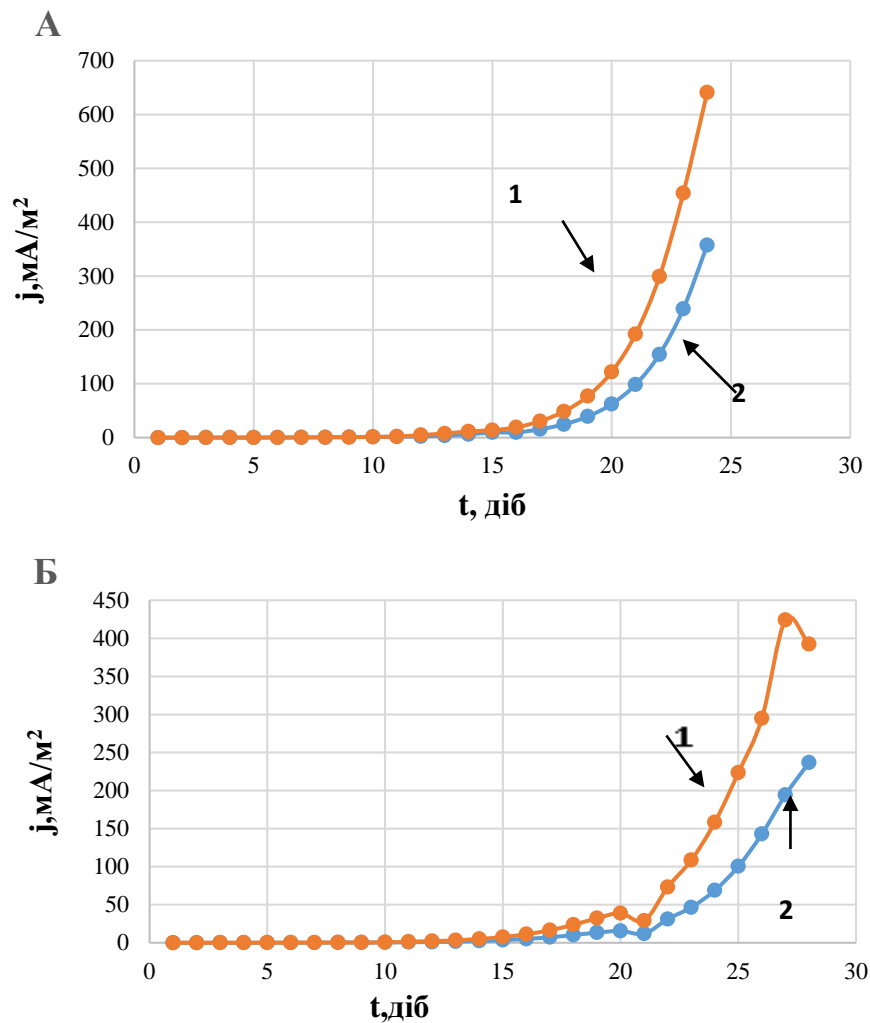


Рисунок 3.5 –Залежність питомої густини струму від тривалості культивування: 1 – для методики, яка передбачає періодичну повну заміну анодного розчину з додаванням суміші інокуляту і поживного субстрату однакового складу; 2 – для методики, яка передбачає почергову повну і часткову заміни анодного розчину; А – для значення ХСК=1200 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; Б – для значення ХСК=500 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>

Як вже зазначалося вище, лише невелика частка клітин екзоелектрогенів, які потрапляють в анодну камеру разом з інокулятом, розвивається у вигляді біоплівки (Рис. 3.6). Таке явище можна пояснити тим,

що активний мул, який зазвичай використовують як джерело електрохімічно-активних мікроорганізмів, містить величезну кількість організмів різних метаболічних груп у своєму складі, частка екзоелектрогенів досить мала, що ускладнює доступ екзоелектрогенів до анода.

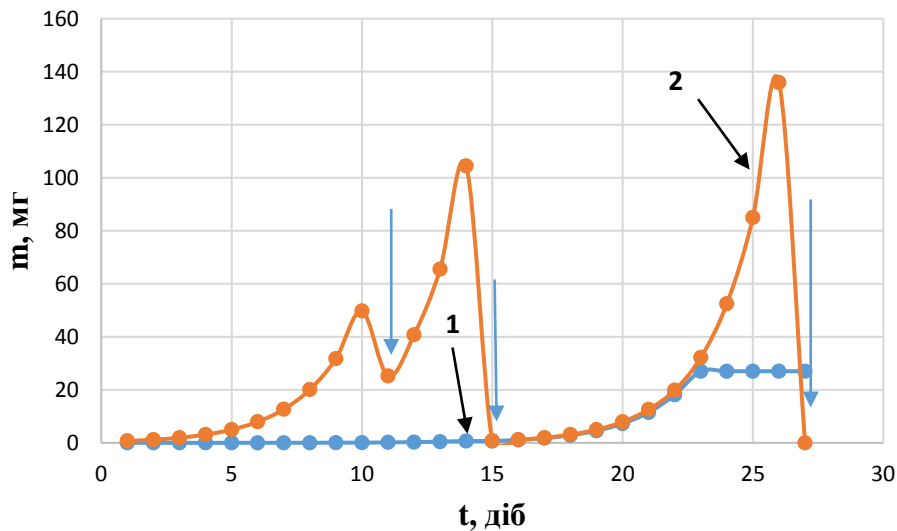


Рисунок 3.6 – Маса біомаси екзоелектрогенів в анодній камері: 1 – екзоелектрогени іммобілізовані на аноді у вигляді біоплівки; 2 – екзоелектрогени, які знаходяться у суспендованому стані (синіми стрілками показано заміну аноліту)

Проте екзоелектрогени продовжують розвиватися і збільшувати концентрацію біомаси у суспендованому вигляді. Після часткової заміни анодного розчину, склад нового мікробного угруповання буде зміщений від вихідного в сторону збільшення концентрації електрохімічно-активних мікроорганізмів.

Оскільки анаеробний активний мул є складною асоціацією мікроорганізмів, то для того, щоб виділити з нього певну групу зазвичай використовують селективні умови. В даній роботі метою є формування біоплівки, в якій переважатимуть електрохімічно-активні мікроорганізми. Як фактори селекції застосовували субстрат та наявність електричного струму в

колі. Основним конкурентом екзоелектрогенних мікроорганізмів за субстрат є метаногени. За допомогою моделювання встановлено, що концентрація поживного субстрату може виступати додатковим селективним фактором.

### 3.1.3 Електрохімічне підґрунтя отримання водню в фотобіоелектрохімічних паливних елементах

Як вже зазначалося, відновлення водню на катоді біоелектрохімічної системи можливе лише за використання додаткового джерела енергії, оскільки електронів, які генерують електрохімічно-активні мікроорганізми, що іммобілізовані на аноді, не вистачає для забезпечення необхідного для відновлення водню електрохімічного потенціалу. Неможливість самочинного утворення водню в біоелектрохімічній системі впливає з термодинамічних розрахунків, зокрема з розрахунку зміни вільної енергії Гіббса [68].

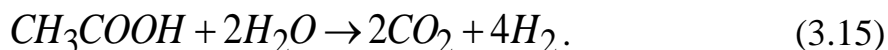
За використання ацетату натрію, як поживного субстрату, реакція, яка здійснюється електрохімічно-активними мікроорганізмами на аноді буде описуватися рівнянням [68]:



Катодна реакція відновлення водню:



Тоді для сумарної реакції:



Зміну енергії Гіббса для реакції утворення водню з ацетату можна розрахувати за наступним рівнянням [105]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S , \quad (3.16)$$

де  $\Delta H$  – ентальпія реакції утворення водню з ацетату розраховується за формулою (стандартні значення ентальпії та ентропії утворення речовин приведені в таблиці Г.1 Додатку Г):

$$\Delta H = (4 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2 + 2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} CO_2) - (\Delta H_{298}^{\circ} CH_3COOH + 2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2O) = ; \quad (3.17)$$

$$= 4 \cdot 0 + 2 \cdot (-393,511) - (-485,64 + (-285,84)) = 270,298, \text{кДж/моль}$$

$\Delta S$  – зміна ентропії реакції утворення водню з ацетату, яка розраховується за формулою:

$$\Delta S = (4 \cdot S_{298}^{\circ} H_2 + 2 \cdot S_{298}^{\circ} CO_2) - (S_{298}^{\circ} CH_3COOH + 2 \cdot S_{298}^{\circ} H_2O) = \quad . \quad (3.18)$$

$$= (4 \cdot 130,59 + 2 \cdot 213,65) - (87,58 + 2 \cdot 69,96) = 722,16, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Враховуючи отримані значення  $\Delta H$  та  $\Delta S$ , розраховане значення зміни енергії Гіббса для реакції утворення водню становить:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 268,85 \cdot 10^3 - 298 \cdot 649,91 = 75074,82, \text{Дж/моль}. \quad (3.19)$$

Отримане позитивне значення зміни вільної енергії Гіббса підтверджує, що за даних умов реакція не може самочинно відбуватися. Тобто, для отримання водню в біоелектрохімічній системі потрібна додаткова енергія від зовнішнього джерела, без якої жодні технічні удосконалення конструкції системи, матеріалів та умов проведення процесу не призведуть до виділення водню в результаті вищенаведеної реакції.

Для визначення величини додатковій напруги, яку необхідно прикласти до електродів біоелектрохімічної системи для забезпечення можливості відновлення водню на катоді, скористаємося рівнянням Нернста.

Відповідно до рівняння Нернста окисно-відновний потенціал електрода розраховується [38]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{від}}{a_{ок}}, \quad (3.20)$$

де  $E$  – електродний потенціал для умов, за яких відбувається реакція, В;  $E^0$  – стандартний електродний потенціал, В;  $R = 8,31$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютна температура, К;  $n$  – число електронів, що бере участь у струмоутворюючій реакції,  $F = 96485$  – стала Фарадея, Кл/моль;  $a_{ок}$  – активність окисненої форми речовини;  $a_{від}$  – активність відновленої форми речовини.

Тоді, окисно-відновний потенціал катода, який необхідний для перебігу реакції відновлення водню при рН 7 і тиску водню  $p_{H_2}=1$  атм буде визначатися як:

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^0 - \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = 0 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0,414, V \quad (3.21)$$

Для напівреакції окиснення ацетату до  $CO_2$  стандартний окисно-відновний потенціал становить  $-0,29$  В [132]. Отже, для біоелектрохімічної системи, в якій відбувається відновлення водню при окисненні ацетату, електрорушійна сила розраховується за формулою:

$$E_{PC} = E_{кат} - E_{ан} = E_{H_2/H^+} - E_{CH_3COOH/CO_2} = -0,414 - (-0,29) = -0,124 V \quad (3.22)$$

Тобто, теоретичне додаткове значення напруги, яке необхідне для виділення водню на катоді біоелектрохімічної системи, становить  $-0,124$  В.

На практиці окисно-відновний потенціал анода менш негативний, ніж теоретично розрахований, і становить зазвичай від  $-0,2$  В до  $-0,25$  В [118], це ймовірно пов'язано з тим, що частина енергії, отриманої в процесі окиснення органічних речовин, використовується для задоволення власних енергетичних потреб клітини. Тому додаткова напруга, яку необхідно прикласти для забезпечення необхідного для відновлення водню окисно-відновного потенціалу катода становить від  $-0,16$  В до  $-0,21$  В.

Для біоелектрохімічних систем менш негативне (в порівнянні зі стандартним) значення анодного потенціалу також пов'язане з тим, що процес окиснення ацетату відбувається не безпосередньо на аноді, а всередині клітин електрохімічно-активних мікроорганізмів, частина його втрачається при перенесенні електронів з клітини назовні та від зовнішньої мембрани до анода [68].

При цьому потенціал анода залежить від типу перенесення електронів, виду медіатора або мембранного переносника.

При прямому перенесенні від клітини до анода має значення потенціал цитохромів зовнішньої мембрани клітин екзоелектрогенів. Виконання функції

транспорту електронів цитохромами можливе завдяки потенціалу більш позитивному ніж окисно-відновний потенціал реакції окиснення ацетату ( $-0,3 \div -0,1$  В для *Shewanella oneidensis*) [74].

При опосередкованому медіаторами перенесенні відбувається відновлення медіаторів за рахунок електронів, які вони забирають від первинних акцепторів в клітинах мікроорганізмів, таких як НАДН ( $-0,32$  В), ферредоксин ( $-0,42$  В), глутатіон ( $-0,24$  В) [114, 117]. На наступному етапі відбувається окиснення медіаторів на аноді біоелектрохімічної системи, внаслідок чого електрони переходять до анода, а потім у зовнішнє електричне коло. При цьому, для забезпечення роботи системи, значення окисно-відновного потенціалу медіаторів має бути більш позитивним ніж у первинних акцепторів електрон-транспортного ланцюга.

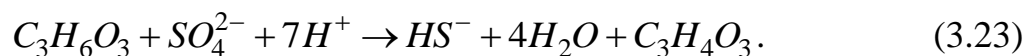
Серед медіаторів, які синтезуються клітинами мікроорганізмів найбільше досліджені похідні феназину, окисно-відновний потенціал яких коливається в широких межах і становить від  $-0,032$  В [114] до  $-0,34$  В [116] (для похідних феназину, які синтезують *Pseudomonas aeruginosa*).

Чим вище значення окисно-відновного потенціалу медіаторів тим краще відбувається процес перенесення електронів назовні клітини, проте часто високе значення окисно-відновного потенціалу медіаторів призводить до зниження потенціалу анода та загальної продуктивності системи за струмом [68].

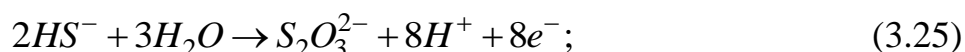
### ***Розрахунок термодинамічних параметрів фотобіоелектрохімічної системи за використання лактату як джерела енергії***

При використанні в якості поживного субстрату стічних вод молочної промисловості, основними компонентами, які будуть використовувати електрохімічно-активні мікроорганізми як джерело живлення, будуть глюкоза, оцтова кислота, молочна кислота. Реакція окиснення ацетату розглядалася у попередньому пункті.

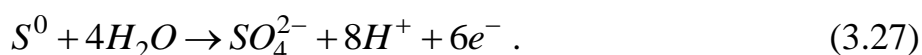
Сульфатредуючі бактерії здатні здійснювати реакцію перетворення молочної кислоти в пірвиноградну при відновленні сульфат-іона відповідно до реакції:



Утворений в цій реакції сульфід-аніон окиснюється на аноді біоелектрохімічної системи трьома шляхами:



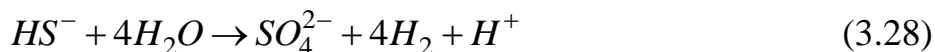
А також можуть відбуватися реакції доокиснення напівпродуктів, зокрема вільної сірки:



Найбільше значення має реакція (3.24). Відповідно до цієї реакції відбувається перетворення основної маси  $HS^-$  в паливних і біопаливних елементах [88].

Розрахуємо значення ЕРС фотобіоелектрохімічної системи, необхідне для виділення водню на катоді, при окисненні гідросульфід аніона на аноді відповідно до вищенаведених реакцій (3.24) – (3.26).

Якщо реакція відновлення водню на катоді перебігає відповідно до рівняння (3.14), то, при відновленні сульфату на аноді (3.24), загальна реакція матиме вигляд:



Для реакції (3.28) стандартні зміни ентальпії і ентропії реакції будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (4 \cdot \Delta H_{298}^\circ H_2 + \Delta H_{298}^\circ SO_4^{2-}) - (\Delta H_{298}^\circ HS^- + 4 \cdot \Delta H_{298}^\circ H_2O) = ; \quad (3.29) \\ &= (4 \cdot 0 + (-911)) - (-17,57 + 4 \cdot (-285,84)) = 249,93, \text{кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (4 \cdot S_{298}^\circ H_2 + S_{298}^\circ SO_4^{2-}) - (S_{298}^\circ HS^- + 4 \cdot S_{298}^\circ H_2O) = \quad (3.30) \\ &= (4 \cdot 130,59 + 19) - (62,76 + 4 \cdot 69,96) = 198,76, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

Вільна енергія Гіббса становитиме:

$$\Delta G = 249,93 \cdot 10^3 - 298 \cdot 198,76 = 190699, \text{ Дж/моль.} \quad (3.31)$$

Маючи значення зміни вільної енергії Гіббса можемо розрахувати значення ЕРС реакції для стандартних умов:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F} = -\frac{190699}{8 \cdot 96485} = -0,247 \text{ В.} \quad (3.32)$$

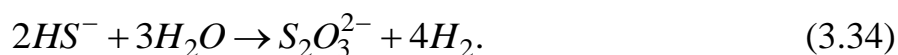
Тоді ЕРС для процесу відновлення водню в БЕХС буде дорівнювати:

$$E = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[SO_4^{2-}] \cdot pH_2^4 \cdot [H^+]}{[HS^-][H_2O]^4} = -0,247 - \frac{8,31 \cdot 298}{8 \cdot 96485} \ln \frac{0,05 \cdot 1^4}{0,05} = -0,195, \text{ В.}$$

В такому випадку окисно-відновний потенціал анода для реакції окиснення гідросульфїду до сульфату становитиме:

$$E_{ан} = E_{кат} - EPC = E_{H_2/H^+} - EPC = -0,414 - (-0,195) = -0,219, \text{ В.} \quad (3.33)$$

Якщо окиснення сульфїду відбувається відповідно до реакції (3.25), то загальне рівняння має вигляд:



А відповідні значення зміни ентальпії та ентропії будуть розраховуватися наступним чином:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (4 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2 + \Delta H_{298}^{\circ} S_2O_3^{2-}) - (2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} HS^- + 3 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2O) = \\ &= (4 \cdot 0 + (-911) - 2 \cdot (-17,57) - 3 \cdot 285,84) = -18,34, \text{ кДж/моль;} \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (4 \cdot S_{298}^{\circ} H_2 + S_{298}^{\circ} S_2O_3^{2-}) - (2 \cdot S_{298}^{\circ} HS^- + 3 \cdot S_{298}^{\circ} H_2O) = \\ &= (4 \cdot 130,59 + 19 - (2 \cdot 62,76 + 3 \cdot 69,96)) = 190,66, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Зміна вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 18,34 \cdot 10^3 - 298 \cdot 190,66 = -75156,7, \text{ Дж/моль.} \quad (3.37)$$

Значення ЕРС для реакції (3.34) становить:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F} = -\frac{-74156,7}{8 \cdot 96485} = 0,097, \text{ В;} \quad (3.38)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot pH_2^4}{[HS^-]^2 [H_2O]^3} = 0,097 - \frac{8,31 \cdot 298}{8 \cdot 96485} \ln \frac{0,05^2 \cdot 1^4}{0,05} = 0,092, \text{В.} \quad (3.39)$$

Тоді, значення потенціалу анода для реакції окиснення гідросульфїду до тіосульфату становить:

$$E_{ан} = E_{кат} - EPC = E_{H_2/H^+} - EPC = -0,414 - (0,0996) = -0,51, \text{В.} \quad (3.40)$$

Якщо відновлення сульфїду відбувається відповідно до реакції (3.26), то загальне рівняння має вигляд:



Для реакції (3.41) стандартні зміна ентальпії і ентропії реакції будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{298}^{\circ} H_2 + 2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} S^0 - 2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} HS^- = \\ &= (0 + 2 \cdot (0,377)) - 2 \cdot (-17,57) = 35,9, \text{кДж/моль;} \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{298}^{\circ} H_2 + 2 \cdot S_{298}^{\circ} S^0 - 2 \cdot S_{298}^{\circ} HS^- = \\ &= 130,59 + 2 \cdot 32,6 - 2 \cdot 62,76 = 70,27, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Зміна вільної енергії Гіббса становитиме:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 35,9 \cdot 10^3 - 298 \cdot 70,27 = 14954, \text{Дж/моль.} \quad (3.44)$$

Значення EPC реакції для стандартних умов:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F} = -\frac{14954}{2 \cdot 96485} = -0,0194, \text{В.} \quad (3.45)$$

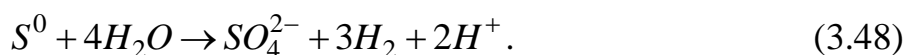
Звідки EPC процесу розраховується як:

$$E = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[S^0]^2 \cdot pH_2^1}{[HS^-]^2} = -0,077 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{0,05^2 \cdot 1^1}{0,05^2} = -0,077, \text{В.} \quad (3.46)$$

Потенціал анода для реакції окиснення гідросульфїду до сірки становить:

$$E_{ан} = E_{кат} - EPC = E_{H_2/H^+} - EPC = -0,414 - (0,077) = -0,337, \text{В.} \quad (3.47)$$

Якщо на аноді відбувається окиснення сірки до сульфат-іона відповідно до реакції (3.27), то загальне рівняння процесу має вигляд:



Стандартні зміна ентальпії і ентропії реакції (40) будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{298}^{\circ} SO_4^{2-} + 3 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2 - \Delta H_{298}^{\circ} S^0 - 4 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} H_2O = \\ &= -911 + 3 \cdot (0) - 0,377 - (-285,84) = 231,98, \text{кДж/моль}; \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{298}^{\circ} SO_4^{2-} + 3 \cdot S_{298}^{\circ} H_2 - S_{298}^{\circ} S^0 - 4 \cdot S_{298}^{\circ} H_2O = \\ &= 19 + 3 \cdot 130,59 - 32,6 - 4 \cdot 69,96 = 98,33 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Зміна вільної енергії Гіббса становитиме:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 231,98 \cdot 10^3 - 298 \cdot 98,33 = 202680,7, \text{ Дж/моль}. \quad (3.51)$$

Значення ЕРС реакції для стандартних умов:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F} = -\frac{202680,7}{6 \cdot 96485} = -0,350, \text{ В}. \quad (3.52)$$

Звідки ЕРС процесу розраховується як:

$$E = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{[SO_4^{2-}] \cdot p_{H_2}^3}{[S^0]} = -0,350 - \frac{8,31 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{0,05 \cdot 1^3}{0,05} = -0,350, \text{ В}. \quad (3.53)$$

Потенціал анода для реакції окиснення сірки до сульфату становить:

$$E_{ан} = E_{кат} - EPC = E_{H_2/H^+} - EPC = -0,414 - (-0,350) = -0,064, \text{ В}. \quad (3.54)$$

Виходячи з розрахунків більшість реакцій окиснення гідросульфід-аніона на аноді є теродинамічно неможливими за нормальних умов. Для забезпечення можливості відновлення водню на катоді при окисненні гідросульфід-аніону необхідно вносити в систему додатковий від'ємний потенціал, мінімальне значення якого  $-0,35$  В.

### Висновки до розділу 3

Для досліджуваної асоціації мікроорганізмів-екзоелектрогенів розраховано значення константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату, які дорівнюють  $152,9$  мг ХСК/дм<sup>3</sup> та  $0,26$  мгХСК/(мгХ·год) відповідно.

На основі визначених значень константи Моно та максимальної швидкості споживання субстрату розроблено математичну модель, яка базується на відомих математичних залежностях, зокрема кінетичному рівнянні Моно. Введено новий коефіцієнт в рівняння, який враховує інгібування, що виникає через наявність електричного струму в системі.

За допомогою математичного моделювання процесу формування біоплівки екзоелектрогенів на аноді фотобіоелектрохімічної системи показано зменшення тривалості формування активної біоплівки для запропонованої методики почергової повної та часткової заміни аноліту в порівнянні з класичною методикою.

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

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

- використання математичного моделювання дає змогу встановити 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, при якій ефективність видалення ХСК та продуктивність по струму буде максимальною;
- попередити втрату потужності системи, за рахунок зниження концентрації субстрату;
- визначити робочі параметри системи, зокрема максимальну теоретичну потужність, силу струму, та межу видалення ХСК;

- оцінити втрати в системі.

Розраховано термодинамічні параметри для реакцій, які відбуваються в біоелектрохімічних системах. Зокрема оцінено можливість тримання водню в біоелектрохімічній системі за використання ацетату натрію та лактату (для сульфатредуючих мікроорганізмів, які використовують сполуки сульфуру як кінцеві акцептори електронів).

Виконані розрахунки дозволяють задекларувати теоретичну можливість отримання водню при окисненні гідрсульфіду на аноді (при окисненні гідросульфідру до тіосульфату), проте в реальній системі така можливість отримання водню практично відсутня завдяки значним втратам. Тому єдиним способом отримання водню в фотобіоелектрохімічних паливних елементах є використання додаткових джерел енергії, зокрема фотоелектрохімічного паливного елемента. Технологічні удосконалення системи, спрямовані на зниження та усунення втрат, дозволять лише вплинути на ефективність процесів генерування струму, та підвищити загальну продуктивність системи. Мінімальне теоретичне значення надлишкової напруги від зовнішнього джерела, необхідної для відновлення водню на катоді при окисненні сполук сірки, становить 0,35 В.

### **Результати розділу 3 увійшли до наступних наукових праць**

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.

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.

## РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОТРИМАННЯ ВОДНЮ В ФОТОБІОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

### 4.1 Фотобіоелектрохімічне отримання водню за використання ацетату натрію як єдиного джерела вуглецевого живлення

#### 4.1.1 Дослідження процесу формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи шляхом почергової повної і часткової заміни анодного розчину

Процес формування біоплівки на аноді ФБЕПЕ проводили відповідно до методики приведеної в п. 2.4.3 Розділу 2. Як джерело мікроорганізмів використовували анаеробний активний мул з водоочисних споруд пивоварного заводу «Славутич», м. Київ.

Для перевірки ефективності методики формування біоплівки був проведений експеримент в біоелектрохімічній системі без додавання джерела мікроорганізмів (анаеробного активного мулу) та джерела живлення (ацетату натрію).

Графік зміни потужності біоелектрохімічної системи за відсутності мікроорганізмів наведено на Рис.4.1.

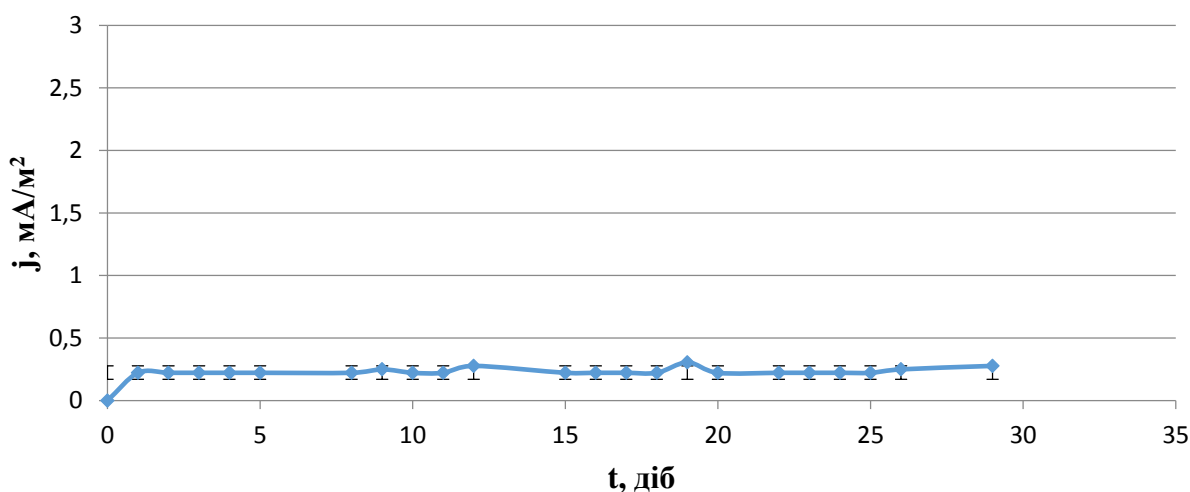


Рисунок 4.1 – Залежність питомої густини струму біоелектрохімічного паливного елемента від тривалості культивування за відсутності мікроорганізмів, ( $p < 0,05$ )

Як було зазначено у розділі 2, як додатковий селективний фактор, в процесі формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів використовували кремнієвий фотоелемент. На Рис. 4.2 показано залежність зміни густини струму біоелектрохімічної системи від тривалості культивування для процесу формування біоплівки з електрохімічною активністю.

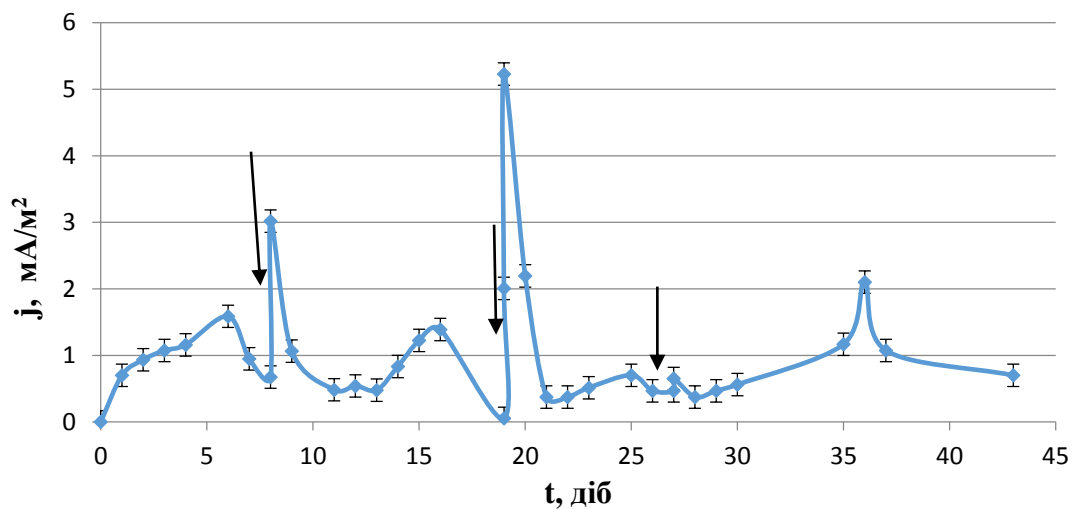


Рисунок 4.2 – Зміна питомої густини струму в процесі формування біоплівки при почерговій повній та часковій заміні поживного середовища в біоелектрохімічній системі (стрілками показано заміну аноліту), ( $p < 0,05$ )

Значення наведені на Рис. 4.2 порівнювали з залежністю, отриманою для біоелектрохімічної системи з фотоелементом (Рис. 4.3). З графіків видно, що питома густина струму для фотобіоелектрохімічної системи вища ніж для аналогічної біоелектрохімічної системи, яка функціонує без додаткового прикладання напруги. Перші три доби культивування густина струму була на критично низькому рівні в обох системах хоча безперервно зростала. Вже на 4-5 добу густина струму для фотобіоелектрохімічної системи значно перевищує значення отримані для біоелектрохімічної системи, що є переконливим доказом того, що використання фотоелемента, як додаткового джерела напруги, чинить позитивний ефект на процес формування біоплівки

та сприяє його пришвидшенню та формуванню біоплівки з високою електрохімічною активністю.

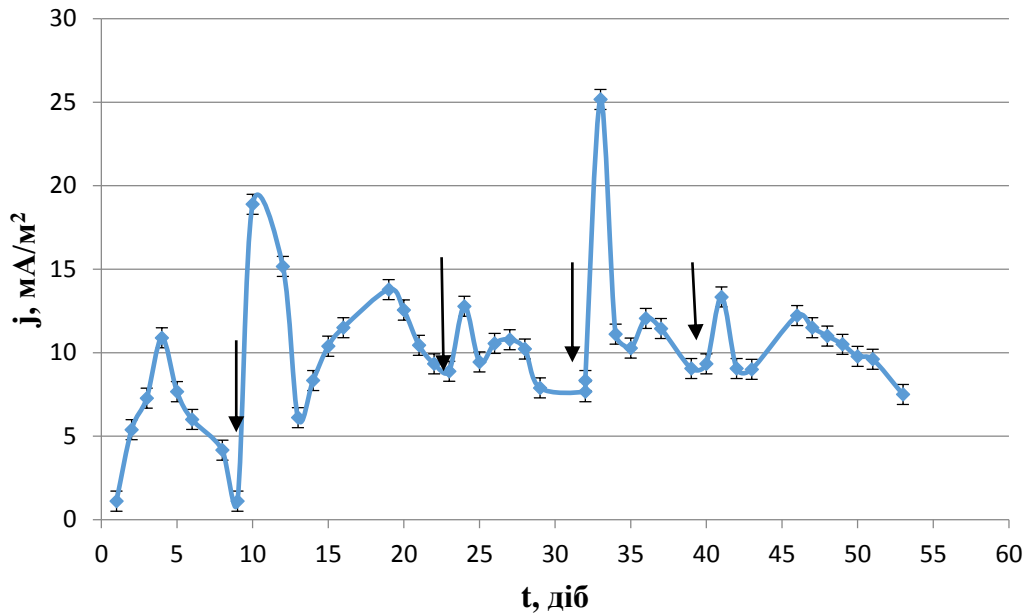


Рисунок 4.3 – Зміна питомої густини струму в процесі формування біоплівки при почерговій повній та частковій заміні поживного середовища у фотобіоелектрохімічній системі; (стрілками показано заміну аноліту), ( $p < 0,05$ )

Для оцінки ефективності процесу формування біоплівки на аноді фотобіоелектрохімічної системи в процесі культивування вимірювали значення генерованої мікроорганізмами-екзоелектрогенами напруги та сили струму в електричному колі фотобіоелектрохімічної системи.

Вже на першу добу було зафіксовано підвищення значення напруги у ФБЕПЕ. За отриманими значеннями напруги розраховано силу струму, яку генерував МПЕ. Графіки зміни сили струму при розвитку популяції електрохімічно-активних мікроорганізмів під час процесу формування біоплівки наведені на Рис. 4.4.

З графіка (Рис. 4.4) видно, що на початковому етапі формування біоплівки відбувається слабе генерування струму, що свідчить про слабкий розвиток мікробної біоплівки, який, власне і відповідає початковому етапу. В середині циклу значення сили струму досягнуло 200 мкА (4 доба), а потім

почало спадати. На 9 добу культивування провели повну заміну поживного середовища, при цьому внесли нову порцію інокулюму. Склад анодного і катодного розчинів був аналогічним їх складу при запуску реактора. Після повної заміни анодного розчину наступний цикл мав два піки по генеруванню сили струму. Перший пік – 350 мкА спостерігали відразу після заміни анодного розчину, другий – 248 мкА на 19 добу культивування.

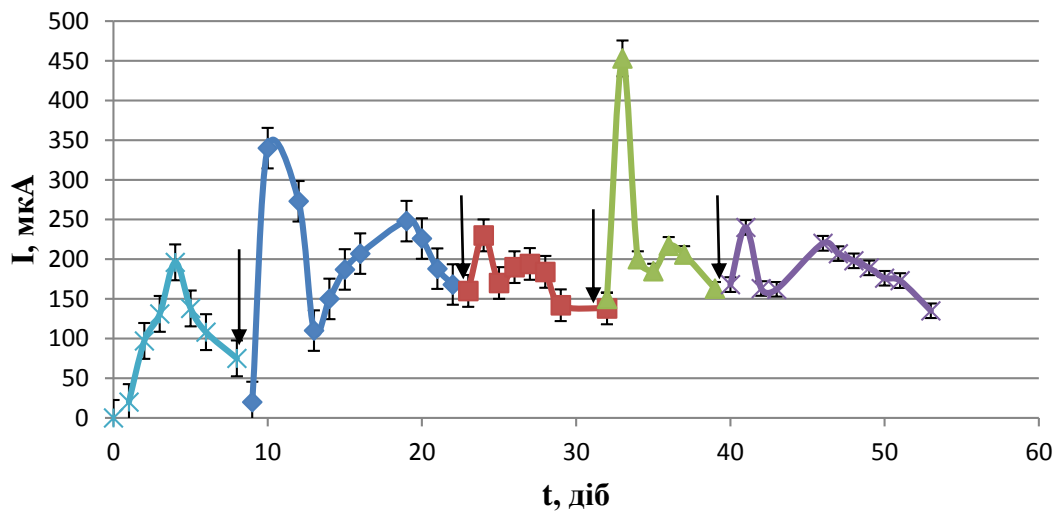


Рисунок 4.4 – Зміна значення сили струму під час формування біоплівки електрохімічно-активних мікроорганізмів. —♦— повна заміна поживного середовища 1; —■— часткова заміна поживного середовища 1; —▲— повна заміна поживного середовища 2; —×— часткова заміна поживного середовища 2; (стрілками показано заміну аноліту), ( $p < 0,05$ )

Наступна часткова заміна поживного середовища полягала у заміні 500 мл аноліту на свіжий модифікований фосфатний буферний розчин, який містив вітаміни, мінеральні компоненти, ацетат натрію та нову порцію інокулюму. Розчин доданий на 23 добу культивування складався з наступних компонентів (об'єм доданого розчину 500 см<sup>3</sup>): модифікований фосфатний буферний розчин – 120 см<sup>3</sup>, розчин вітамінів – 7 см<sup>3</sup>, розчин мінеральних компонентів – 13 см<sup>3</sup>, анаеробний активний мул – 350 см<sup>3</sup>, ацетат натрію тригідрат (CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O) – 1,36 г (10 мМ).

Після часткової заміни поживного середовища і додавання свіжого інокулюму спостерігається різке збільшення сили струму, після чого вона починає повільно зростати досягаючи максимального значення 194 мкА і починає спадати.

На 32 добу формування біоплівки сила струму спала до рівня, нижчого ніж на початку циклу, що було, ймовірно, пов'язано з виснаженням субстрату у анодному розчині, тому, була проведена повна заміна анодного розчину і внесена нова порція субстрату. В реактор внесли модифікований фосфатний буферний розчин з додаванням субстрату, розчинів вітамінів та мінеральних компонентів, а також анаеробний активний мул в якості інокулюму відповідно до п. 2.4.2.

Після повної заміни поживного середовища різке збільшення сили струму досягає максимального значення 453 мкА через 2,5 год. Проте, після цього відбувається різке падіння сили струму і її повільне зростання до рівня 217 мкА, з подальшим спадом.

Наступна часткова заміна субстрату була здійснена аналогічно до попередньої на 40 добу культивування, і призвела до поступового зростання сили струму до 220 мкА.

Графік залежності густини струму біоелектрохімічної системи від тривалості культивування для методики формування біоплівки, яка включає почергову повну та часткову заміну анодного розчину має нетиповий, для процесу формування біоплівки вигляд, що пов'язано з рядом причин.

Різке зростання сили струму після заміни чи часткової заміни поживного середовища і додавання свіжої порції інокулюму на нашу думку пов'язане з наступними факторами:

- додавання свіжого субстрату призводить до підвищення швидкості метаболізму у сформованій на аноді біоплівці;
- додавання свіжого інокулюму призводить до збільшення кількості екзоелектрогенів у анодному розчині;

- маніпуляції з анолітом призводять до підвищення інтенсивності масообміну у камері;

Подальший різкий спад у генеруванні сили струму, який слідує за різким зростанням, ймовірно, пов'язаний зі зменшенням кількості суспендованої біомаси екзоелектрогенних мікроорганізмів, через седиментаційні явища та пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів, внесених з новою порцією інокулюму через початок процесу адаптації до нових умов існування.

Тобто, фактично електрони, які екзоелектрогени переносять на анод відразу після інокуляції – це електрони, отримані від метаболізму речовин, спожитих ще до перенесення в реактор, а отже і до початку процесу адаптації. Це пояснює і той факт, що найвагомніше збільшення значення сили струму спостерігалось після повної заміни розчину у анодній камері.

Варто також зазначити, що після повної заміни поживного середовища сила струму, яка встановлювалася після різкого скачка, була нижчою ніж при частковій заміні середовища. Це може бути пов'язане з тим, що при частковій заміні середовища в анодній камері залишаються, окрім мікроорганізмів біоплівки, ще і суспендовані мікроорганізми з попереднього етапу формування біоплівки, які не потребують адаптації.

Процес адаптації мікроорганізмів до умов реактора є досить складним, тому часткові заміни складу аноліту полегшують процес адаптації нових мікроорганізмів за рахунок того, що мікроорганізми, які вже перебували в реакторі певний час, здатні підтримувати різницю потенціалів у МПЕ відразу після заміни середовища. Це сприяє кращій селективній адаптації саме екзоелектрогенів, а не інших мікроорганізмів.

Зрозуміло, що в процесі формування біоплівки екзоелектрогенів має відбуватися поступове спрямоване збільшення біоплівки мікроорганізмів, що має характеризуватися постійним збільшенням сили струму, що генерується. Проте, варто зауважити, що на початковому етапі розвитку біоплівки, коли постійно додається свіжий інокулюм, показники генерування струму нестабільні через те, що при повній або частковій заміні середовища

відбувається вилучення з розчину суспендованих мікроорганізмів, які чинили значний вплив на показники генерування струму.

Поступове зниження сили струму, яке спостерігалось наприкінці кожного циклу, незалежно від того повністю чи частково замінювали субстрат, може бути пов'язане з виснаженням субстрату, а отже і зменшенням навантаження на активний мул, накопиченням продуктів метаболізму, послабленням масообміну.

На основі проведених досліджень та математичних розрахунків (Розділ 3) зроблено висновок, що на процес формування біоплівки мікроорганізмів екзоелектрогенів впливають наступні фактори:

- кількість внесеного посівного матеріалу (оскільки кількість екзоелектрогенів по відношенню до інших груп мікроорганізмів відносно мала, а кількість активних клітин екзоелектрогенів, які здатні утворювати біоплівку, ще на порядки менша);

- концентрація поживного субстрату;

- наявність селективних факторів: прикладання зовнішньої напруги до електродів, інгібування метаногенних мікроорганізмів експонуванням електрода та посівного матеріалу на повітрі;

- правильний вибір моменту додавання нової порції субстрату та посівного матеріалу.

Врахувавши всі вищенаведені фактори провели процес формування біоплівки, завдяки якому було отримано біоплівку з високою електрохімічною активністю.

На рис 4.5. представлена залежність питомої густини струму від тривалості культивування на основі результатів попереднього математичного моделювання

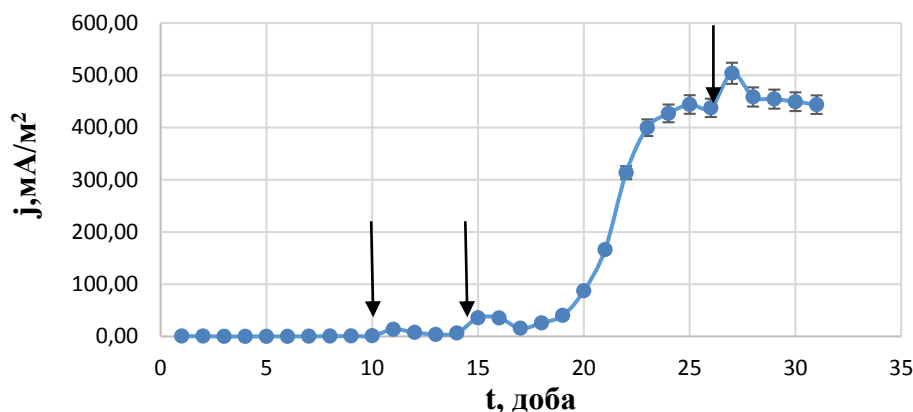


Рисунок 4.5 – Залежність питомої густини струму від тривалості культивування під час формування біоплівки мікроорганізмів-екзоелектрогенів (стрілками показано заміну аноліту), ( $p < 0,05$ )

Отримана таким методом біоплівка має високу електрохімічну активність. Питома густина струму, яку генерують мікроорганізми-екзоелектрогени досягає  $449 \pm 5$  mA/m<sup>2</sup>.

#### 4.1.1.1 Мікроскопічне дослідження утвореної біоплівки

Мікроорганізми, що мають здатність до екзоелектрогенезу, належать до різних родів, тому їх ідентифікація в анодному угрупованні потребує спеціальних методів (біохімічний аналіз, полімеразна ланцюгова реакція). За допомогою мікроскопічного аналізу біоплівки вдається визначити лише загальні морфологічні характеристики мікроорганізмів біоплівки. Основні характеристики мікроорганізмів які найчастіше виділяють з біоплівок, що мають екзоелектрогенні властивості наведені, в Табл. 4.1.

На початку процесу формування біоплівки в анодній камері спостерігалася значна активність метаногенних мікроорганізмів (у камері створювався надлишковий тиск газів), але після кількох днів культивування активність зменшувалася. Мікроскопіювання зразка біоплівки (зіскоб з анода), забарвленого за Грамом, показує наявність біоплівки, яка сформована на волокнах анода.

Таблиця 4.1 – Основні характеристики найпоширеніших екзоелектрогенів

Мікроорганізм	Форма клітини	Розміри	Забарвлення за Грамом
<i>Geobacter</i> spp.	палички	0.6 × 1-2 мкм	Грам негативні
<i>Shewanella</i> spp. ( <i>Pseudomonas</i> spp.)	палички	0.5 - 1.0 × 1.5 - 5.0 мкм	Грам негативні
<i>Desulfuromonas</i> spp.	палички	0.4 - 0.7 × 1 - 4 мкм	Грам негативні
<i>Enterobacterium</i> spp	палички	0.3 - 0.6 × 0.8 - 2.0 мкм	Грам негативні
<i>Aeromonas</i> spp.	палички	0.8 - 1.0 × 1.0 - 3.5 мкм	Грам негативні
<i>Clostridium</i> spp.	палички	3.0 - 8.0 × 1.0 - 1.5 мкм	Грам позитивні
<i>Acinetobacter</i> spp.	кокобацили або коки	1.0 - 1.5 × 1.5 - 2.0 мкм	Грам негативні

На Рис. 4.6 А, В, можна побачити окреме волокно анода покрите шаром біоплівки. Забарвлення за Грамом свідчить про наявність великої кількості Грам негативних паличок і лише поодинокі Грам позитивні клітини.

Використання імерсійної системи при збільшенні 270х дає змогу визначити форму клітин, що присутні у великій кількості (Рис. 2 С, D). Таким чином, основна маса мікроорганізмів, присутніх у анодній біоплівці представлена Грам негативними паличками.

Електрохімічна активність біоплівки та результати забарвлення за Грамом дають змогу припустити наявність найбільш поширених мікроорганізмів-екзоелектрогенів (Табл.4.1). Точне визначення мікроорганізмів, що входять до складу біоплівки, сформованої на аноді, потребує мікробіологічних та біохімічних аналізів.

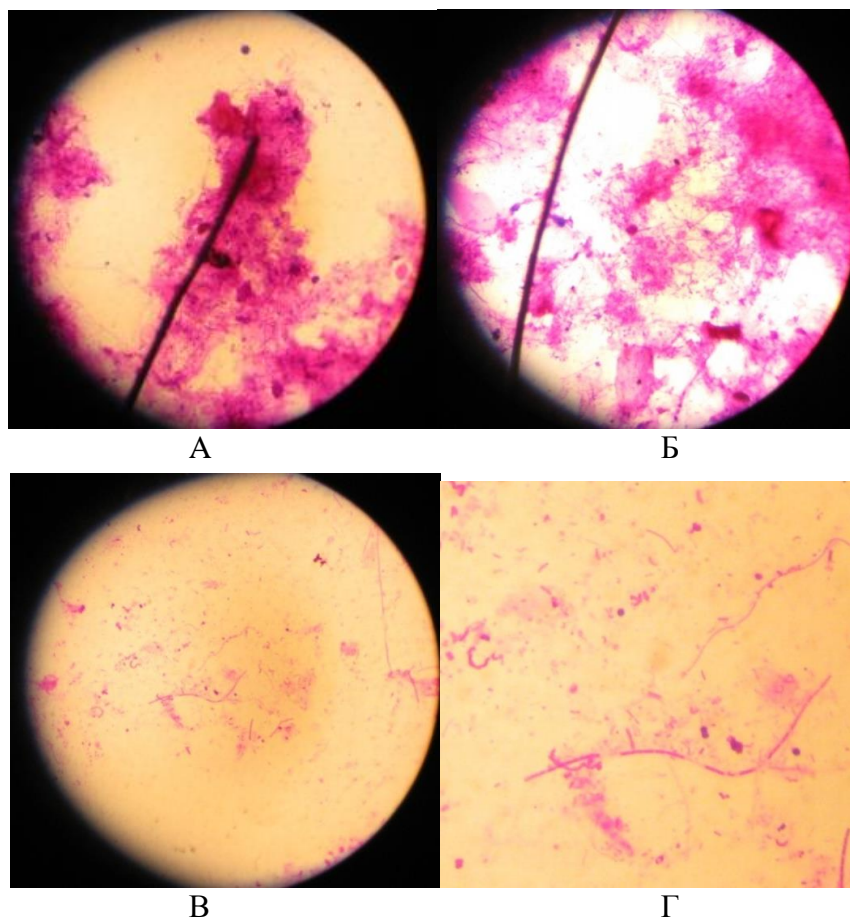


Рисунок 4.6 – Мікрофотографії біоплівки, сформованої на аноді мікробного паливного елемента: А,В – анодне волокно з флокулами біоплівки; Б –препарат-відбиток анодної біоплівки ( під імерсією), Г – частина фото В, збільшення у 3 рази.

#### **4.2 Дослідження ефективності виділення водню з натрію ацетату в фотобіоелектрохімічній системі**

Дослідження загальних особливостей процесу виділення водню в сконструйованій фотобіоелектрохімічній системі проводили за використання ацетату натрію як єдиного джерела Карбону та енергії.

Дослідження проводили в двокамерній фотобіоелектрохімічній системі, описаній в п. 2.4.1, з анодом типу йоржа з вуглецевого волокна, з попередньо сформованою біоплівкою електрохімічно-активних бактерій (біоплівка БП2). Анодний та катодний розчини готували відповідно до п. 2.4.2.

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 біоелектрохімічної системи, коли значення напруги стабілізувалося, під'єднали 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 приведений на Рис. 4.7 показано основні показники ефективності роботи системи для досліджуваних концентрацій субстрату.

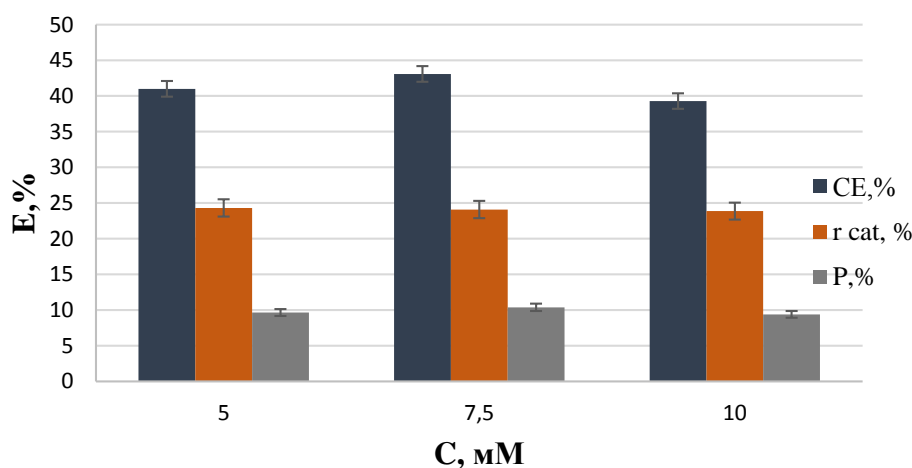


Рисунок 4.7 – Показники ефективності генерування водню для фотобіоелектрохімічних паливних елементів за різних концентрацій ацетату натрію: CE – кулонівська ефективність, %;  $r_{cat}$  – ефективність катодної рекомбінації водню, %; P – загальна ефективність, %, ( $p < 0,05$ )

Аналіз експериментальних даних показує, що кулонівська ефективність для досліджуваних концентрацій варіюється на рівні 40 ÷ 45 %, і найвищий показник кулонівської ефективності отримали для концентрації ацетату натрію 7,5 мМ.

Протягом часу культивування показники ефективності виділення водню змінювалися не значно і, в цілому трималися на одному рівні (Рис. 4.8)

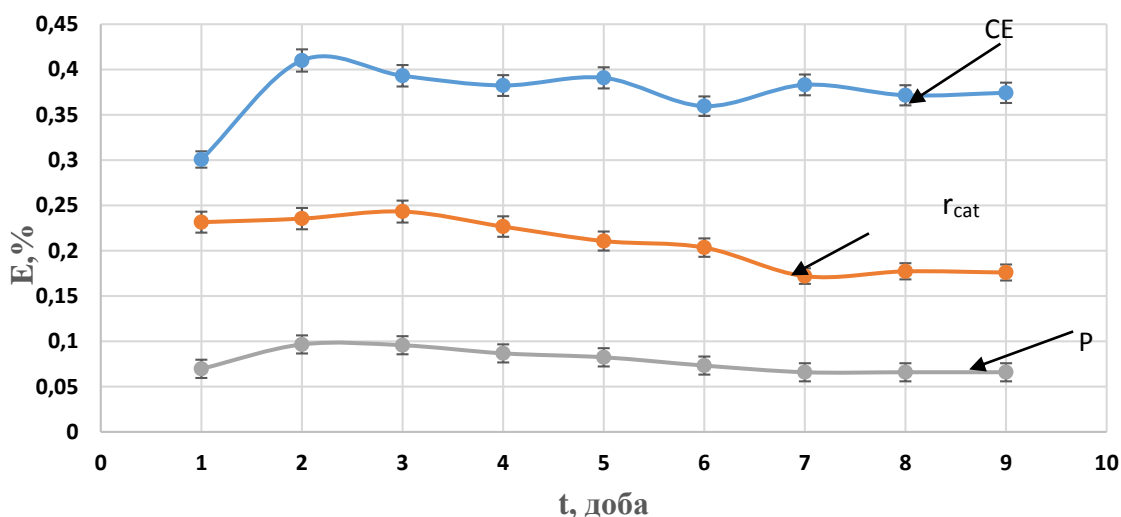


Рисунок 4.8 – Залежність показників ефективності генерування водню від тривалості культивування для фотобіоелектрохімічних систем за концентрацій ацетату натрію 5 Мм: CE – кулонівська ефективність, %;  $r_{cat}$  – ефективність катодної рекомбінації водню, %; P – загальна ефективність, %, ( $p < 0,05$ )

Значення катодної рекомбінації водню було дуже близьким для різних концентрацій субстрату, що свідчить про стабільну роботу системи.

Зниження значення Кулонівської ефективності для концентрації ацетату натрію 10 мМ, може бути спричинене високою швидкістю росту мікроорганізмів. Збільшення швидкості росту мікроорганізмів потребує великих затрат енергії для побудови самих клітин, в такому випадку зниження ХСК не супроводжується збільшення кількості виділеного водню.

Незважаючи на низький показник кулонівської ефективності для концентрації 10 мМ, загальна ефективність роботи фотобіоелектрохімічної системи для цієї концентрації була досить високою.

Вихід водню (Рис. 4.9), оцінювали базуючись на ефективності зниження значення показника ХСК.

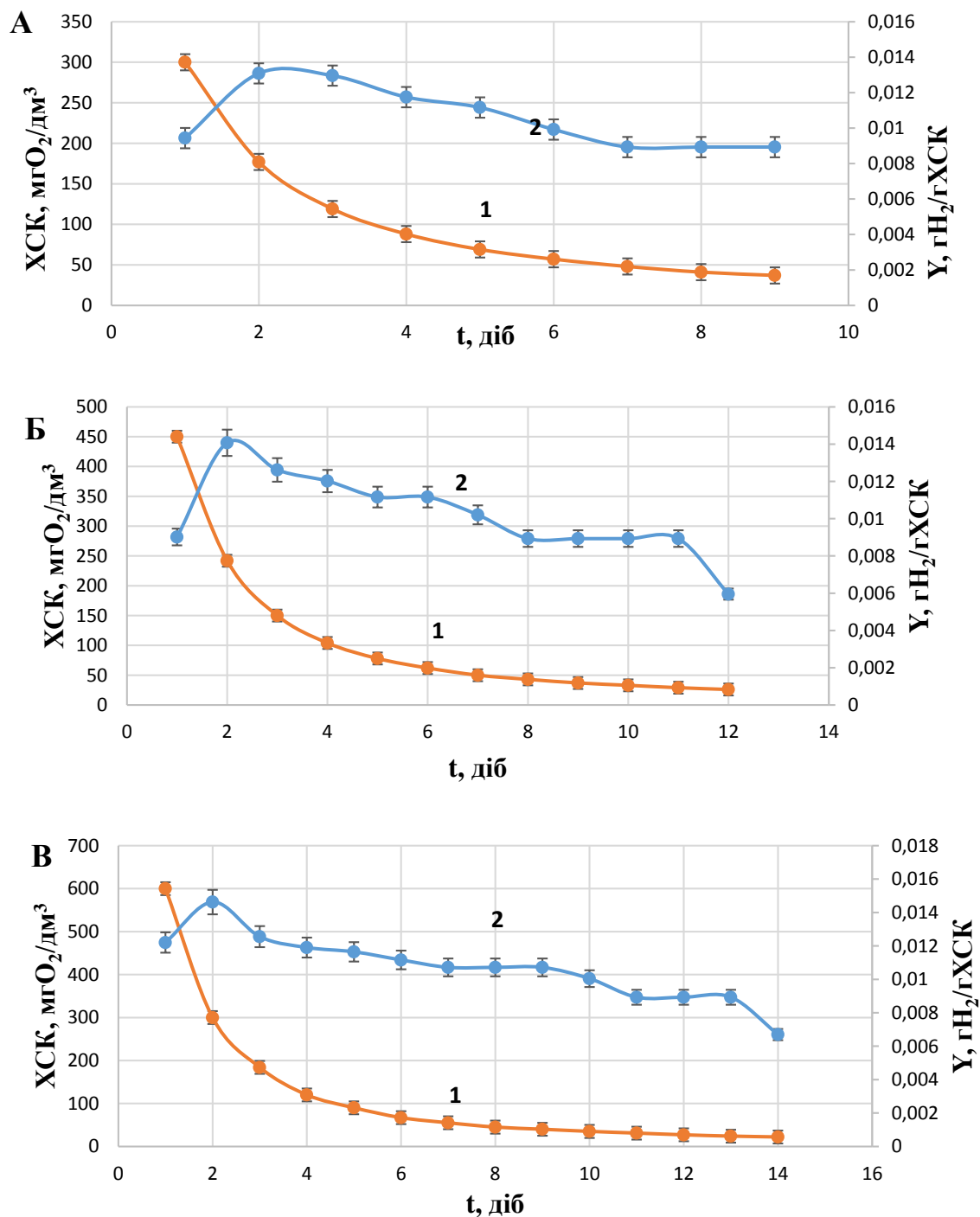


Рисунок 4.9 – Залежність ефективності видалення ХСК (1 —■—) та виходу водню  $Y$  г  $\text{H}_2$  на 1 г ХСК (2—●—) від тривалості культивування для фотобіоелектрохімічної системи з ацетатом натрію як єдиним джерелом енергії А – 5мМ, Б – 7,5 мМ, В – 10 мМ, ( $p < 0,05$ )

Вихід водню по відношенню до зменшення ХСК був нестабільний протягом часу тривалості експерименту і зменшувався зі зменшенням значення ХСК. В середньому вихід водню на 1 г ХСК становить 0,01 г. Максимальні значення виходу водню спостерігалися в перші кілька днів експерименту. Максимальний вихід водню становив 0,015 гН<sub>2</sub>/г ХСК для концентрації ацетату натрію 10 мМ.

### **4.3 Біоелектрохімічне отримання водню зі стічної води молочної промисловості**

Як уже зазначалося вище, комплексні органічні субстрати, такі як стічна вода, характеризуються багатоконпонентним складом, що ускладнює їх знешкодження. Використання стічної води як джерела поживних речовин для ФБЕПЕ пов'язане з рядом труднощів.

Мікроорганізми, які використовуються в ФБЕПЕ, що працюють на стічній воді, повинні мати здатність метаболізувати велику кількість органічних речовин різного походження.

Стічна вода молочної промисловості характеризується різнокомпонентним складом, зокрема може містити цукри, білки, вуглеводи, та має здатність до швидкого закисання, з утворенням молочної та інших органічних кислот. Саме тому одним з завдань досліджень було удосконалити методику формування біоплівки, для якої була б характерна не лише висока електрохімічна активність, а й специфічна трофічна здатність, яка забезпечуватиме виробництва водню при споживанні продуктів молочної промисловості.

Джерелом мікроорганізмів для формування біоплівки було обрано анаеробний активний мул з водоочисних споруд підприємства «Carlsberg».

Метою процесу було отримати біоплівку з великою кількістю сульфатредуючих екзоелектрогенних мікроорганізмів.

На основі методики, наведеної в п. 2.4.4, було сформовано 3 види біоплівки:

БП4 – біоплівка сформована при додаванні ацетату натрію, молочної сироватки, сульфат-іонів;

БП3 – біоплівка сформована при додаванні ацетату натрію, молочної сироватки;

БП1 – біоплівка сформована при додаванні тільки ацетату натрію.

Результат оцінювали на основі отриманих результатів по виходу водню в ФБЕС.

Після закінчення процесу формування біоплівки досліджували ефективність виділення водню у ФБЕПЕ при використанні електродів з біоплівками, сформованими за різних умов.

Як поживний субстрат використовували модельну стічну воду молокозаводу (п. 2.4.4) з ХСК – 1200 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Об'єм водню, що виділявся, фіксували, як описано в п.2.5.1. Одночасно з замірами об'ємів виділення водню відбирали пробу для визначення ХСК. Визначення зміни значення ХСК проводили за стандартною методикою біхроматним методом.

На основі отриманих даних розраховували відношення маси виділеного водню до величини зниження показника ХСК. Використання саме цього показника дозволяє оцінити, яка кількість видаленого ХСК перетворюється у водень. Високі значення цього показника свідчать про наявність великої кількості екзоелектрогенів, які здатні споживати поживні речовини середовища.

На основі значень видаленого ХСК та виділеного водню побудовано графіки залежності виходу водню по відношенню до зниження показника ХСК від тривалості культивування (Рис. 4.10). Ефективність зниження ХСК була високою для всіх трьох біоплівок. Проте, найбільший вихід водню отримали в фотобіоелектрохімічному паливному елементі з біоплівкою, сформованою за використання ацетату натрію, молочної сироватки і додаванні сульфат-іонів.

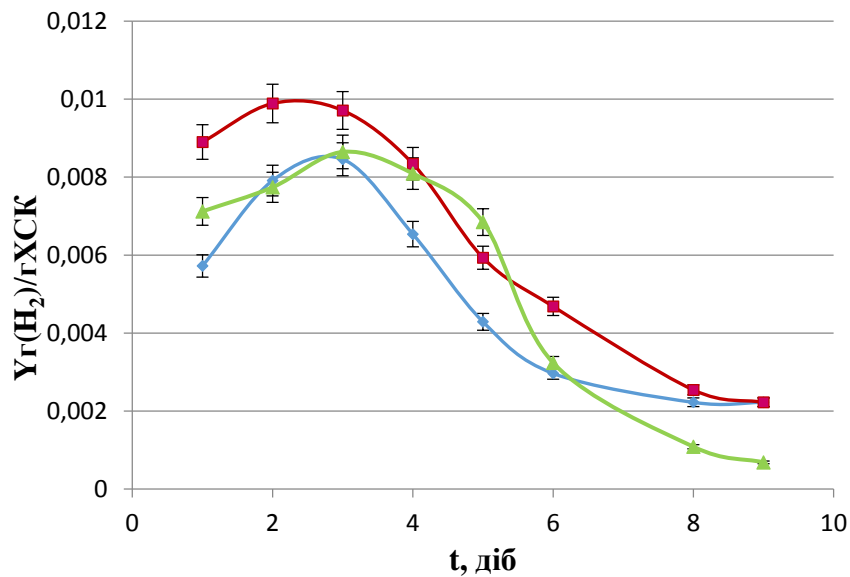


Рисунок 4.10 – Залежність виходу водню  $Y$  г на 1 г ХСК від тривалості культивування для фотобіоелектрохімічних паливних елементів з біоплівкою сформованою при використанні різних джерел живлення:  $\blacktriangle$  – ацетат натрію (БП1);  $\bullet$  – ацетат натрію, молочна сироватка (БП3);  $\blacksquare$  – ацетат натрію, молочна сироватка, сульфат-іони (БП4), ( $p < 0,05$ )

Для біоплівок, сформованих без додавання сульфат-іонів, зниження ХСК було на високому рівні, проте вихід водню був меншим на 13%. Це свідчить, що велика кількість мікроорганізмів присутніх у біоплівці не має електрохімічної активності.

У фотобіоелектрохімічному паливному елементі з біоплівкою, сформованою без додавання сульфат-іонів, вихід водню був значно нижчий, при приблизно рівній швидкості видалення ХСК.

Вихід водню по відношенню до ХСК не є сталою величиною і змінюється в залежності від тривалості культивування, а точніше від залишкової концентрації органічних речовин. Так само, швидкість видалення ХСК, змінюється в залежності від тривалості культивування.

Для даного фотобіоелектрохімічного паливного елемента вихід водню залежить від концентрації органічних речовин (що в даному випадку визначається значенням показника ХСК). Вихід водню і швидкість зниження

ХСК значно вищі при високих концентраціях органічних речовин, ніж при низьких (Рис. 4.11).

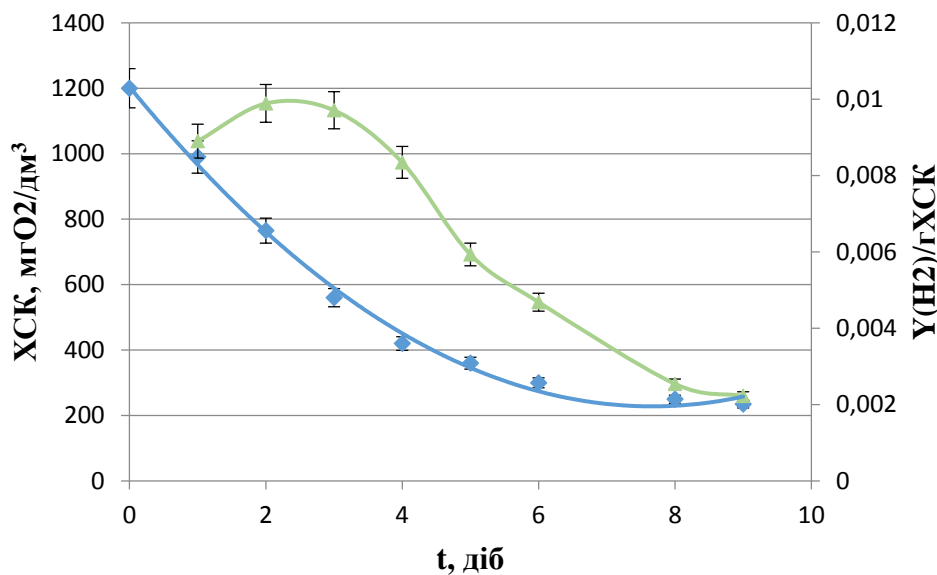


Рисунок 4.11 – Залежність виходу водню  $Y$  г на 1 г ХСК ( $\rightarrow$ ) та ефективності зниження показника ХСК ( $\rightarrow$ ) від тривалості культивування ( $p < 0,05$ )

Зважаючи на залежність швидкості зниження ХСК та виходу водню від тривалості культивування в реальних умовах використання ФБЕС, як єдиної стадії очищення стічних вод, не є доцільним, оскільки експлуатаційні витрати не виправдовуватимуть економічний ефект від отримання водню. Проте використання фотобіоелектрохімічних систем для повного очищення стічної води неможливе. Наявність у стічних водах великої кількості сполук азоту, фосфору та ін., потребує використання інших методів біологічного очищення. Тому фотобіоелектрохімічні системи можуть функціонувати лише як етап технологічної схеми очищення стічної води.

Висока продуктивність системи по виходу водню можлива при використанні ФБЕПЕ на етапі зниження ХСК до  $800 \div 900$  мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Для подальших експериментів зі стічною водою молокозаводу використовували біоплівку, для якої зафіксовано найбільший вихід водню –

біоплівка підчас формування якої до анодного розчину додавали ацетат натрію, сироватку та сульфат-іони.

Для визначення верхньої межі значення ХСК стічної води молочної промисловості, яку доцільно використовувати для отримання водню в ФБЕПЕ, визначали вихід водню по ХСК для модельної стічної води з ХСК,  $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ : 1200, 2000, 3000, приготованої на основі фосфатного буферного розчину додаванням п. 2.4.2. Результати, приведені на Рис. 4.12 показують, що при всіх досліджуваних початкових значеннях ХСК відбувалося ефективне зниження рівня ХСК при функціонуванні ФБЕПЕ.

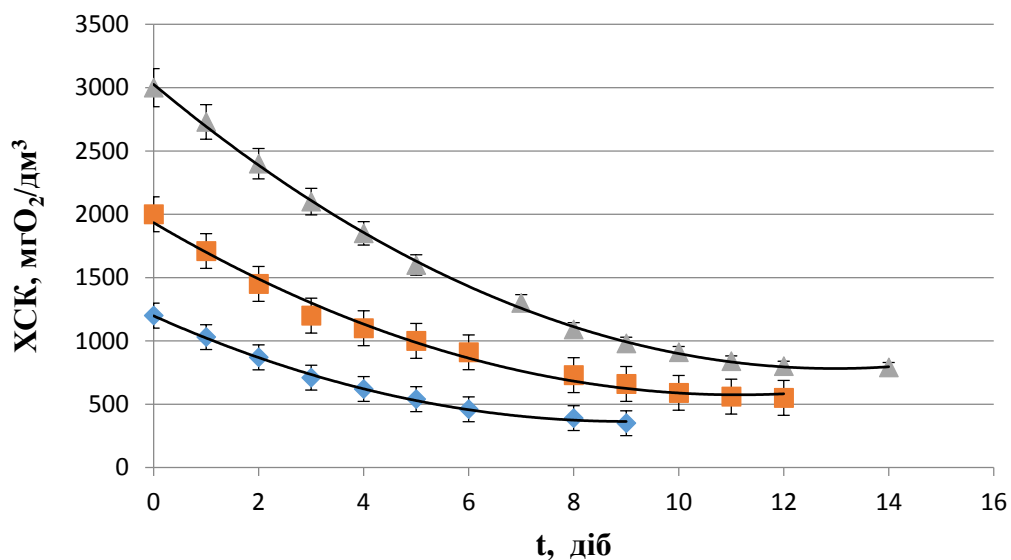


Рисунок 4.12 – Залежність показника ХСК модельної стічної води молочної промисловості від тривалості перебування у фотобіоелектрохімічній системі ( $p < 0,05$ )

Для більш концентрованої стічної води для досягнення ефективного видалення тривалість перебування в реакторі необхідно збільшити.

Загальна ефективність видалення ХСК та максимальний вихід водню по ХСК наведені в табл. 4.2. Значно нижчий максимальний вихід водню для показника ХСК  $3000 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ , який спостерігали при стабільно високій

швидкості зниження показника ХСК, свідчить про надмірний розвиток мікроорганізмів, які не мають електрохімічної активності.

Таблиця 4.2 – Ефективність виділення водню при очищенні модельної стічної води молочної промисловості ( $p < 0,05$ )

Початкове значення ХСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	Вихід $\text{H}_2$ , $\text{гH}_2/\text{гХСК}$		Вихід $\text{H}_2$ , $\text{дм}^3/(\text{дм}^3 \cdot \text{доба})$	
	максимальний	середній	максимальний	середній
1200 (9 діб)	$0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	$0,007 \pm 4,2 \cdot 10^{-4}$	$0,026 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
2000 (12 діб)	$0,01 \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$	$0,008 \pm 3,1 \cdot 10^{-4}$	$0,033 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \pm 7,3 \cdot 10^{-4}$
3000 (14 діб)	$0,0045 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,004 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,017 \pm 4,6 \cdot 10^{-4}$	$0,010 \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$

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

На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що доцільність використання ФБЕПЕ для очищення стічної води молочної промисловості. Проте, раціонально використовувати ФБЕПЕ у складі комплексної технології очищення на етапі зниження ХСК з 2000–1000  $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$  до 800–900  $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$ , з подальшим очищенням в інших спорудах біологічного очищення, оскільки в такому діапазоні вихід виділення водню по ХСК буде найбільшим.

#### **4.4 Розробка технологічних основ отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі за очищення стічної води молокозаводу**

Оскільки експериментальні дослідження підтверджують можливість отримання водню в фотобіоелектрохімічних паливних елементах

запропоновано використання стадії фотобіоелектрохімічного отримання водню в типовій технології очищення стічних вод підприємства.

Для очищення стічних вод від крупних домішок та завислих речовин рекомендується на першій стадії очищення проводити механічне очищення на решітках, піскоуловлювачах та первинних відстійниках. Значення ХСК та БСК дозволяє влаштовувати стадію очищення у фотобіоелектрохімічному паливному елементі відразу після механічного очищення. Спираючись на дані, отримані в результаті досліджень (розділ 3), доцільно використовувати ФБЕПЕ на етапі зниження ХСК від 2000 до 900, оскільки вихід водню по ХСК залежить від концентрації органічних речовин.

Після фотобіоелектрохімічного паливного елемента стічна вода направляється на подальшу біологічну очистку та доочистку фізико-хімічними методами.

Водень, який виділяється на стадії очищення стічної води в ФБЕПЕ, надходить на зберігання в газгольдер, звідки може використовуватися для потреб виробництва або закачуватися в балони чи цистерни для реалізації.

Оскільки в однокамерному ФБЕПЕ анодний та катодний напівелементи не розділені, то газ який продукується, є сумішшю водню і газів, які утворюються в результаті мікробного метаболізму, серед яких основна частка припадає на  $\text{CO}_2$ . У зв'язку з цим необхідно проводити очищення водню від вуглекислого газу. Таким чином, технологічна схема отримання водню при очищенні стічних вод молокозаводу (Рис. 4.13, ст139) відповідно включає наступні стадії:

#### ДР 1 Підготовка виробництва

##### ДР 1.1 Підготовка обладнання

##### ДР 1.1 Перевірка на герметичність

Герметичність та міцність трубопроводів та біореактора перевіряють шляхом нагнітання повітря з визначенням падіння тиску в ході випробування. Для герметизації окремих ділянок трубопроводів використовують інвентарні заглушки. Тиск випробування – 1,2 МПа. (Згідно ДБН В.2.5-20-

2001"Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі і споруди. Газопостачання".) Тривалість випробування – 12 год.

ДР 2 Приготування поживного середовища для формування біоплівки екзоелектрогенів

ДР 2.1 Приготування фосфатного буферного розчину

Фосфатний буферний розчин (ФБР) слугує основою для поживного середовища, оскільки допомагає утримувати рН на необхідному рівні та підвищує провідність розчину. ФБР готують шляхом розчинення в воді солей до досягнення зазначених концентрацій, г/л:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 2,13  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – 4,58,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,31,  $\text{KCl}$  – 0,13. рН розчину має становити 7.

ДР 2.2 Приготування розчину вітамінів. Розчин вітамінів готують шляхом розчинення у воді вітамінів зазначених у п.2.4.2. розділу 2.

ДР 2.3 Приготування розчину мінеральних речовин. Розчин мінеральних речовин готують шляхом розчинення у воді вітамінів зазначених у п.2.4.2. розділу 2.

ДР 2.4 Приготування поживного середовища для першого етапу формування біоплівки

Поживне середовище для формування біоплівки екзоелектрогенів на анодах готують на основі фосфатного буферного розчину, з додаванням розчинів вітамінів та мінеральних компонентів. Як джерело вуглецю та енергії додають ацетат натрію та молочну сироватку. Для інтенсифікації катодного відновлення водню та як селективний фактор для виділення сульфатвідновлюючих бактерій додають сульфат-іон у вигляді калію сульфату, щоб концентрація становила 3,5 мМ.

ДР 2.4 Приготування поживного середовища для другого етапу формування біоплівки

На другому етапі формування біоплівки як поживне середовище використовують суміш освітленої стічної води (після первинних відстійників) та фосфатний буферний розчин (у співвідношенні 1:1). До суміші додають

розчин вітамінів та мінеральних елементів. Для забезпечення ХСК розчину в межах  $1200 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$  додають ацетат натрію.

### ДР 3 Формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів

#### ДР 3.1 I етап формування біоплівки

Формування біоплівки проводять в окремому напівпроточному біореакторі, об'ємом  $20 \text{ м}^3$ .

На першому етапі формування біоплівки екзоелектрогенів біореактор заповнюють поживним середовищем, приготованим на основі фосфатного буферного розчину з додаванням сироватки, ацетату натрію та розчинів вітамінів та мінеральних компонентів. Як посівний матеріал додають активний мул з вторинних відстійників. Перед інокуляцією активний мул відстоюють протягом доби для збільшення концентрації та зниження інтенсивності залишкових аеробних процесів.

Електроди занурюють в розчин та послідовно підключають фотоелектрохімічний елемент в електричне коло біоелектрохімічної системи. Температуру під час формування біоплівки підтримують  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , рН –  $7 \pm 2$ . В реакторі підтримують анаеробні умови. Тривалість стадії – 5 діб. Відпрацьоване поживне середовище відводиться на стадію механічного очищення. Гази, які утворюються відводяться на знешкодження.

#### ДР 3.2 II етап формування біоплівки

На другому етапі формування біоплівки як поживне середовище використовують суміш стічної води фосфатного буферного розчину з розчинами вітамінів та мінеральних компонентів та ацетатом натрію. Між першим та другим етапом формування біоплівки електроди експонують на повітрі протягом 5 – 10 хв, що сприяє інгібуванню росту метаногенних мікроорганізмів, які є більш чутливим до наявності кисню в середовищі ніж екзоелектрогени. Як і на першому етапі температуру під час формування біоплівки підтримують  $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ , рН –  $7 \pm 2$ . Під час процесу формування біоплівки в реакторі підтримують анаеробні умови.

Значення сили струму в системі та відсутність метану в біогазі є ключовими параметрами, які дозволяють оцінити хід та успішність процесу формування біоплівки. Тривалість II етапу формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів 5 – 7 діб. Електроди зі сформованою на них біоплівкою переміщують в біореактор фотобіоелектрохімічного паливного елемента. Відпрацьоване поживне середовище відводиться на стадію механічного очищення. Гази, які утворюються відводяться на знешкодження.

#### ДР 4 Механічне очищення стічної води

##### ДР 4.1 Очищення стічної води на решітках-дробарках

Для очищення від крупних домішок стічну воду проціджують крізь решітки-дробарки. Затримані на решітках відходи подрібнюються та повертаються в потік води перед решітками.

##### ДР 4.2 Очищення стічної води у пісковловлювачах

Після очищення на решітках стічна вода подається в горизонтальні пісковловлювачі, де відбувається осадження піску. Рекомендується встановлення двох горизонтальних пісковловлювачів з круговим рухом води. Для видалення піску використовуються гідроелеватори, для яких використовується освітлена вода після первинних відстійників. Гідравлічна крупність частинок, що осаджуються – 18,7 мм/с, діаметр часток, що затримуються 0,20 мм. Швидкість руху стічної води 0,30 м/с. Піщана пульпа, що утворюється подається на зневоднення на піскові майданчики.

##### ДР 4.3 Усереднення стічної води

Стічна вода з пісковловлювача самопливом подається в усереднювач для вирівнювання витрати і концентрацій забруднюючих речовин в стічній воді протягом доби. Для попередження утворення осаду та інтенсифікації процесу вирівнювання концентрацій усереднювачі обладнані механічними перемішувачами пристроями.

##### ДР 4.4. Відстоювання

Для збільшення ефективності відстоювання стічна вода підлягає коагуляції. Змішування з коагулянтном відбувається в змішувачі. Тривалість перебування води в змішувачі – 2 хв.

Для видалення завислих речовин стічної води подається на відстоювання у відстійниках, обладнаних камерою для коагуляції. Ефективність освітлення становить 58%. Кінцева концентрація завислих речовин – 150 мг/дм<sup>3</sup>. Осад, що утворюється підлягає знешкодженню разом з іншими осадами, що утворюються на очисних спорудах.

#### ТП 5 Отримання водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі

Освітлена стічна вода з первинного відстійника подається в біореактор ФБЕПЕ, де відбувається видалення органічних речовин зі стічної води за рахунок метаболічної активності мікроорганізмів-екзоелектрогенів, які іммобілізовані у вигляді біоплівки на анодах ФБЕПЕ. На катодах ФБЕПЕ відбувається виділення газоподібного водню. Видалення газу з біореактора відбувається через систему газовідводу. Для здійснення процесу необхідно підтримувати температуру  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , рН- $7 \pm 1$ , ХСК – 1900 мг/дм<sup>3</sup>. Стічна вода після очищення в фотобіоелектрохімічному паливному елементі надходить на подальше біологічне очищення.

#### ТП 6 Очищення водню в абсорбері

Газ, який відводиться з біореактора ФБЕПЕ містить велику кількість CO<sub>2</sub>, тому необхідно проводити очищення. Для очищення від CO<sub>2</sub> запропоновано використовувати насадковий абсорбер з насадкою з керамічних кілець Палля. Як абсорбент використовують воду. Для забезпечення ефективного очищення від CO<sub>2</sub> рекомендується підтримувати роботу абсорбційної колони в режимі підвисання.

#### ТП 7 Компресування

Для зберігання в газгольдері водень стискають компресуванням до тиску 1 МПа.

#### ТП 8 Накопичення газу в газгольдері

Очищений водень накопичується в газгольдері. Газгольдери виконані у вигляді сталевих резервуарів високого тиску, які розміщують під землею. Тривалість перебування газу в газгольдері не перевищує 2÷3 дні.

#### ПМВ 9 Дроселювання водню в балони

З газгольдера водень перекачують в балони методом дроселювання. Балони повинні бути темно-зеленого кольору мати обов'язкове маркування з зазначенням назви газу (червоним кольором) та тиску в балоні.

#### ПВ 10 Регенерація абсорбента

##### ПВ 10.1 Видалення CO<sub>2</sub>

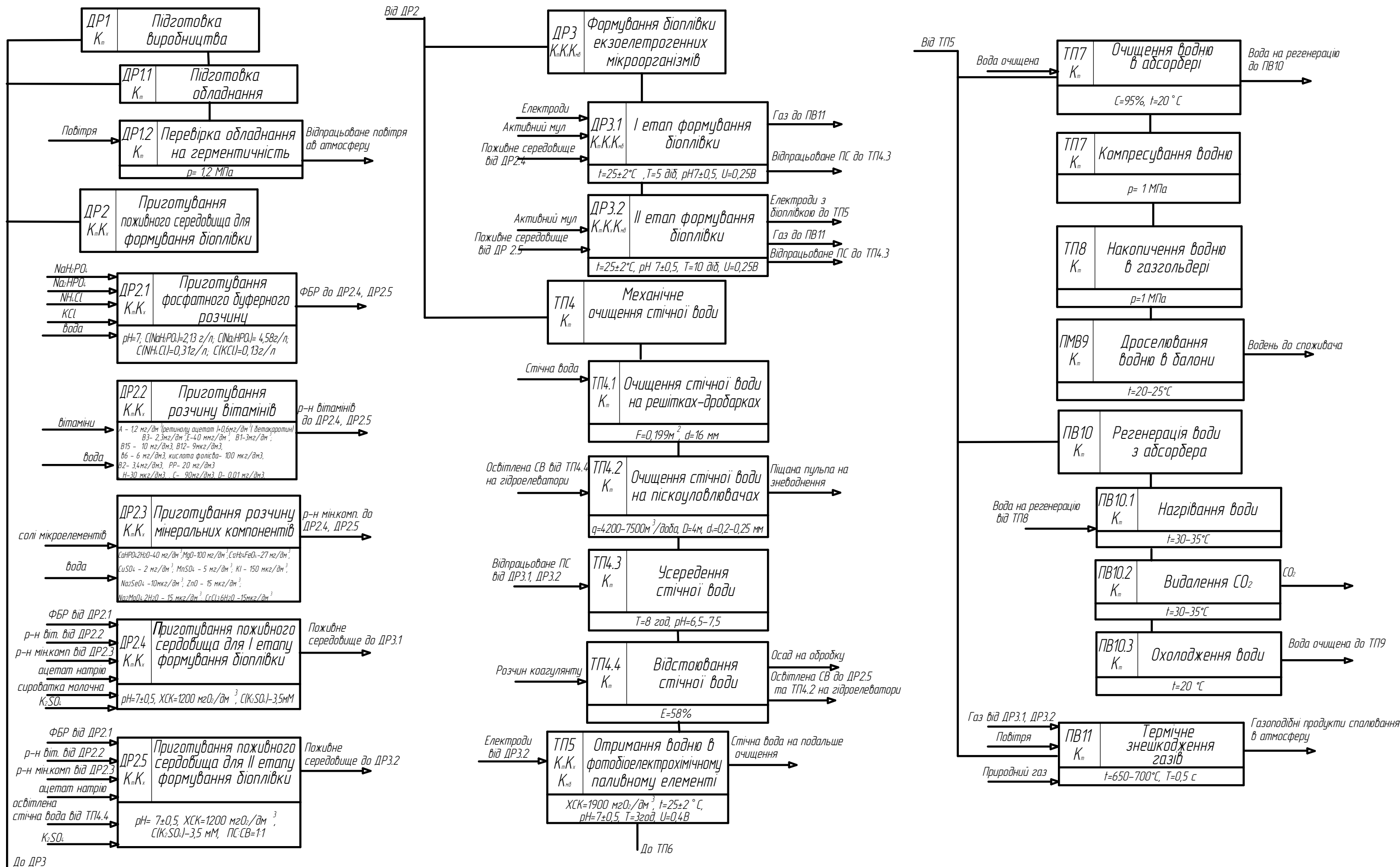
Регенерація води після абсорбції відбувається шляхом нагрівання до 30 °С (при цьому розчинність CO<sub>2</sub> в воді знижується) в теплообміннику з подальшим розбризкуванням в деабсорбері, при якому відбувається видалення CO<sub>2</sub> з води.

##### ПВ 10.2 Охолодження води

Вода з десорбера охолоджується в теплообміннику до температури 20±2°С. Охолоджена вода знову подається в абсорбер.

#### ПВ 11 Термічне знешкодження газів

Гази, які утворюються на стадіях формування біоплівки через гідрозатвор потрапляють в накопичувач, потім проводиться їх знешкодження шляхом спалювання при температурі 650-700. Для підвищення ефективності процесу спалювання проводять у суміші з природним газом.



До DR3

До ТП6

Вода на регенерацію до ПБ10

Водень до споживача

Вода очищена до ТП9

Газоподібні продукти спалювання в атмосферу

Для забезпечення процесу отримання водню спроектовано споруду з наступними параметрами (Додаток Д):

Глибина загальна – 2000 мм;

Глибина робоча – 2150 мм;

Довжина – 20 000 мм;

Ширина – 10 000мм;

Кількість коридорів – 2;

Кількість секцій – 3.

Довжина шляху, який проходить стічна вода по споруді 120 м.

Час перебування стічної води в ФБЕПЕ приймаємо 3 год.

#### **Висновки до розділу 4**

Для оцінки загальної ефективності роботи ФБЕПЕ проведено дослідження процесу генерування водню у фотобіоелектрохімічній системі за використання ацетату натрію як єдиного джерела поживних речовин. Для різних концентрацій ацетату натрію визначено Кулонівську ефективність, показник ефективності катодного відновлення водню та загальну продуктивність ФБЕПЕ. Встановлено, що для досліджуваних концентрацій ацетату натрію 7,5мМ, 10мМ, 12мМ показники кулонівської ефективності коливаються в межах 40 ÷ 45%, ефективність катодного відновлення водню 22 ÷ 23%, загальна ефективність відновлення водню близько 10%. Близькі значення показників ефективності для заданих концентрацій ацетату натрію свідчать про стабільну роботу системи.

Проведено порівняння селективної електрохімічної та трофічної активності біоплівки, сформованої за використання додаткового селективного фактору (сульфат-іонів), при отриманні водню зі стічної води молочної промисловості. Вихід водню для біоплівки, сформованої при додаванні в аноліт ацетату натрію, молочної сироватки та сульфат-іонів, як додаткового фактору селекції, перевищував на 13% значення, отримані для біоплівок

сформованих за використання розчинів, що містили молочну сироватку та ацетат натрію, а також ацетат натрію, як єдине джерело поживних компонентів.

На основі даних про зміну ХСК та вихід водню з часом визначено, що найбільш ефективно зниження показника ХСК та найбільший вихід водню спостерігається в діапазоні значень  $\text{ХСК} > 900 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ . Досягнення ефективного видалення ХСК в ФБЕПЕ можливе, лише при тривалому перебуванні стічної води в системі, що є робить неможливим використання ФБЕПЕ як єдиного етапу очищення стічних вод. Крім того, у стічній воді підприємств молочної промисловості присутня велика кількість органічних і неорганічних речовин, які не видаляються в ФБЕПЕ. Тому використання ФБЕПЕ в схемах водоочищення можливе лише як етап комплексної технології.

Для визначення місця ФБЕПЕ в технологічній схемі очищення стічних вод молочної промисловості було проведено дослідження ефективності виділення водню для стічної води з різним значенням ХСК.

Встановлено, що при значенні  $\text{ХСК} 3000 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ , загальний вихід водню по споживанню ХСК різко знижується. Тому, для отримання високого виходу водню і ефективного зниження ХСК стічної води, оптимальним є використання ФБЕПЕ на етапі зниження ХСК від  $2000 \div 1000$  до  $800 \div 900 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ .

Запропоновано технологічну схему отримання водню при очищенні стічної води підприємства молочної промисловості.

Технологічна схема включає стадії попереднього механічного очищення стічної води: на решітках-дробарках, піскоуловлювачах, усереднення та первинне відстоювання. Крім того, зазначено та описано стадії формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на анодах ФБЕПЕ.

Відповідно до запропонованої схеми для забезпечення високої продуктивності фотобіоелектрохімічного паливного елемента тривалість перебування стічної води в біореакторі ФБЕПЕ становить 3 год. В ФБЕПЕ

відбувається зниження значення показника ХСК до 1895 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.  
Розрахунковий добовий вихід водню 25,2 м<sup>3</sup>.

**Результати розділу 4 увійшли до наступних наукових праць:**

1. Zubchenko L., Kuzminskiy Ye. Characteristics of biofilm formation process in the bioelectrochemical systems, working in batch-mode of cultivation / L. Zubchenko, Ye. Kuzminskiy // Chem. Chem. Technol. – 2017. – Vol. 11. – №. 1. – P. 105–110.

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

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

4. Зубченко Л.С. Біотехнологічне отримання водню в проточній фотобіоелектрохімічній системі / Актуальні питання розвитку біології та екології: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (3-7 жовтня 2016 р., м. Вінниця, Україна). – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД». – 2016. – 520 с. – С. 234–237.

5. Зубченко Л. С. Исследование процесса формирования биопленки на аноде микробного топливного элемента / 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. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. ISBN 978-5-317-04946-1

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

## РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ В ФОТОБІОЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ПАЛИВНОМУ ЕЛЕМЕНТІ

### 5.1 Розрахунок кількості працівників та фонду оплати праці

#### 5.1.1 Розрахунок кількості працівників

Режим роботи фотобіоелектрохімічної системи – безперервний, тобто обладнання працює 365 днів на рік, 24 год на добу.

Враховуючи, що система не потребує безперервного обслуговування, цілодобова присутність працівника з високою кваліфікацією не є обов'язковою. Тому, необхідна кількість робітників для обслуговування фотобіоелектрохімічної системи становить:

- для перевірки технічного стану системи, приготування та заміни розчину, контролю технологічних параметрів системи – 1 робітник (інженер з обслуговування фотобіоелектрохімічної системи);

- для здійснення загального нагляду за системою на предмет непередбачуваних аварійних ситуацій – 1 робітник.

Визначаємо нормальний час роботи робітника за рік:

$$T_n^{прац} = \frac{365-11}{7} \cdot 40 - (T_{св} - 1) \cdot 1, \quad (5.1)$$

де  $T_{св} = 8$  - кількість святкових днів у році, які не співпадають з вихідними днями;

$40 год$  – кількість годин, яку повинен відпрацювати робітник протягом тижня за нормальних умов праці.

Тоді час роботи працівника за рік становить:

$$T_n^{прац} = \frac{365-11}{7} \cdot 40 - (8-1) \cdot 1 = 2016 год / рік. \quad (5.2)$$

Час роботи підприємства протягом року (оскільки виробництво безперервне) становить:

$$T_n^{нідр} = 365 \cdot 24 = 8760 \text{ год} / \text{рік}. \quad (5.3)$$

Інженер з обслуговування фотобіоелектрохімічної системи працює 5 днів на тиждень, 8 год на день, відповідно загальний час роботи за рік складає 2016 год.

Тоді кількість робітників необхідна забезпечення контролю фотобіоелектрохімічної системи, під час відсутності інженера становить:

$$N = (T_n^{нідр} - T_p^{інж}) / T_n^{прац} = 3,35. \quad (5.4)$$

Приймаємо 4 робітника.

Тоді річна тривалість роботи робітника становитиме:

$$T_p^{прац} = (T_n^{нідр} - T_p^{інж}) / N = 1686 \text{ год} / \text{рік}, \quad (5.5)$$

### 5.1.2 Розрахунок фонду оплати праці

Оплата праці ведеться за погодинною формою.

1. Тарифна ставка інженера з обслуговування ФБЕПЕ 60 грн/год.

Для оплати праці інженера необхідно:

$$Зn_{інж} = 60 \cdot T_p^{інж} = 60 \cdot 2016 = 120960 \text{ грн} / \text{рік}, \quad (5.6)$$

де  $T_p^{інж}$  – фактична тривалість роботи інженера за рік.

2. Тарифна ставка змінного робітника – 45 грн/год.

Тоді для оплати праці змінних робітників потрібно:

$$Зn_{з.р} = 45 \cdot N \cdot T_p^{прац} = 45 \cdot 4 \cdot 1686 = 303480 \text{ грн} / \text{рік}, \quad (5.7)$$

де  $N$  - чисельність робітників;

$T_p^{прац}$  - фактичний час роботи працівника за рік.

Оскільки виробництво безперервне то вводиться надбавка за роботу в нічний час, яка становить 20 % від ставки.

Оскільки нічна зміна становить 8 год, то кількість нічних годин за рік становить:

$$T_{ніч} = 365 \cdot 8 = 2920 \text{ год} / \text{рік}, \quad (5.8)$$

Доплата за 1 годину становить:

$$D_1 = 45 \cdot 0,2 = 9 \text{ грн}, \quad (5.9)$$

Доплата за рік становить:

$$D_{з.р.} = D_1 \cdot T_{ніч} \cdot N = 9 \cdot 2920 \cdot 1 = 26280 \text{ грн} / \text{рік}. \quad (5.10)$$

Враховуючи, що змінний працівник на очисних спорудах працює не лише на ділянці ФБЕПЕ, приймаємо, що для обслуговування ФБЕПЕ змінний працівник витрачає 10 % часу, і частка роботи складає 10 %. Тоді зарплата змінних робітників, за обслуговування ФБЕПЕ становить:

$$Zn_p^{зр} = (Zn_{з.р} + D_{з.р.}) \cdot 0,1 = (303480 + 26280) \cdot 0,1 = 32976 \text{ грн} / \text{рік}. \quad (5.11)$$

Тоді фонд оплати заробітної праці для обслуговування ФБЕПЕ становитиме:

$$ФОП = Zn_{інж} + Zn_{з.р} + D_{з.р.} = 120960 + 30348 + 2628 = 153936 \text{ грн} / \text{рік}. \quad (5.12)$$

Нарахування на заробітну плату працівників – єдиний соціальний внесок становить 22% від заробітної плати:

$$H = 153936 \cdot 0,22 = 33866 \text{ грн} / \text{рік}. \quad (5.13)$$

## 5.2 Розрахунок вартості основних фондів

До основних фондів відносимо:

Споруду, в якій влаштовано ФБЕПЕ, та розхідні матеріали з яких виконано електроди та газопроводи; панель фотоелектрохімічного кремнієвого елемента; газгольдери для збирання та зберігання водню.

### Розрахунок вартості будівництва споруди для влаштування ФБЕПЕ

Фотобіоелектрохімічний паливний елемент влаштовується у залізобетонному резервуарі заглибленому в ґрунт на 90 %. Споруда складається з трьох секцій загальним об'ємом 1250 м<sup>3</sup>. Кожна секція розділена 2 коридори, вода рухається прямоютоком проходячи всі коридори. Товщина стін споруди – 0,25 м, товщина дна – 0,3 м, товщина перегородок – 0,3 м. Висота споруди – 2,125 м. Параметри секції фотобіоелектрохімічної системи довжина

– 10 м, ширина – 20м, висота споруди робоча – 2,125м (планова 2,5м). Для забезпечення анаеробних умов процесу поверх споруди герметично закріплюється полівінілхлоридна плівка (товщина 1 мм). Для зберігання водню обираємо сталевий газгольдер високого тиску. Об'єм газгольдера розраховуємо на 5 діб. Необхідний об'єм газгольдера становить 50м<sup>3</sup>. Обираємо 2 стандартні газгольдери об'ємом 25 м<sup>3</sup>. Розрахунок капітальних витрат на будівництво наведений в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Розрахунок капітальних витрат на будівництво

№	Об'єкт	Характеристика	Кількість	Ціна	Всього, грн
1	Споруда фотобіоелектрохімічної системи	1250 м <sup>3</sup>	1		727 013
	Бетонна суміш		332 м <sup>3</sup>	1350 грн/м <sup>3</sup>	447 545
	Будівництво споруди та монтаж внутрішнього обладнання		332 м <sup>3</sup>	542 грн/м <sup>3</sup>	180 014
2	Система газовідводу		680 м		19152
3	Полівінілхлоридне покриття	l=1мм	720 м <sup>2</sup>	89 грн/м <sup>2</sup>	64 200
4	Матеріали та монтаж електродів	Аноди - 240 шт (вуглецеве волокно )			23 973
5		Католи - 240шт (сталева сітка: 2,5*2,5 мм, d-0,5мм)			
6	Газгольдери	25 м <sup>3</sup>	2шт	310000	620 000
7	Матеріали та монтаж фотоелектрохімічного модуля		4,2 кВт		150 000
	Всього				1 604 346

### 5.3 Розробка калькуляції собівартості водню отриманого в фотобіоелектрохімічній системі

#### 5.3.1 Розрахунок амортизації основних фондів

Вартість та норма амортизації основних фондів наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Розрахунок суми амортизаційних відрахувань

№	Основні фонди	Вартість, грн	Норма амортизації, %	Сума амортизаційних відрахувань, грн/рік
1	Біоелектрохімічна система	727013	2	14 540
2	Газгольдери	620000	5	31 000
3	Фотобіоелектрохімічний модуль	150000	10	15 000
3	Система газовідводу	23654	10	23 65
6	Електроди	23973	20	4796
7	Плівкове покриття	64200	50	32 100
Всього:				99 351

Таблиця 5.3 – Калькуляція собівартості продукції

Елементи	$\Sigma$ , грн./рік
1 Амортизація	99 351
2 Сировина і матеріали	
3 Паливо і електроенергія	
4 Заробітна праця працівників	153 936
5 Нарахування на заробітну працю	33 866
Всього:	287 153

Техніко-економічні показники виробництва водню при очищенні стічної води підприємства по виробництву молочної продукції:

1 Собівартість 1 кг водню становить:

$$C_1 = \frac{C_{річ}}{B_{річ}} = \frac{287153}{821,25} = 349,6 \text{ грн}, \quad (5.14)$$

де  $C_{річ} = 287\ 153$  річна собівартість водню, *грн/рік*;

$B_{річ} = 821,25$ , - кількість водню, що виробляється за рік, *кг / рік*.

2 Прибуток

Запланована ціна одиниці товару становить *450 грн*, а собівартість виробництва *349,6 грн*. Тоді прибуток на одиницю продукції становить:

$$\Pi_1 = Ц_1 - C_1 = 450 - 349,6 = 100,4 \text{ грн/кг}. \quad (5.15)$$

Річний прибуток підприємства становить:

$$\Pi_{річ} = \Pi_1 \cdot B_{річ} = 100,4 \cdot 821,25 = 82409,2 \text{ грн/рік}. \quad (5.16)$$

3 Загальні капіталовкладення становлять:

$$K = ОФ + Об.к = (727\ 013 + 620\ 000 + 150\ 000 + 23\ 979 + 19\ 154 + 64\ 200) = 1\ 604\ 346 \text{ грн}. \quad (5.17)$$

Капіталовкладення на одиницю продукції:

$$K_1 = \frac{K}{B_{річ}} = \frac{1604346}{821,25} = 1953,5 \text{ грн / кг}. \quad (5.18)$$

4 Період повернення капіталовкладень становить:

$$T_{нов} = T_{ок} = \frac{K}{\Pi_{річ}} = \frac{1604346}{82409,2} = 19,5 \text{ років}. \quad (5.19)$$

5 Показник ефективності становить:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{82409,2}{1604346} = 0,051. \quad (5.20)$$

6 Рентабельність становить:

$$P = \frac{\Pi}{C} \cdot 100\% = \frac{100,4}{349,6} \cdot 100 = 28,6\%. \quad (5.21)$$

7 Фондовіддача виробничих фондів (вважаємо, що вартість основних фондів не зміниться):

$$\Phi B = \frac{B_{річ,грн}}{\Phi_{с.р}} = \frac{369562,5}{1604346} = 0,23 \text{ грн} / \text{ грн}. \quad (5.22)$$

8 Фондоємкість:

$$\Phi E = \frac{1}{\Phi B} = 4,34. \quad (5.23)$$

9 Продуктивність праці:

$$ПП = \frac{B_{річ}}{Ч_{с.факт} \cdot T} = \frac{821,25}{1,1 \cdot 1} = 746,6 \frac{\text{кг}}{\text{люд} \cdot \text{рік}}. \quad (5.23)$$

Таблиця 5.4 – Основні техніко-економічні показники виробництва водню в фотобіоелектрохімічному паливному елементі при очищенні стічної води підприємства молочної промисловості

№	Показник	Значення
1	Собівартість водню	349,6 грн/кг
2	Річний прибуток	82409 грн/рік
3	Капіталовкладення на одиницю продукції	1953,5 грн/кг
4	Період повернення капіталовкладень	19,5 років
5	Показник ефективності	0,051
6	Рентабельність виробництва	28,6%
7	Фондовіддача виробничих фондів	0,23 грн/грн
8	Фондоємкість	4,34
9	Продуктивність праці	746,6 кг/(люд· рік)

Собівартість водню, отриманого за очищення стічної води молокозаводу на 15% нижча ніж усереднена ціна водню отриманого за використання способів, що базуються на використанні альтернативних джерел енергії [134].

### Результати розділу 5 увійшли до наступних наукових праць

Зубченко Л.С., Кузьмінський Є. В Оцінка економічної доцільності використання фотобіоелектрохімічних систем в технологіях очищення стічних вод харчової промисловості /Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (26-27 жовтня 2017 р., м. Київ)/ Уклад. М. Козар. – К.:НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. – 241 с. – С. 114.

## 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  $449 \pm 5$  мА/м<sup>2</sup> 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/дм<sup>3</sup> 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 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. 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  $0,01 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$ , гН<sub>2</sub>/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 м<sup>3</sup>. Розрахований добовий об'єм водню, який буде виділятися в біореакторі, становить 25,2 м<sup>2</sup>.

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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Global energy statistical yearbook. Share of renewables in electricity production [Electronic resource]: [website]. – Electronic data. – Enterdata 2009-2018. – Mode of access: [https:// yearbook.enerdata.net/ renewables /renewable-in-electricity-production-share.html](https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html) (viewed on May 10, 2018). – Title from the screen.
2. How is hydrogen produced? [Electronic resource] // Fuel cell and hydrogen energy association. – Electronic data. – Mode of access: <http://www.fchea.org/index.php?id=49> Fuel Cell and hydrogen energy association /How is hydrogen produced? (viewed on April 25, 2014). – Title from the screen.
3. Folusho F. Study of hydrogen production in light assisted microbial electrolysis cell operated with dye sensitized solar cell / F. Folusho, A. K. Y. Kim, K. J. Chae, M. J. Choi, S. Y. Kim, I. S. Chang, I. S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, №. 23. – P. 9297– 9304.
4. Щурська К. О. Способи продукування біоводню / К. О. Щурська, Є. В. Кузьмінський // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – № 3. – С. 105–114.
5. Venkata M. S. Harnessing of biohydrogen from wastewater treatment using mixed fermentative consortia: process evaluation towards optimization / M. S. Venkata // Int. J. Hydrogen energy – 2009. – № 34. – P. 7460–7474.
6. Chong M. L. Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation / M. L. Chong, V. Sabaratnam, Y. Shirai, M. A. Hassan. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – №34. – P. 3277 – 3287.
7. Ntaikou I. Biohydrogen production from biomass and wastes via dark fermentation / I. Ntaikou, G. Antonopoulou, G. Lyuberatos // Waste and Biomass Valorization. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 21 – 39.
8. Saripan A. F. Thermophilic bio-hydrogen production from mixed xylose/arabinose by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* KKU-ED1 isolated from elephant dung [Electronic resource] / A. F. Saripan, A. Reungsang // Electronic Journal of Biotechnology. – Electronic data. – 2013. – Vol. 16. – № 1. –Mode of access: <http://dx.doi.org/10.2225/vol16-issue1-fulltext-1>. – Title from the screen.

9. 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.
10. Chen C. Y. Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes / C. Y. Chen, M. H. Yang, K. L. Yeh et. al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – №33. – P. 4755 – 4762.
11. Amorim E. L. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor / E. L. Amorim, L. T. Sader, E. L. Silva. // Appl Biochem Biotechnol. – 2012. – Vol. 166. – № 5. – P. 1248–63.
12. Maru B. T. Sueiras biohydrogen production by dark fermentation of glycerol using enterobacter and citrobacter sp / B. T. Maru, M. Constanti, A. M. Stchigel та ін.. // Biotechnol. Prog. – 2012. –Vol. 29. – №1. – P. 31– 38.
13. Calli B. Bio-hydrogen potential of easily biodegradable substrate through dark fermentation / B. Calli, W. Boenne, K. Vanbroekhoven. – WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France
14. Hay J. X. W. Biohydrogen production through photofermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage /J. X. W. Hay, T. Y. Wu, J. C. Juan, J. M. Jahim. // Biofuels, Bioprod. Bioref. – 2013. – №7. – P. 334–352.
15. Марков С. А. Биоводород: возможное использование водорослей и бактерий для получения молекулярного водорода / С. А. Марков // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – №1 (45). – С. 30–35.
16. Gaffron H. Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae / H. Gaffron, J. Rubin. // Journal of General Physiology, Rockefeller University Press. – 1942. – Vol. 26. – №2. – P. 219–240.
17. Seifert K. Microbiological Methods of Hydrogen Generation, Biogas [Electronic resource] / K. Seifert, M. Thiel, E. Wicher, M. Włodarczak, M. Łaniecki, Dr. Sunil Kumar (Ed.) // InTech. – Electronic data. – 2012. – Mode of access: <http://www.>

intechopen.com/books/biogas/ microbiological-methods-of-hydrogen-generation.  
ISBN:978-953-51-0204-5. – Title from the screen.

- 18.Зубченко Л.С. Використання сонячної енергії для біотехнологічного отримання водню / Л.С. Зубченко // Біотехнологія XXI століття: тези доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції, присвяченої 115 річниці заснування КПІ (Київ 24 квітня 2013 р.). – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – С 152.
- 19.Bothe H. Maximizing hydrogen production by *Cyanobacteria* / H. Bothe, S. Winkelmann, G. Boison, Z. Verlag // der Zeitschrift fur Naturforschung. – 2008. – Vol. 63. – № 3-4. – P. 226 – 232.
20. Натуральное электричество: фотосинтез – дело будущего [Электронный ресурс] // Популярная механика. – Электронные данные. – 2012. – Режим доступа: [www.url: http://www.popmech.ru/article/670-naturalnoe-elektrichestvo/](http://www.popmech.ru/article/670-naturalnoe-elektrichestvo/). – Название с сайта.
- 21.Chongcharoenthaweek P. Metabolic flux balance analysis for biological hydrogen production by purple non-sulfur bacteria / P. Chongcharoenthaweek, Z. Jiangdong, F. Mavituna // International conference on food engineering and biotechnology. – 2011. – Vol. 9. – IACSIT Press, Singapore
22. Jorquera O. S-systems sensitivity analysis of the factors that may influence hydrogen production by sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* / O. Jorquera, A. Kiperstok, E. A. Sales, M. Embiruc, M. L. Ghirardi // International journal of hydrogen energy. – 2008. – №33. – P. 2167 – 2177.
23. Markov S. Bioreactors for H<sub>2</sub> production by purple nonsulfur bacteria / S. Markov, P. F. Weaver // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2008. – Vol. 145. – P. 79–86.
24. Basak N. The prospect of purple non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: the present state of the art / N. Basak, D. Das // World J Microbiol Biotechnol. – 2007. – Vol. 23. – P. 31– 42.

25. Oh Y. K. Biohydrogen production from carbon monoxide and water by *Rhodospseudomonas palustris* P4 / Y. K. Oh et al. // *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. – 2005. – Vol. 10. – P. 270–274.
26. Vanzin G. Characterization of genes responsible for the co-linked hydrogen production pathway in *Rubrivivax gelatinosus* / G. Vanzin et al. // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2010. – Vol. 76. – №11. –P. 3715– 3722.
27. Балашев К. П. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / К. П. Балашев // *Сороссовский образовательный журнал*. – 1998. – № 8. – С. 58–64.
28. Био-нано-фото: водород и водоросли [Электронный ресурс] // *Популярная механика*. – Электронные данные. – 2012. – Режим доступа: [www.url: http://www. popmech.ru/article/10285-bio-nano-foto/](http://www.popmech.ru/article/10285-bio-nano-foto/). – Название с сайта.
29. Никандров В. В. Неорганические полупроводники в биологических и биохимических системах: биосинтез, свойства и фотохимическая активность / В. В. Никандров // *Успехи биологической химии*. –2000. – т. 40. – С. 357-396.
30. Greenbaum E. Platinized chloroplasts: a novel photocatalytic material / E. Greenbaum. // *Science*. – 1986. – №230. – С. 1373–1375.
31. Potter M. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. / M. C. Potter. // *Proc R Soc Ser B*. – 1912. – №84. – С. 260–276.
32. Du Z. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy / Z. Du, H. Li, T. Gu // *Biotechnology Advances*. – 2007. – № 25. – P. 464–482.
33. Кузьмінський Є. В. Електрохімічні аспекти біоенергетики / Є. В. Кузьмінський, Н. Б. Голуб, І. В. Лесько // *Відновлювальна енергетика*. – 2006. – № 3. – С. 92–98.
34. Кузьмінський Є. В. Використання мікроорганізмів для генерування електричного струму у біопаливному елементі / Є. В. Кузьмінський, Н. Б. Голуб, І. В. Лесько, І. А. Самаруха // *Відновлювальна енергетика*. – 2008. – № 3, – С. 82–97.

35. Кузьмінський Є. В. Біопаливні елементи – проблеми і перспективи розвитку 1. Ферментні паливні елементи / Є. В. Кузьмінський, П. І. Гвоздяк, Н. Б. Голуб // Мікробіологія і біотехнологія. – 2008. – № 3(4). – С. 21–30.
36. Кузьмінський Є. В. Біопаливні елементи – проблеми і перспективи розвитку 2. Мікробні паливні елементи / Є. В. Кузьмінський, П. І. Гвоздяк, Н. Б. Голуб // Мікробіологія і біотехнологія. – 2009. – № 1. С. 6–21.
37. Кузьмінський Є. В. Біоелектрохімічне продукування електричної енергії та водню / Є. В. Кузьмінський, К. О. Щурська, І. А. Самаруха. – К.: Видавничий дім Комп'ютерпрес, 2012. – 226 с.
38. Kuzminskiy Y. Bioelectrochemical hydrogen and electricity production/ Theoretical bases, description and modeling of the process / Y. Kuzminskiy, K. Shchurska, I. Samarukha, G. Lagod. – Lublin: Politechnica Lubelska, 2013. – 102 p.
39. Самаруха І. А. Дослідження процесу безмедіаторного біоелектрогенезу асоціацією анаеробних мікроорганізмів. Електрохімічні показники / І. А. Самаруха, Є. В. Кузьмінський, К. О. Щурська // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 163–165.
40. Кузьмінський Є. В. Біоелектрохімічне генерування водню в мікробному паливному елементі 1. Загальна частина / Є. В. Кузьмінський, К. О. Щурська // Відновлювальна енергетика. – 2010. – № 4 (23), – С. 87–97.
41. Кузьмінський Є. В. Біоелектрохімічне генерування водню в мікробному паливному елементі 1. Теоретична частина / Є. В. Кузьмінський, К. О. Щурська // Відновлювальна енергетика. – 2011. – № 3 (26), – С. 83–92.
42. Pham H.T. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects / H.T. Pham, P. Aelterman, W. Verstraete // Elsevier. Trends in Biotechnology. – 2009. – Vol.27. – №3. – P.168–178.
43. Mathura A. K. Microbial fuel cells: A promising technology for waste water treatment and power generation/ A. K. Mathura, D. Singh // Environ. Sci. Technol. – 2007. – № 35. – P. 3057–3063.

44. Lovley D.R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms / D. R. Lovley Logan B.E. // Nature Microbiology. – 2006. – Vol. 4. P. 497 – 508.
45. Lovley D. R. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity/ D. R. Lovley// Current Opinion in Biotechnol Biotechnology. – 2008. –№ 19. – 8p.
- 46.Reddy V. L. Microbial fuel cells (MFCs) – a novel source of energy for new millennium / L.V. Reddy, S. P. Kumar, Y.J. Wee, Ed. A. Mendez-Vilas // Current research, technology and educational topics in applied microbiology and microbial biotechnology. – 2010. – P. 956–954.
47. Najafpour G.D. Bioconversion of whey to electrical energy in a biofuel cell using *saccharomyces cerevisiae* // G.D. Najafpour, M. Rahimnejad, N. Mokhtarian, W. Ramli, W. Daud, A. A. Ghoreyshi // World Applied Sciences Journal. (Special Issue of Biotechnology & Genetic Engineering). – 2010. – № 8. – 5 p.
48. Lovley D. R. Electricity production with electricigens / D. R. Lovley, K. P. Nevin // Bioenergy Edited by J. Wall et.1. – Washington, DC: ASM Press, –2008. – P. 295 – 306.
49. Ghanggrear M. M. Microbial fuel cells: A new approach of wastewater treatment with power generation /M. M. Ghanggrear, V. B. Shinde // Environ. Sci. Technol. –2008. –№ 40. – P. 3045–3050.
50. Bullen R. A. Biofuel cells and their development / R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakemanc, F.C. Walsh // Biosensors and bioelectronics. – 2006. – Vol. 21. – P. 2015–2045.
51. Khan A. M. Electricity generation by microbial fuel cells/ A. M. Khan // Advances in natural and applied sciences. – 2009. –№ 3(2). – P. 279– 286.
52. Kim N. Development of microbial fuel cells using *Proteus vulgaris* // N. Kim, Y. Choi, S. Jung, S. Kim // Bull. Korean Chem. Soc. – 2000. –Vol. 21, № 1.– P. 44 – 48.
- 53.Kiely P.D. Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters / P.D Kiely., R. Cusick, D. F. Call, P. A. Selembo, J. M. Regan, B. E. Logan // Bioresource Technology. –2011. – № 102. – P. 388–394.

54. Kim Y. Microbial desalination cells for energy production and desalination / Y. Kim, B. E. Logan // *Desalination*. – 2013. – № 308. – P. 122–130.
55. Cao X. A new method of desalination using microbial desalination cells / X. Cao, X. Huang, P. Liang, K. Xiao, Y. Zhou, X. Zhang, B. E. Logan. // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – № 43. – P. 7148–7152.
56. Schwartz K. Microbial fuel cells: design elements and application of a novel renewable energy source / K. Schwartz // *Basic Biotechnology eJournal*. – 2007. – № 3. – P. 20 – 27.
57. Зубченко Л.С. Використання мікробних паливних елементів для світлозалежного отримання водню / Л. С. Зубченко // *Біотехнологія XXI століття: тези доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції, VI (Київ 5 квітня 2012 р.)* // Міністерство освіти і науки України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – С 170.
58. Wang A. A rapid selection strategy for an anodophilic consortium for microbial fuel cells/ A. Wang, D. Sun, N. Ren, C. Liu, W. Liu, B. E. Logan, W. M. Wu // *Bioresource Technology*. – 2010. – № 101. – P. 5733 – 5735.
59. Das S. Recent developments in microbial fuel cell / S. Das, N. Mangvani // *Journal of Scientific and Industrial Research*. – 2010. – Vol. 69. – P. 727–731.
60. Van Ginkel S. W. Biohydrogen gas production from food processing and domestic Wastewaters / S. W. Van Ginkel, S. E. Oha, B. E. Logan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – P. 1535–1542.
61. Franks A. E. Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell / A. E. Franks, N. Malvankar, K. P. Nevin // *Biofuels*. – 2010. – Vol. 1. № 4. – P. 589– 604.
62. Lovley D. R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches / D. R. Lovley // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 327–332.
63. Vijay A. Economic electricity generation from mediator-less microbial fuel cell with consortia of salt bridge and carbon rods /A. Vijay, T. Kinra, S. Gupta // *Indian*

- Journal of Fundamental and Applied Life Sciences. –2011. – Vol. 1. – № 4. – P. 121–125.
64. Tayhas G. Microbial and enzymatic biofuel cells / G. Tayhas, R. Palmore, G. M. Whitesides // Enzymatic conversion of biomass for fuels production. – American Chemical Society:1994. – P. 271 – 290.
65. Franks A. E. Microbial fuel cells, a current review [Electronic resource] / A. E. Franks, K. P. Nevin // Int. Jor. Energies. – Electronic data. – 2010. – № 3. –P. 899-919.// – Mode of access: [www.url: www.mdpi.com/journal/energies](http://www.url: www.mdpi.com/journal/energies) – Last access: 2011. – Title from the screen.
66. Oh S.T. Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute / S. T. Oh, J. R. Kim, G. C. Premier, T. H. Lee, C. Kim, W. T. Sloa // Biotechnology Advances. – 2010. – Vol. 28. – P. 871–881.
67. Khater D. Z. Microbial diversity structure in acetate single chamber microbial fuel cell for electricity generation / D. Z. Khater, K. M. El-Khatib, H. M. Hassan // Journal of Genetic Engineering and Biotechnology. – 2017. – Vol. 15. – P. 127–137.
68. 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.
69. 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.
70. Ajayi F. F, Study of hydrogen production in light assisted microbial electrolysis cell operated with dye sensitized solar cell / F. F. Ajayi, K. Y. Kim, K. J. Chae, M. J. Choi, S. Y. Kim, I. S. Chang, I. S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, №. 23. – P. 9297–9304.
71. Ajayi F. F Optimization studies of bio-hydrogen production in a coupled microbial electrolysis-dye sensitized solar cell system / F. F. Ajayi, K.-Y. Kim, K.-J. Chae, M.-J. Choi, In S. Chang, In S. Kim // Photochemical photobiological sciences:

Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology. – 2010. – Vol. 9. – Is. 3. – P. 349–356.

72. Зубченко Л. С. Світлозалежне отримання водню в паливних та біопаливних елементах/ Л. С. Зубченко, Є. В. Кузьмінський // Відновлювальна енергетика. – 2015. – Вип. 4. – С. 85 – 92.
73. Chae K. J. Solar-powered microbial electrolysis cell with a platinum catalyst-free cathode to produce hydrogen / K. J. Chae, M. J. Choi, K. Y. Kim, F. F. Ajayi, In S. Chang, In S. Kim // Environ. Sci. Technol. – 2009. – №43 (24). – P. 9525–9530.
74. Qian F. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode /F. Qian, G. Wang, Y. Li // Nano Lett. – 2010. – № 10. – P 4686–4691.
75. Chen Q.-Y. Hydrogen production on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays cathode coupling with bio-anode with additional electricity generation /Q.-Y. Chen, J.-S. Liu, Y. Liu, Y. H. Wang //Journal of Power Sources. – 2013. – № 238 – P. 345 – 349.
76. Lu A. Microbial fuel cell equipped with a photocatalytic rutile-coated cathode / A. Lu, Y. Li , S. Jin, H. Ding, C. Zeng, X. Wang, C. Wang // Energy Fuels. – 2009. – Vol 24. № 2. – P. 1184 – 1190.
77. Wang H. Self-biased solar-microbial device for sustainable hydrogen generation / H. Wang, F. Qian, G. Wang, Y. Jiao, Z. He, Y. Li // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – № 10. – P. 8728–8735.
78. Kim H. W. Photocoupled bioanode: a new approach for improved microbial fuel cell performance / H. W. Kim, K. S. Lee, A. Razzaq, S. H. Lee, C. A. Grimes, S. I. In // Energy Technol. – 2018. – Vol. 6. – P. 257 – 262.
79. Lee S. H. Wastewater treatment and electricity generation from a sunlight-powered single chamber microbial fuel cell / S. H. Lee, K. S. Lee, S. Sorcar, A. Razzaq, C. A. Grimes, S. I. In // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2017. – Vol. 358. – 9 p.

80. Саблій Л. А. Очищення стічних вод молокозаводів від сполук азоту /Л. А. Саблій, С. Д. Бойчук // Комунальне господарство міст. Науково-технічний збірник – 2013. – № 107. – С. 236 – 243.
81. One C. Characteristics of the untreated wastewater produced by food industry / C. One // Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protecția Mediului. – 2010. – Vol. XV.– P. 709 – 714.
82. 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.
83. Поштаренко А. В. Вплив харчової промисловості на екологічну безпеку природних вод [Електронний ресурс]/ А. В. Поштаренко. // Проблеми екологічної біотехнології. – Електронні дані. – 2015. – № 2. – Режим доступу: <http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb>. – Назва з екрану.
84. Гивлюд А. М. Проблема очищення стічних вод молокопереробних підприємств / А. М. Гивлюд, В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. Інноваційне обладнання харчових виробництв. – 2016. – Т. 80. – Вип. 1. – С. 138 – 143.
85. Семенова, О. І. Очищення стічних вод молокопереробних підприємств / О. І. Семенова, Л. І. Танащук, Т. Л. Ткаченко // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 4.
86. Hartig E.K. Wetlands, naturally occurring / E. K. Hartig // Encyclopedia of soils in the environment. – 2005. – P. 328–335.
87. Sun M. Microbe-assisted sulfide oxidation in the anode of a microbial fuel cell / M. Sun, Z.-X. Mu, Y.-P. Chen, G.-P. Sheng, X.-W. Liu, Y.-Z. Chen, Y. Zhao, H. L. Wang, H.-Q. Yu, L. Wei, F. Ma // Environmental Science & Technology. – 2009. – Vol. 43. – Is. 9. – P. 3372-3377.

88. Caliarì P. C. Anodic oxidation of sulfide to sulfate: effect of the current density on the process kinetics / P. C. Caliarì, M. J. Pacheco, L. F. Ciriaco, A. M. C. Lopes // J. Braz. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 28. – №. 4. – P. 557-566.
89. Angelov A. Microbial fuel cell based on electroactive sulfate-reducing biofilm // A. Angelov, S. Bratkova, A. Loucanov // Energy Conversion and Management. – 2013. – Vol. 67. – P. 283–286.
90. Dalvi A.D. Microbial fuel cell for production of bioelectricity from whey and biological waste treatment / A. D. Dalvi, N. Mohandas, O. A. Shinde, P. T. Kininge // International journal of advanced biotechnology and research. – 2011. – Vol. 2. Is. 2. – P. 263-268.
91. Pant D. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production/ D. Pant, G. V. Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven // Elsevier. Bioresource Technology. – 2009. – Vol 124. – 11 p.
92. Selembo P. A. High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells / P. A. Selembo, J. M. Perez, W. A. Lloyd, B. E. Logan // International journal of hydrogen energy. – 2009. – № 34. – P. 5373– 5381.
93. Greenman J. Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated filter / J. Greenman, A. Galvez, L. Giusti, I. Ieropoulos // Enzyme and Microbial Technology. – 2009. – № 44. – P. 112–119.
94. Ditzig J. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR) / J. Ditzig, H. Liu, B. E. Logan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – №32. – P. 2296 – 2304.
95. Ahn Y. Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures / Y. Ahn, B. E. Logan // Bioresource Technology. – 2010. – №101. – P. 469–475.
96. Wagner R. C. Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells / R. C. Wagner, J. M. Regan, S. E. Oh, Y. Zuo, B. E. Logan // Water research. – 2009. – № 43. – P. 1480 – 1488.

97. Liu W. F. Microbial fuel cells for energy production from wastewaters: the way toward practical application / W. F. Liu , S. A. Cheng // J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng). – 2014. – № 15(11). – P. 841-861.
98. Калюжный С. В. Микробные топливные элементы / С. В. Калюжный, В. В. Федорович // Химия и жизнь. – 2007. – № 5. – с. 36 -39.
99. Liu H. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate / H. Liu, S. Grot, B. E. Logan// Environ. Sci. & Technol. – 2005. – Vol. 32, № 11. – 6 p.
100. Call D. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane/ D. Call, B.E. Logan //Environ. Sci. Technol. –2008. –№ 42. – P. 3401–3406.
101. Hu H. Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious-metal catalysts / H. Hu, Y. Fan, H. Liu //Int. Jg of Hydrogen En. – 2009. – Vol. 34. – P. 8535 – 8542.
102. Biffinger J. C. Engineering microbial fuels cells: recent patents and new directions // J. C. Biffinger, B. R. Ringeisen //Recent Patents on Biotechnology. – 2008. – Vol. 2. – P. 150–155.
103. Jang J. K. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell /J. K. Jang, T. H. Pham, I. S. Chang, K. H. Kang, H. Moon, K. S. Cho, B. H. Kim // Int. J. Process Biochemistry. – 2004. – № 39. – P. 1007–1012.
104. Kim I. S. Microbial Fuel Cells: Recent Advances, Bacterial Communities and Application Beyond Electricity Generation / I. S. Kim, K.J. Chae, M. J. Choi, W. Verstraete // Environ. Eng. Res. – 2008. – Vol. 13. – No. 2. – P. 51 – 65.
105. Rahimnejad M. Low voltage power generation in a biofuel cell using anaerobic cultures / M. Rahimnejad, N. Mokhtarian, G. D. Najafpour, W. Ramli, W. Daud, A. A. Ghoreyshi // World applied sciences journal. – 2009. – № 6 (11). – P. 1585–1588.

106. Logan B. E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation / B. E. Logan // *Water Science & Technology*, Q IWA Publishing – 2005. – Vol 52. № 1-2. – P. 31–37.
107. Rabaey K. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation/ K. Rabaey, W. Verstraete // *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation // Trends in Biotechnology*. – 2005. – Vol.23. №.6. – P. 291 – 298.
108. Nam J. Y. Electricity generation from MFCs using differently grown anode-attached bacteria / J. Y. Nam, H. W. Kim, K. H. Lim, H. S. Shin // *Environ. Eng. Res.* – 2010. – № 15(2). – P. 71–78.
109. Zielke E. A. Design of a single chamber microbial fuel cell /E. A. Zielke // *Microbial Fuel Cell technology*. –2005. – 35 p.
110. Karmakar S. Design and development of microbial fuel cells / S. Karmakar, K. Kundu, S. Kundu // Ed. A. Mendez-Vilas *Current Research, Technology and Educational Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnjlogy*. – 2009. – P. 1029 – 1034.
111. Saravanan R. Membraneless dairy wastewater-sediment interface for bioelectricity generation employing sediment microbial fuel cell (SMFC) / R. Saravanan, A. Arun, S. Venkatamohan, K. Jegadeesan, T. Kandavelu, Veeramanikandan // *African Journal of Microbiology Research*. –2010. –№. 4(24). – P. 2640-2646.
112. Escapa A. Hydrogen production from glycerol in a membraneless microbial electrolysis cell / A. Escapa, M. F. Manuel, A. Morán, X. Gómez , S. R. Guiot, B. Tartakovsky // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol 23. – № 9. –P. 4612–4618.
113. Kumar S. M. S. Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC -72R by selective pretreatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions / S. M. S. Kumar, N. Hidyatai, J. S. Herrero, S. Irusta, K. Scott // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – № 9. – P. 5453 - 5460.
114. Зубченко Л.С. Анализ факторов, влияющих на производительность фотоэлектрохимических микробных топливных элементов / *Биотехнология*.

- Взгляд в будущее: II Международная научная Интернет-конференция: материалы конф. (Казань, 26 – 27 марта 2013 г.) / Сервис виртуальных конференций Raх Grid ; сост. Синяев Д. Н. – Казань: ИП Синяев Д. Н. , 2013. – 434 с.- ISBN 978-5-906217-14-1.
115. Price –Whelan A. Pyocyanin alters redox homeostasis and carbon flux through central metabolic pathways in *Pseudomonas aeruginosa* PA14 / A. Price-Welan, L. E. P. Dietrich, D. K. Newman // J. Bacteriol. – 2007. – Vol. 189. – № 17. – P. 6372–6381.
116. Dietrich L. E. P. The phenazine pyocyanin is a terminal signaling factor in the quorum sensing network of *Pseudomonas aeruginosa* / L. E. P. Dietrich, A. Price-Whelan, A. Petersen, M. Whiteley, D. K. Newman // Molecular Microbiology. – 2006. – Vol. 61(5). – P. 1308–1321.
117. Rabaey K. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells / K. Rabaey, N. Boon, M. Holfe, W. Verstraete // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39 (9). – P. 3401–3408.
118. Rozendal R.A. Buisman Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis / R.A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, G.J.W. Euverink, S.J. Metz, C.J.N. Buisman // Int J Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31. – P. 1632–1640.
119. Zhao J. Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: a prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems / J. Zhao, X. Wang, Z. Xu and J. S. C. Loo // Journal of Materials Chemistry A. – 2006. – Vol. 2 – Is. 37. – P. 15228 – 15233.
120. Мусієнко М. М. та ін. Екологія: Тлумачний словник. – К.: Либідь, 2004. – 376 с.
121. Фреїк Д. М. Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан і тенденції розвитку / Д. М. Фреїк, В. М. Чобанюк, М. О. Галушак, О. С. Криницький, Г. Д. Матеїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – №1. – С. 7–20.

122. Кожем'яко В. П. Аналітичний огляд сучасних технологій фотоелектричних перетворювачів для сонячної енергетики / В. П. Кожем'яко, О. Г. Домбровський, В. Ф. Жердецький, В. І. Маліновський, Г. В. Притуляк // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2011. – т. 22. – № 20. – С. 141 – 157.
123. 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.
124. 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.
125. Pinto R. P. A unified model for electricity and hydrogen production in microbial electrochemical cells /R. P. Pinto, B. Srinivasan, B. Tartakovsky // Preprints of the 18th IFAC World Congress. – Milano, Italy. – 2011. – P. 5046–5051.
126. Wanner O. Mathematical Modeling of Biofilms / O. Wanner, H. J. Eberl, E. Morgenroth, D. R. Noguera, C. Picioreanu, B. E. Rittmann, M. C. M. van Loosdrecht. – London: IWA Publishing. –2006. – 178 pp.
127. Watson V. J. Hydrogen production from continuous flow, microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells treating fermentation wastewater /V. J. Watson, M. Hatzell, B. E. Logan // Bioresource Technology. – 2015. – № 195. – P. 51–56.
128. Heidrich E. S. Quantification of effective exoelectrogens by most probable number (MPN) in a microbial fuel cell / E. S. Heidrich, T. P. Curtis, S. Woodcock, J. Dolfing// Bioresource Technology. – 2016. – № 218. – P. 27–30.
129. Świąteczak P. Microbiota of anaerobic digesters in a full-scale wastewater treatment plant/ P. Świąteczak, A. Cydzik-Kwiatkowska, P. Rusanowska //Archives of Environmental Protection. – 2017. –Vol. 43. –№. 3 – P. 53–60.

130. Pinto R. P. Dynamic Modelling and Optimisation of Microbial Fuel Cells and Microbial Electrolysis Cells: PhD thesis / Pinto Roberto Pires. – École Polytechnique de Montréal, 2011. – 180 p.
131. Yang Z. C. Rapid detection and enumeration of exoelectrogenic bacteria in lake sediments and a wastewater treatment plant using a coupled WO<sub>3</sub> nanoclusters and most probable number method / Z. C. Yang, Y. Y. Cheng, F. Zhang, B. B. Li, Y. Mu, W. W. Li, H. Q. Yu // *Environ. Sci. Technol. Lett.* – 2016. – № 3. – P. 133–137.
132. Yan J. Handbook of clean energy systems: 6 volume set / J. Yan – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – Vol. 5. – 4032 p.
133. Герасимчук В.Г. Економіка і організація виробництва: Навч. посібник / За заг. Ред. В. Г. Герасимчука, А. Е. Розенплентера, В. І. Кривди. – К.: Політехніка, 2007р.
134. Alternative fuel price report [Electronic resource]. – Electronic data. – U.S. Department of energy, January 2017. – Mode of access: [www.cleancities.energy.gov](http://www.cleancities.energy.gov). – Title from the screen
135. Azbar N. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. / N. Azbar, F. T. Cetinkaya Dokgoz, T. Keskin, K. S. Korkmaz, H. M. Syed // *Int J Hydrogen Energ.* – 2009. – vol. 34. – P. 7441–7447.
136. Jung K. W. Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying USAB reactor / K. W. Jung, D. H. Kim, H. S. Shin // *Int J Hydrogen Energ.* – 2010. – vol. 35. – H13370–13378.
137. Lakshmidevi R. Enzymatic saccharification and fermentation of paper and pulp industry effluent for biohydrogen production / R. Lakshmidevi, K. Muthukumar // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2010. – vol. 35. – P. 3389–3400.
138. Amorim E. L. C. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor / E. L. C. De Amorim, L. T. Sader, E. L. Silva // *Appl Biochem. Biotechnol.* – 2012. – 16p.

139. Kim J.K. hydrogen production conditions from food waste by dark fermentation with *Clostridium beijerinckii* KCTC 1785 / J.K. Kim, Y. N. Chun, S. W. Kim // *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. – 2006. – vol. 13. – P. 449 – 504.
140. Maru B. T. Biohydrogen production by dark fermentation of glycerol using enterobacter and *Citrobacter sp.* / B. T. Maru, M. Constanti, A. M. Stchigel, F. Medina, J. E. Sueiras // *Biotechnol. Prog.* – 2013. – vol. 29. – No. 1. – P. 31 – 38.
141. Sui H. Bio-hydrogen production by mixed bacteria from anaerobic sludge with different combined pretreatment methods / H. Sui, M. Wu, R. Zhang, X. Li // *AIChE Annual Meeting*. November 3-8, 2013. San Francisco.
142. Calli B. Bio-hydrogen potential of easily biodegradable substrate through dark fermentation / B. Calli, W. Boëne, K. Vanbroekhoven // *WHEC 16*. 13-16 June 2006 – Lyon France – 5p.
143. Чумак В. Л. Основи наукових досліджень / В. Л. Чумак, С. В. Іванов, М. Р. Максимюк. – Вид 2-ге, вправлене. – К.: НАУ, 2012. – 360 с.
144. В. П. Глушко, Термические константы веществ. Москва: ВИНТИ, т. 1-10, 1965-1982.
145. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика / Под общ. ред. В.Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981.
146. Ласков Ю. М. Примеры расчетов канализационных сооружений / Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов, В. И. Калицун. -2-е из. перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1987. – 255 с.
147. ДБН В.2.5-75:2013. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. К.: Мінрегіон України, 2013. – 223 с.
148. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод /Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

149. NASA Surface meteorology and Solar Energy [Electronic source] / Location. Respons. arch. John M. Kusterer/| – Electronic data. – Mode of access: <https://eosweb.larc.nasa.gov/cgi-bin/sse/grid.cgi?uid=3030> – Title from the screen.

## **ДОДАТКИ**

## Додаток А

## Вихід водню отриманий при зброджуванні різних субстратів

Таблиця А.1 – Вихід водню отриманий при зброджуванні з різних субстратів

№	Субстрат	Вихід водню	Продуценти	Джерело, рік
1	Стічна вода виробн. сиру	22 ммоль Н <sub>2</sub> /гХСК	Змішана культура	[135], 2009
2	Гексози	1,29моль Н <sub>2</sub> /моль субст	Змішана культура	[136], 2010
3	Цукри	2,03 Н <sub>2</sub> моль/моль субст	Змішана культура	[137], 2010
4	Глюкоза	2,4 моль Н <sub>2</sub> /моль субст	Змішана культура	[138], 2012
5	Харч пром.	128 мл Н <sub>2</sub> /г ХСК	<i>Clostridium beijerincki</i>	[139], 2008
6	Гліцерол	0,76 мольН <sub>2</sub> /моль субст	Змішана культура	[140], 2013
7	Гліцерол	0,85моль Н <sub>2</sub> /моль субст	<i>Enterobacter</i> sp. H1	[140], 2013
8	Гліцерол	0,94моль Н <sub>2</sub> /моль субст	<i>Citrobacter freundii</i> H3	[140], 2013
9	Гліцерол	0,95моль Н <sub>2</sub> /моль субст	<i>Enterobacter</i> sp. H2	[140], 2013
10	Сахароза	3,80моль Н <sub>2</sub> /моль субст	<i>Clostridium pasteurianum</i> CH4	[140], 2008
11	Глюкоза	1,88 Н <sub>2</sub> /моль субст	Змішана культура	[141], 2013
12	Глюкоза	1,75 Н <sub>2</sub> /моль субст	Змішана культура	[142], 2006
13	Ксилоза+ Арабіноза (ферментована лігніцелюлоза)	2,46 Н <sub>2</sub> /моль субст	<i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i> KKU-ED1	[8], 2013

## Додаток Б

### Мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу і субстрати, які вони споживають

Таблиця Б.1 – Мікроорганізми, які мають здатність до екзоелектрогенезу і субстрати, які вони споживають [46]

Мікроорганізми	Субстрати	Медіатори процесу екзоелектрогенезу	Кінцевий акцептор електронів в природних умовах
<i>Actinobacillus succinogenes</i>	Глюкоза	Нейтральний червоний чи тіонін в якості медіатора	
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Ацетат	Без-медіаторний МПЕ	
<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Enterococcus gallinarum</i>	Глюкоза	Консорціум, який продукує власні медіатори	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Крохмал, глюкоза	Ферментативні бактерії	Органічні сполуки
<i>Clostridium beijerinckii</i>	Крохмал, глюкоза, лактат, меляса	Ферментативні бактерії	Органічні сполуки
<i>Clostridium butyricum</i>	Крохмаль, глюкоза, лактат, меляса	Ферментативні бактерії	Органічні сполуки
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Сахароза, жирні кислоти з коротким ланцюгом	Сульфат/сульфід в якості медіатора	

<i>Erwinia dissolven</i>	Глюкоза	Хелатний комплекс заліза в якості медіатора	
<i>Escherichia coli</i>	Глюкоза, сахароза	Хелатний комплекс заліза в якості медіатора	
<i>Geobacter metallireducens</i>	Ацетат	Без-медіаторний МПЕ	
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Ацетат, жирні кислоти з коротким ланцюгом, молочна кислота	Без-медіаторний МПЕ	Оксиди феруму (III)
<i>Gluconobacter oxydans</i>	Глюкоза	HNQ, резаурин чи тіонін в якості медіатора	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Глюкоза	HNQ в якості медіатора, біомінералізований магній в якості акцептора електронів	
<i>Lactobacillus plantarum</i>	Глюкоза	Хелатний комплекс заліза в якості медіатора	
<i>Proteus mirabilis</i>	Глюкоза	Тіонін в якості медіатора	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Глюкоза	Фіоціанін і феназин-1-карбоксамін в якості медіатора	
<i>Rhodoferrax ferrireducens</i>	Глюкоза, ксилоза, сахароза, альдоза	Без-медіаторний МПЕ	

<i>Shewanella oneidensis</i>	Лактат	Антрахінон-2,6-десульфонат в якості медіатора	
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Лактат, піруват, ацетат, глюкоза	Без-медіаторний МПЕ, але додавання нейтрального червоного чи Mn(IV) збільшує електроактивність	
<i>Streptococcus lactis</i>	Глюкоза	Хелатний комплекс заліза в якості медіатора	
<i>Geothrix fermentans</i>	Глюкоза, сахароза	Наявність інших мікроорганізмів, що синтезують медіатори	Оксиди заліза [43].
<i>Pseudomonas fluorescense</i> , <i>Pseudomonas putida</i> [44],	Глюкоза	Наявність інших мікроорганізмів, що синтезують медіатори	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	сахароза	Наявність інших мікроорганізмів, що синтезують медіатори	Органічні сполуки [54, 47]
<i>Hansenula anomala</i> 55	сахароза	Наявність інших мікроорганізмів, що синтезують медіатори	Органічні сполуки

## Додаток В

### Перевірка адекватності отриманого рівняння Моно експериментальним даним

#### Алгоритм розрахунку математичної моделі формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на аноді ФБПЕ

### Перевірка адекватності отриманого рівняння Моно експериментальним даним

Для перевірки того, чи отримане рівняння Моно адекватно описує експериментальні скористаємося критерієм Фішера.

Загальний вигляд лінеаризованого рівняння Моно:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max,e}} + \frac{K_{s,e}}{q_{\max,e}} \frac{1}{S}, \quad (1)$$

де  $q_{\max,e}$  – максимальна швидкість споживання субстрату електрохімічно-активними мікроорганізмами;

$K_{s,e}$  – константа Моно для електрохімічно-активних мікроорганізмів;

$q_e$  – швидкість споживання субстрату, для певної його концентрації.

На основі експериментальних даних встановлено, що рівняння Моно для досліджуваної асоціації екзоелектрогенів має вигляд:

$$\frac{1}{q_e} = 3,87 + 592 \frac{1}{S}. \quad (2)$$

Тоді  $q_{\max,e} = 0,26$  мгХСК/(мгХгод),

$K_{s,e} = 152,9$  мг ХСК/дм<sup>3</sup>.

Для того, щоб перевірити чи отримане рівняння адекватно описує експериментальні дані необхідно розрахувати значення дисперсії адекватності та дисперсії відтворюваності відповідно до формул [143]:

$$S_{\text{від}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_{\text{сер}})^2}{n(m-1)}, \quad (3)$$

$$S_{ад}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^n (y_{сер} - y(x_i))^2}{n-2}. \quad (4)$$

Розрахункове значення критерію Фішера знаходиться за формулою:

$$F_{теор} = \frac{S_{ад}^2}{S_{від}^2}. \quad (5)$$

Теоретичне значення критерію Фішера можна знайти за таблицею, або за використання програмного забезпечення (зокрема вбудованих функцій MS Excel). Для розрахунку використовується  $F_{теор}$  для надійної ймовірності 0,95. Рівняння адекватно описує експериментальні дані за умови, що  $F_{теор} > F_{роз}$ .

Розрахунок значень дисперсії адекватності та відтворюваності та перевірка адекватності рівняння Моно за критерієм Фішера:

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	X <sub>сер</sub>	Y <sub>сер</sub>	Y <sub>теор</sub>	S <sup>2</sup> <sub>від</sub>	S <sup>2</sup> <sub>ад</sub>
1	0,000833	0,000833	0,000833	4,364516	4,055170	4,666667	0,000833	4,362118	4,363309	0,186973	1,42E-06
2	0,000837	0,000838	0,000838	4,366883	4,369676	4,375000	0,000837	4,370520	4,365751	3,4E-05	2,27E-05
3	0,000854	0,000862	0,000861	4,376578	4,409462	4,355556	0,000859	4,380532	4,378432	0,001476	4,41E-06
4	0,000941	0,000971	0,000974	4,428209	4,442200	4,454545	0,000962	4,441651	4,439444	0,000347	4,87E-06
5	0,000977	0,001010	0,001017	4,449729	4,483178	4,461538	0,001001	4,464815	4,462917	0,000576	3,6E-06
6	0,001126	0,001242	0,001248	4,537563	4,640402	4,666667	0,001205	4,614877	4,583654	0,009311	0,000975
7	0,001258	0,001383	0,001418	4,616117	4,691510	4,695652	0,001353	4,667760	4,671183	0,004009	1,17E-05
8	0,001504	0,001754	0,001838	4,761797	4,912939	4,955752	0,001699	4,876830	4,875842	0,020765	9,74E-07
9	0,001619	0,002283	0,002320	4,829953	5,235072	5,233645	0,002074	5,099557	5,098009	0,10903	2,4E-06
10	0,001985	0,002817	0,003086	5,046747	5,315472	5,714286	0,002630	5,358835	5,426809	0,225624	0,00462
11	0,002155	0,003247	0,003636	5,147150	5,979631	6,014815	0,003013	5,713865	5,653627	0,482368	0,003629
12	0,002918	0,005025	0,007143	5,599384	6,714837	8,235294	0,005029	6,849839	6,847219	3,501348	6,86E-06
									S <sup>2</sup> =	0,189244	0,002785
	F <sub>роз</sub> =	0,014716 <		F <sub>теор</sub>	2,216309				S =	0,007885	0,000835
	рівняння адекватно описує експериментальні дані										

Надійні інтервали для  $q_{max,e}$  та  $K_{s,e}$  знаходяться як похибки непрямих вимірювань. Для спрощення записів позначимо  $\frac{1}{q_{max,e}}$  як  $a$  і  $\frac{K_{s,e}}{q_{max,e}}$  як  $b$ .

Дисперсії коефіцієнтів  $a$  і  $b$  визначаються за формулами:

$$S_b = \frac{1}{\sqrt{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{(y^2)_{сер} - (y_{сер})^2}{(x^2)_{сер} - (y_{сер})^2}} - b, \quad (6)$$

$$S_a = S_b \cdot \sqrt{(x^2)_{сер}}. \quad (7)$$

Тоді надійні інтервали для  $a$  і  $b$  будуть дорівнювати:

$$\Delta a = S_a \cdot t_{st}, \quad (8)$$

$$\Delta b = S_b \cdot t_{st}. \quad (9)$$

Значення стандартних відхилень для  $q_{max,e}$  та  $K_{s,e}$  визначаються з залежностей для похибок непрямих вимірювань:

$$\frac{S_{K_{s,e}}}{K_{s,e}} = \sqrt{\frac{S_a^2}{a^2} + \frac{S_b^2}{b^2}}, \quad (10)$$

$$\frac{S_{q_{max,e}}}{q_{max,e}} = \sqrt{\frac{S_a^2}{a^2}}. \quad (11)$$

Тоді надійні інтервали для  $q_{max,e}$  та  $K_{s,e}$  можна розрахувати:

$$\Delta K_{s,e} = S_{K_{s,e}} \cdot t_{st}, \quad (12)$$

$$\Delta q_{max,e} = S_{q_{max,e}} \cdot t_{st}. \quad (13)$$

Розрахунок значень надійних інтервалів для  $q_{max,e}$  та  $K_{s,e}$

	x	y	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	x·y		
1	0,00083	4,36212	0,00000	19,02807	0,00363		
2	0,00084	4,37052	0,00000	19,10144	0,00366	Sb=	7,25
3	0,00086	4,38053	0,00000	19,18906	0,00376	Sa=	0,016
4	0,00096	4,44165	0,00000	19,72827	0,00427	Δb=	16,16
5	0,00100	4,46482	0,00000	19,93457	0,00447	Δa=	0,035
6	0,00121	4,61488	0,00000	21,29709	0,00556		
7	0,00135	4,66776	0,00000	21,78798	0,00632	t <sub>st</sub> =	2,23
8	0,00170	4,87683	0,00000	23,78347	0,00829	Δq <sub>max,e</sub>	0,00233
9	0,00207	5,09956	0,00000	26,00548	0,01058	ΔK <sub>s,e</sub>	4,396
10	0,00263	5,35884	0,00001	28,71711	0,01409		
11	0,00301	5,71387	0,00001	32,64826	0,01721		
12	0,00503	6,84984	0,00003	46,92029	0,03445		
Σ	0,02150	59,20120	0,00006	298,14109	0,11629		
сер	0,00179	4,93343	0,00000	24,84509	0,00969		
сер <sup>2</sup>	0,00000	24,33876			0,00009		

## Алгоритм розрахунку математичної моделі формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на аноді ФБПЕ

Визначення швидкості росту ( $\mu_e, \mu_m$ ) та швидкості споживання субстрату ( $q_e, q_m$ ) для екзоелектрогенних та метаногенних мікроорганізмів в залежності від вмісту ацетату натрію в культуральному середовищі

Визначення приросту маси екзоелектрогенних (суспендованих ( $\Delta m_{e, \text{сус}}$ ) та у складі біоплівки ( $\Delta m_e$ )) та метаногенних ( $\Delta m_m$ ) мікроорганізмів на основі значень швидкості росту та швидкості споживання субстрату

Розрахунок маси екзоелектрогенних (суспендованих ( $m_{e, \text{сус}}$ ) та у складі біоплівки ( $m_e$ )) та метаногенних  $m_m$  мікроорганізмів з врахуванням приросту маси та коефіцієнта відмирання

Визначення кількості субстрату (ацетату натрію) спожитого біомасою екзоелектрогенних ( $\Delta S_e$ ) та метаногенних ( $\Delta S_m$ ) мікроорганізмів

Розрахунок заряду та сили струму, що генерується екзоелектрогенами мікроорганізмами на основі кількості спожитого ацетату натрію

Розрахунок нового значення вмісту субстрату в середовищі

## Результати розрахунку показників процесу формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів на аноді ФБПЕ

D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	
			XCK		Теоретичний розрахунок густини струму								
	mm	ma	S	масус	ma	mm	qa	qm	ΔSa, r	Icell (q) K/	I teor, A	j mA/m <sup>2</sup> I	
1	0,95	0,0013	1200	0,77	0,63863	2,3861E-07	5,4993	13,2628	7,1E-06	0,09197	4,2579E-07	0,02365	
2	0,9405	0,00208	1183,16	1,23094	0,6376	3,8048E-07	5,49047	13,2503	1,1E-05	0,14679	6,79587E-07	0,03775	
3	0,9311	0,00332	1163,93	1,96656	0,6364	6,0604E-07	5,4801	13,2357	1,8E-05	0,23407	1,08366E-06	0,0602	
4	0,92179	0,0053	1140,81	3,13941	0,63491	9,6388E-07	5,46724	13,2175	2,9E-05	0,37279	1,72589E-06	0,09588	
5	0,91257	0,00845	1111,43	5,00706	0,63293	1,5297E-06	5,45021	13,1934	4,6E-05	0,59272	2,74406E-06	0,15245	
6	0,90344	0,01347	1072,06	7,97589	0,63013	2,4196E-06	5,42611	13,1591	7,3E-05	0,93998	4,35176E-06	0,24176	
7	0,89441	0,02141	1016,82	12,6827	0,62588	3,8065E-06	5,38956	13,1069	0,00012	1,48462	6,87326E-06	0,38185	
8	0,88547	0,03396	936,624	20,1133	0,61896	5,9306E-06	5,32991	13,0211	0,00018	2,32838	1,07796E-05	0,59886	
9	0,87662	0,05362	817,711	31,758	0,60658	9,0674E-06	5,22332	12,8658	0,00028	3,60289	1,66801E-05	0,92667	
10	0,86786	0,084	640,27	49,7515	0,58121	1,3265E-05	5,00482	12,5393	0,00042	5,40811	2,50376E-05	1,39098	
11	0,90893	0,16922	1520,14	25,2607	0,6542	0,00012905	5,63338	13,4497	0,00095	12,2639	5,67773E-05	3,15429	
12	0,89996	0,27316	1364,65	40,7759	0,64746	0,00020492	5,57532	13,3692	0,00152	19,5923	9,07053E-05	5,03918	
13	0,89114	0,43909	1123,76	65,5454	0,63377	0,00031841	5,45745	13,2036	0,0024	30,828	0,000142722	7,92902	
14	0,88252	0,69981	751,886	104,464	0,59833	0,00046296	5,15226	12,7608	0,00361	46,3851	0,000214746	11,9303	
15	0,95	0,70111	1200	0,77	0,63863	0,00051451	5,4993	13,2628	0,00386	49,6014	0,000229636	12,7576	
16	0,94099	1,12082	1179,31	1,23094	0,63736	0,00020493	5,48842	13,2474	0,00615	79,1373	0,000366377	20,3543	
17	0,93177	1,79036	1153,94	1,96627	0,63576	0,0003259	5,4746	13,2279	0,0098	126,093	0,000583764	32,4313	
18	0,92276	2,85698	1121,05	3,13769	0,63359	0,00051688	5,45587	13,2014	0,01559	200,526	0,00092836	51,5755	
19	0,91401	4,55284	1076,16	5,00017	0,63043	0,00081631	5,42869	13,1628	0,02472	317,963	0,001472051	81,7806	
20	0,90561	7,24097	1012,27	7,95242	0,62552	0,00128009	5,3864	13,1024	0,039	501,758	0,002322952	129,053	
21	0,89772	11,4807	918,563	12,6087	0,61725	0,00198195	5,31525	12,9999	0,06102	785,037	0,003634429	201,913	
22	0,89052	18,108	1659,28	19,8871	0,65925	0,00345258	5,67688	13,5096	0,1028	1322,45	0,00612244	340,136	
23	0,88469	27	2029,64	32,2023	0,66956	0,00524267	5,76565	13,6305	0,15567	2002,68	0,009271651	515,092	
24	0,88048	27	1676,24	52,4755	0,65981	0,0051244	5,68174	13,5162	0,15341	1973,53	0,009136704	507,595	
25	0,87619	27	1212,78	85,0006	0,63939	0,00487876	5,50586	13,272	0,14866	1912,44	0,008853876	491,882	
26	0,8717	27	584,495	135,949	0,57071	0,00407647	4,91442	12,4009	0,13269	1707	0,007902798	439,044	
27	0,00872	27	1200	0	0,63863	0,00486966	5,4993	13,2628	0,14848	1910,16	0,008843329	491,296	
28	0,00867	27	1051,4	0	0,62859	0,0047501	5,41284	13,1402	0,14615	1880,13	0,008704297	483,572	
29	0,00863	27	905,143	0	0,61595	0,00460073	5,30402	12,9836	0,14321	1842,33	0,008529314	473,851	
30	0,00858	27	761,822	0	0,59965	0,00440988	5,16364	12,7777	0,13942	1793,57	0,008303566	461,309	

## Додаток Г

## Стандартні значення ентропії та ентальпії утворення деяких речовин

Таблиця Г.1 – Стандартні значення ентропії та ентальпії утворення речовин [144]

Речовина	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(мольК)
H <sub>2</sub>	0	130,59
CO <sub>2</sub>	-393,511	213,65
H <sub>2</sub> O <sub>(рід.)</sub>	-285,84	69,96
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-485,64	87,58
Глюкоза	-1264	269
Лактат	-686	222
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-911	18
S <sup>2-</sup>	33,6	-15
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-665	3,7
S <sup>0</sup>	0,377	32,6
HS <sup>-</sup>	-17,57	62,76

## Додаток Д

### Розрахунок та вибір основних споруд для здійснення процесу отримання водню за використання стічної води молокозаводу

Таблиця Д.1 – Вихідні дані для розрахунку основних споруд

	Очисні споруди	Міські стічні води	Стічні виробничі води молокозаводу
Продуктивність очисних споруд (витрата СВ), м <sup>3</sup> /добу	10000	8000	2000
Середня годинна витрата стічних вод, м <sup>3</sup> /год	416,6	333,3	83,3
Максимальна годинна витрата, м <sup>3</sup> /год	683,3	533,3	75-150

Стічні води молокозаводу транспортуються в комунальну мережу самопливом по трубопроводу. Для особливо забруднених вод є колодязь-відстійник для збору жирів.

Таблиця Д.2 – Концентрації забруднюючих речовин

Показники	Значення
Завислі речовини, мг/дм <sup>3</sup>	361
ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	1920
БСК <sub>повн</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	-
БСК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	935
Азот амонійний, мг/дм <sup>3</sup>	28
Азот нітритів, мг/дм <sup>3</sup>	-
Азот нітратів, мг/дм <sup>3</sup>	-
Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>	27

## Розрахунок основних параметрів споруд для очищення стічної води підприємства молочної промисловості

### Решітки-дробарки

Сумарна площа отворів решітки, необхідна для забезпечення проціджування стічної води повинна бути [145]:

$$F = \frac{1,05 \cdot Q_{\max, год}}{t \cdot v_p} = \frac{1,05 \cdot 683,3}{3600 \cdot 1} = 0,199 \text{ м}^2, \quad (1)$$

де 1,05 – коефіцієнт, який враховує зменшення ефективної площі прозорів через накопичені відходи [146];  $Q_{\max, год}$  – максимальна годинна витрата стічних вод;  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $v_p$  – швидкість руху води в прозорах решітки, приймаємо  $v_p = 1,0 \text{ м/с}$  [147];  $t$  – тривалість проціджування стічних вод через решітку, с.

Для забезпечення розрахованої площі перерізу решітки рекомендуються до установки решітки-дробарки типу РД-400 [145, табл. 11.2]. Сумарна площа прозорів решіток РД-400 становить  $0,119 \text{ м}^2$ . Приймаємо кількість решіток – 2 шт.: 1 - робоча, 1 - резервна.

Кількість відходів, затриманих на решітках буде становити:

$$\frac{БСК_{повн} \cdot Q_{доб} \cdot 8}{40 \cdot 10^3 \cdot 365} = \frac{1070 \cdot 10000 \cdot 8}{40 \cdot 10^3 \cdot 365} = 5,86 \text{ м}^3 / \text{добу}, \quad (2)$$

де  $БСК_{повн} = 1070$  – значення показника повного біологічного споживання кисню для стічних вод,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $Q_{доб} = 10000$  – витрата стічних вод добова,  $\text{м}^3/\text{добу}$ ; 8 – кількість відходів, що затримуються на решітці з шириною прозорів 16 мм, в розрахунку на 1 людину,  $\text{дм}^3/(\text{люд.} \cdot \text{рік})$  [147, табл. 18]; 40 – норма забруднень на 1 людину за добу,  $\text{г}/(\text{добу} \cdot \text{люд.})$  [147, табл. 19].

Відходи, що затримуються на решітках подрібнюються в дробарках під водою і повертаються в потік води перед решітками.

### Піскоуловлювачі

Піскоуловлювачі призначені для видалення зі стічної води частинок з розмірами 0,18-0,25 мм, які представлені в основному піском.

Довжина піскоуловлювача становить:

$$L = \frac{k \cdot 1000 \cdot H_p \cdot v}{u_0} = \frac{1,7 \cdot 1000 \cdot 1 \cdot 0,3}{18,7} = 27,27 \text{ м} \quad (3)$$

де коефіцієнт, що залежить від  $u_0$ ,  $k=1,7$  при  $u_0=18,7$  мм/с [147, табл.19];  $H_p$  – глибина, приймається  $H_p = 1$ , [147, табл.20];  $v=0,3$  – швидкість руху стічних води при максимальному припливі, м/с;  $u_0$  – гідравлічна крупність частинок піску, приймаємо  $u_0=18,7$  мм/с [147, табл.20].

Необхідна площа поверхні піскоуловлювача становить:

$$F = \frac{Q_{\text{макс,с}}}{u_0} = \frac{683,3}{3600 \cdot 18,7 \cdot 10^{-3}} = 10 \text{ м}^2 \quad (4)$$

Для очищення добової витрати стічної води рекомендується встановлення піскоуловлювача з продуктивністю 4200-7000 м<sup>3</sup>/добу, діаметром 4 м, Відповідно до рекомендації ДБН В.2.5- 75:2013 [147] приймаємо 2 піскоуловлювачі, обидва робочі.

Добова витрата піску, який затримується в пісковловлювачах, буде становити:

$$\frac{БСК_{\text{повн}} \cdot Q_{\text{доб}} \cdot 0,02}{40 \cdot 10^3} = \frac{1070 \cdot 10000 \cdot 0,02}{40 \cdot 10^3} = 2,85 \text{ м}^3 / \text{добу}, \quad (5)$$

де  $БСК_{\text{повн}}=1070$  – значення повного біологічного споживання кисню для стічних вод, мг/дм<sup>3</sup>;  $Q_{\text{доб}} = 10000$  – витрата стічних вод добова, м<sup>3</sup>/добу; 0,02 – кількість піску, що затримується в піскоуловлювачах, в розрахунку на 1 людину, дм<sup>3</sup>/(люд. · добу) [147, табл. 20]; 75 – норма забруднень на 1 людину за добу, г/(добу·люд.) [147, табл. 16].

В піскоуловлювачах передбачені гідроелеватори для видалення піску з пісковлоулювачів.

Площа піскових майданчиків, необхідна для накопичення піскової пульпи становитиме:

$$2,85 \times 365 / 3 = 347 \text{ м}^2, \quad (6)$$

де 3 – гідравлічне навантаження на піскові майданчики, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·рік) [145].

При кількості піскових майданчиків – 2, площа одного становитиме 174,5 м<sup>2</sup>. Тоді, розміри одного піскового майданчика 13x13,5 м.

### Усереднювачі

Оскільки витрати стічної води нерівномірні протягом доби то необхідно проводити усереднення. Для забезпечення усереднення стічних вод від міста і молокозаводу приймаються усереднювачі з перемішуванням води за рахунок циркуляції в кількості 2 од.

Розрахункова витрата стічних вод після усереднення становитиме:

$$Q_y = \frac{\sum_{i=1}^{24} Q_{добр}}{24} = \frac{10000}{24} = 416,6 \text{ м}^3 / \text{год.} \quad (7)$$

Мінімальний об'єм води в усереднювачі буде:

$$W_{\min} = Q_y \cdot T = 416,6 \cdot 8 = 3333 \text{ м}^3, \quad (8)$$

де  $T$  – тривалість усереднення, приймається рівною тривалості зміни на підприємстві -  $T=t_u=8$  год.

Для розрахунку регулюючого об'єму усереднювача об'єм приймається за різницею максимального та середньогодинного надходження стічних вод в усереднюючий резервуар:

$$W_{рег} = 683,3 - 416,6 = 266,7 \text{ м}^3. \quad (9)$$

Тоді загальний об'єм усереднювача становитиме

$$W_y = W_{\min} + W_{рег} = 3333 + 266,7 = 3600 \text{ м}^3. \quad (10)$$

Відповідно до рекомендацій ДБН В.2.5- 75:201 [147] необхідно приймати не менше двох усереднювачів. Об'єм одного усереднювача буде становити  $1800 \text{ м}^3$ .

### Первинні відстійники

Необхідний ефект очищення стічних вод у первинних відстійниках:

$$E = \frac{C_{зр}^{поч} - C_{зр}^{кін}}{C_{зр}^{поч}} \cdot 100 = \frac{361 - 150}{361} \cdot 100 = 58,4 \%, \quad (11)$$

де  $C_{зр}^{поч}$  – концентрація завислих речовин у стічних водах, що надходять на відстійники,  $C_{зр}^{поч} = 361 \text{ мг} / \text{дм}^3$  361 мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{зр}^{кін}$  – концентрація завислих речовин, рекомендована для подачі в споруди біологічного очищення,  $C_{зр}^{кін} = 150 \text{ мг} / \text{дм}^3$  150 мг/дм<sup>3</sup> [147].

Оскільки відстоювання не забезпечить необхідно ефекту освітлення по завислим речовинам рекомендується додавання коагулянту.

Тривалість перебування води в змішувачі  $t_{зм} = 120 \text{ с}$ . Тоді, необхідний об'єм змішувача становить:

$$V_{зм} = q_{сек} \cdot t_{зм} = 0,116 \cdot 120 = 14 \text{ м}^3. \quad (12)$$

Для подальшого відстоювання стічної води рекомендується приймати вертикальні відстійники з вбудованою камерою для утворення пластівців водоворотного типу.

Водоворотна камера влаштовується в центральному стакані відстійника. Стічна вода, яка надходить від змішувача подається в верхню частину камери, через сопла (глибина занурення 0,5 м від поверхні), розміщені по центру камери у вигляді сегнерового колеса.

Тривалість перебування води в камері приймаємо 20 хв [148]. Висоту камери приймаємо 4 м. Швидкість виходу води з сопла приймаємо  $v_{ex} = 2 \text{ м/с}$ .

Продуктивність одного відстійника [147]:

$$q = 2,8 K_{set} (D^2 - d^2) (u_0 - v_{tb}) = 2,8 \cdot 0,35 \cdot (9^2 - 0,1^2) \cdot (1,8 - 0) = 143 \text{ м}^3 / \text{год}, \quad (13)$$

де  $K_{set}$  – коефіцієнт використання об'єму проточної частини відстійника, приймаємо  $K_{set} = 0,35$  [147, табл. 21]

$D$  – діаметр відстійника, приймаємо  $D = 9 \text{ м}$ ;

$d$  – діаметр впускного пристрою, приймаємо  $d = 0,1 \text{ м}$ ;

$u_0$  – гідравлічна крупність частинок, при попередній коагуляції приймається  $u_0 = 0,5 \text{ мм/с}$  (1,8 м/год);

$v_{tb}$  – турбулентна складова, що приймається в залежності від швидкості потоку у відстійнику  $v_{tb} = 0 \text{ мм/с}$  [147, табл. В.3]

Тоді, необхідна кількість відстійників становить:

$$n = \frac{416,6}{143} = 2,9. \quad (14)$$

Тривалість перебування стічної води в камері 20 хв. Враховуючи висоту камери 4 м, необхідний об'єм водоворітної камери змішування становитиме :

$$W = \frac{q_{сек} \cdot v_{вх}^2 \cdot \rho}{2G^2 \mu} = \frac{0,116 \cdot 2^2 \cdot 1000}{2 \cdot 30^2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = \frac{464}{1,25} = 371,2 м^3, \quad (15)$$

де  $q_{сек} = 0,116 м^3/с$  – витрата води;

$\mu = 1 \cdot 10^{-3} Па \cdot с$  – динамічна в'язкість води;

$\rho = 1000 кг/м^3$  – густина води;

$G = 30 с^{-1}$  – величина градієнта, при подальшому відстоювання приймається в межах  $G = 25-50 с^{-1}$  [148];

$v_{вх} = 2 м/с$  – швидкість виходу води з сопла [148].

Оскільки, відповідно до розрахунку необхідно встановити 3 відстійники, об'єм камери в 1 відстійнику становитиме:

$$W_1 = \frac{W}{4} = \frac{371,12}{4} = 92,78 м^3. \quad (16)$$

Тоді діаметр камери становитиме:

$$d_k = 2 \cdot \sqrt{\frac{W_1}{\pi \cdot h_k}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{92,78}{3,14 \cdot 4}} = 6,3 м. \quad (17)$$

Необхідна площа перерізу впускних сопл становить:

$$S_{вх} = \frac{q_{сек}}{v_{вх}} = \frac{0,116}{2} = 0,058 м^2. \quad (18)$$

Тоді, сумарний діаметр впускних каналів сопл, при швидкості впуску води  $v_{вх} = 2 м/с$  становить:

$$d_c = \sqrt{\frac{4 \cdot q_{сек}}{n \cdot \pi \cdot v_{вх} \cdot n_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,116}{3 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 2}} = 0,11 м, \quad (19)$$

де  $n_c = 2$ , кількість впускних сопл у відстійнику.

Висота щілини  $h_{щ}$  між нижнім краєм камери коагуляції і поверхнею відбивного щита розраховується за формулою:

$$h_{\text{ш}} = \frac{q_{\text{сек}}}{n \cdot \pi \cdot d_k \cdot v_{\text{ш}}} = \frac{0,116}{3 \cdot 3,14 \cdot 6,3 \cdot 0,01} = 0,19 \text{ м}, \quad (20)$$

де  $v_{\text{ш}}$  – швидкість води на виході з камери  $v_{\text{ш}} = 0,02$  м/с [145, п. 12.12.7]. Висота шару між низом камери коагуляції і поверхнею осаду – 0,6 м [147]. Приймаємо кут нахилу стінок дна відстійника  $60^\circ$ .

Кількість осаду, що затримується в первинних відстійниках становитиме [147]:

$$Q_{\text{ос}} = \frac{Q_{\text{доб}} \cdot (C_{\text{зр}}^{\text{поч}} - C_{\text{зр}}^{\text{кін}})}{(100 - W_{\text{ос}}) \cdot \rho_{\text{ос}}} = \frac{10000 \cdot (361 - 150)}{(100 - 96) \cdot 1 \cdot 10^4} = 53 \text{ м}^3 / \text{доба}, \quad (21)$$

де  $C_{\text{зр}}^{\text{поч}}$  – початкова концентрація завислих речовин у стічних водах, що надходять на відстійники,  $C_{\text{зр}}^{\text{поч}} = 361 \text{ мг} / \text{дм}^3, (г / \text{м}^3) 361$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{зр}}^{\text{кін}}$  – концентрація завислих речовин, рекомендована для подачі в споруди біологічного очищення,  $C_{\text{зр}}^{\text{кін}} = 150 \text{ мг} / \text{дм}^3, (г / \text{м}^3)$ ;  $Q_{\text{доб}}$  – витрата стічних вод, м<sup>3</sup>/добу;  $W_{\text{ос}}$  – вологість сирого осаду,  $W_{\text{ос}} = 96\%$ ;  $\rho$  – густина сирого осаду,  $\rho = 1 \text{ г} / \text{см}^3$ ;  $10^4$  – коефіцієнт для перерахунку одиниць вимірювання.

Рекомендується прийняти типові вертикальні відстійники діаметр – 9,0 м, висота циліндричної частини – 4,2 м, висота конічної частини – 5,1 м, загальна висота – 9,3 м. Кількість 3 од.

### **Фотобіоелектрохімічний паливний елемент**

Біореактор для фотобіоелектрохімічного отримання водню влаштовується як прямокутна залізобетонна споруда, яка може бути розділена протообмінною мембраною на анодне і катодне відділення. Біоанооди і катоди, розташовані у відповідних відділеннях, послідовно з'єднані з кремнієвим фотоелементом. ФБЕПЕ функціонує в анаеробному режимі. Споруди для фотобіоелектрохімічного паливного елемента не є типовими, тому можуть бути виконані за оригінальними проектами або за типовими проектами традиційних очисних споруд (наприклад аеротенків). При реконструкції ФБЕПЕ можуть влаштовуватися в резервуарах аеротенків.

Біоаноди виготовлені з вуглецевого волокна скріпленого за допомогою мідного дроту (який виконує функцію струмовідводу) по типу йоржа. Електрохімічно-активні мікроорганізми знаходяться в біореакторі у вигляді біоплівки на поверхні вуглецевих волокон анодів.

Католи виготовляють у вигляді прямокутних електродів з сітки з неіржавіючої сталі. Співвідношення геометричної площі катода до площі поверхні матеріалу анода становить 1:10. При монтажі катода сітчасті пластини розміщують у вигляді вигнутої навколо анода поверхні, на відстані  $40 \div 60$  мм (Рис.Д.1).

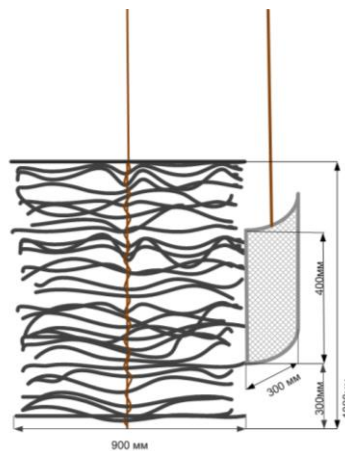


Рисунок Д.1. – Схематичне зображення взаєморозміщення анода і катода

Через зовнішнє електричне коло, до якого підключений фотоелемент електрони переходять до катодів ФБЕС. Екзоелектрогенні мікроорганізми, які входять до складу біоплівки, сформованої на біоаноді, метаболізують органічні речовини забруднень зі стічної води з утворенням іонів Гідрогену, що виділяються через зовнішню мембрану клітин назовні і електронів, які через електронтранспортний ланцюг і переносники зовнішньої мембрани переносяться на анод.

З біоанода, через зовнішнє електричне коло, електрони надходять до катода, де при забезпеченні фотоелементом достатнього значення електрохімічного потенціалу, рекомбінують з іонами гідрогену, утворюючи молекулу водню.

### Розрахунок параметрів анодів

При утилізації органічних сполук при зміні ХСК на 100 мг  $O_2/дм^3$  відбувається генерування заряду в системі величиною  $i=0,8$  Кл. Коефіцієнт корисної дії таких установок становить  $\eta=0,7\div 0,8$  [15].

Тому заряд, що генеруватиметься за добу в електричному колі становить:

$$q = \frac{\Delta XCK_{заг.дод} \cdot i}{100 \cdot \eta} = \frac{250000 \cdot 0,8}{100 \cdot 0,7} = 2857, Кл, \quad (22)$$

Що відповідає силі струму близько 0,033 А.

Середня густина заряду в ФБПЕ становить  $j=10$  Кл/м<sup>2</sup>, тому необхідна площа анода становить:

$$S_{анода} = \frac{I}{j} = \frac{2857}{10} = 285,7 м^2. \quad (23)$$

Враховуючи стандартну ширину вуглецевої стрічки ZOLTEK PX35 50К  $b_{анода}=0,036$ м, довжина ниток йоржів анода становить:

$$l_{анода} = \frac{S_{анода}}{b_{анода}} = \frac{285,7}{0,036} = 7936 м. \quad (24)$$

При густині матеріалу стрічки  $\rho=3,7$  г/м загальна маса вуглецевої стрічки буде становити:

$$m = \rho \cdot l_{анода} = 0,0037 \cdot 7936 = 29,4, кг. \quad (25)$$

Об'єм анода з урахуванням насипної маси  $\rho_v=181$  кг/м<sup>3</sup> становить:

$$V_{анода} = \frac{m}{\rho_v} = \frac{29,4}{181} = 0,16, м^3. \quad (26)$$

Виходячи з конструктивних особливостей біоерактора та анодів приймаємо кількість анодів 240 шт. Довжина вуглецевого волокна на 1 анод – 33 м. Площа вуглецевого волокна на 1 анод – 1,88 м<sup>2</sup>. Висота анода – 1000 мм. Ширина (довжина окремих волокон йоржа) – 900 мм.

### Розрахунок параметрів катодів

Для виготовлення катодів використовується сітка з неіржавіючої сталі з комітками 2,5×2,5 мм, товщина дроту 0,5 мм.

Приймаємо співвідношення площі анода до площі катода 3:1.

Тоді загальна площа катодів становить:

$$S_{катода} = \frac{l_{анода}}{10} = \frac{285,7}{10} = 28,57 м^2. \quad (27)$$

Враховуючи, що кількість катодів відповідає кількості анодів і дорівнює 240 шт. для зручності розрахунків та монтажу катодів приймаємо загальну площу катодів 28 м<sup>2</sup>. Площа одного катода становить 0,12 м<sup>2</sup> з геометричними розмірами 0,4×0,3 м.

Для розрахунку об'єму катода, приймаємо матеріал катода як пластину з товщиною, яка дорівнює діаметру дроту – 0,5 мм. Об'єм катода дорівнює:

$$V_{катода} = S_{катода} \cdot d = 28 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} = 0,014, м^3. \quad (28)$$

### **Біореактор для фотобіоелектрохімічного паливного елемента**

Об'єм анодної камери ФБЕПЕ, з урахуванням часу перебування стічної води в реакторі  $\tau=3$  год та об'єму анода, становить:

$$V_{ан.кам.} = \tau \cdot Q_y + V_{анода} + V_{катода} = 3 \cdot 416,6 + 0,16 + 0,014 = 1250, м^3. \quad (29)$$

Для забезпечення розрахованого об'єму спроектовано споруду з наступними параметрами Креслення ФБЕПЕ представлено на ст.195:

Глибина загальна – 2500 мм;

Глибина робоча – 1250 мм;

Довжина – 20 000 мм;

Ширина – 10 000мм;

Кількість коридорів – 2;

Кількість секцій – 3.

Довжина шляху, який проходить стічна вода по споруді 120 м.

Час перебування стічної води в ФБЕПЕ приймаємо 3 год.

### **Розрахунок газгольдера**

Відповідно до отриманих експериментальних результатів (п.4.3) приймаємо, що за добу значення ХСК знижується на 500÷100 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Для розрахунку приймаємо значення добового зниження ХСК 200 мгО<sub>2</sub>/(дм<sup>3</sup>·доба).

Тоді значення зниження ХСК за годину становить  $\Delta ХСК_{год}=8,33$  мгО<sub>2</sub>/(дм<sup>3</sup>·год).

Значення виходу водню по відношенню до спожитих органічних речовин приймаємо також відповідно до експериментальних результатів:  $Y=0,009$   $гН_2/гХСК$ .

Концентрація органічних забруднюючих речовин на виході із ФБЕПЕ буде становити:

$$XСК = XСК_{поч} - \Delta XСК_{год} \cdot t = 1920 - 8,33 \cdot 3 = 1895, мг / дм^3. \quad (30)$$

де  $XСК_{поч}=1920$  – початкове значення ХСК стічної води,  $мг/дм^3$ ;  $\Delta XСК_{год}=8,33$  – кількість органічних речовин, яка видаляється в ФБЕПЕ в одиницях ХСК,  $мгО_2/(дм^3 \cdot год)$ .

Для визначення кількості водню, яка виділяється в ФБЕПЕ розраховуємо кількість органічних речовин по ХСК, яка буде вилучена в ФБЕПЕ за добу:

$$\Delta XСК_{заг,доб} = \Delta XСК_{год} \cdot t \cdot V_{с.в.} = 8,33 \cdot 3 \cdot 10000 = 250000, мгО_2/доба. \quad (31)$$

Тоді маса водню, яка виділиться в ФБЕПЕ за добу, становить:

$$m_{H_2} = \Delta XСК_{заг,доб} \cdot Y = 250000 \cdot 0,009 = 2250, г / доба. \quad (32)$$

Маса водню, одержаного за рік, становитиме:

$$m_{H_2,річ.} = m_{H_2} \cdot 365 = 2250 \cdot 365 \cdot 10^{-3} = 821,25, кг / рік. \quad (33)$$

Добовий та річний об'єм водню відповідно:

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2} \cdot V_m}{M_{H_2}} = \frac{2250 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{2} = 25,2, м^3 / доба, \quad (34)$$

$$V_{H_2,річ} = V_{H_2} \cdot 365 = 25,2 \cdot 365 = 9198, м^3 / рік. \quad (35)$$

Через систему газовідведення водень надходить до газгольдера, де накопичується. Для зберігання водню обрано 2 газгольдери, об'ємом  $25 м^3$ . З газгольдера водень може перекачуватися в балони для реалізації або використовуватися для потреб підприємства.

### **Розрахунок потужності фотоелемента фотобіоелектрохімічної системи**

Кут нахилу панелі фотоелемента розраховується як:

$$\alpha = a + 15 = 50 + 15 = 65^\circ, \quad (35)$$

де  $a$  – географічна широта місцевості розташування споруд,  $50^\circ$ .

Енергія яка необхідна для забезпечення функціонування ФБЕПЕ протягом місяця становить:

$$E_{fe} = U \cdot I \cdot t = 0,7 \cdot 0,35 \cdot 744 = 182,28, \text{кВт год}, \quad (37)$$

де  $U=0,7$  – необхідна напруга фотоелемента, В;  $I=0,35$  – сила струму, яку потрібно забезпечити в системі, А;  $t$  – тривалість періоду для якого розраховується енерговитрата, 744 год.

Тоді необхідна номінальна потужність фотоелемента становить:

$$P_n = P_{in} \cdot E_{fe} / E_{in} = 1 \cdot 182,28 / 45 = 4,05, \text{кВт}, \quad (38)$$

де  $P_n$  – номінальне значення потужності фотоелемента;  $E_{fe}$  – отримана за допомогою фотоелемента енергія;  $E_{in}$  – місячна інсоляція квадратного метра земної поверхні для грудня –  $26,7 \text{ кВт год/м}^2$  [149];  $P_{in} = 1$  – інсоляція при якій вимірюється номінальна потужність фотоелементів, кВт.

Приймаємо стандартний фотоелектрохімічний модуль з номінальною потужністю 4,7 кВт. Апаратурна схема отримання водню за використання стічної води молокозаводу представлена на рисунку Д2 (А), Д2(Б.)

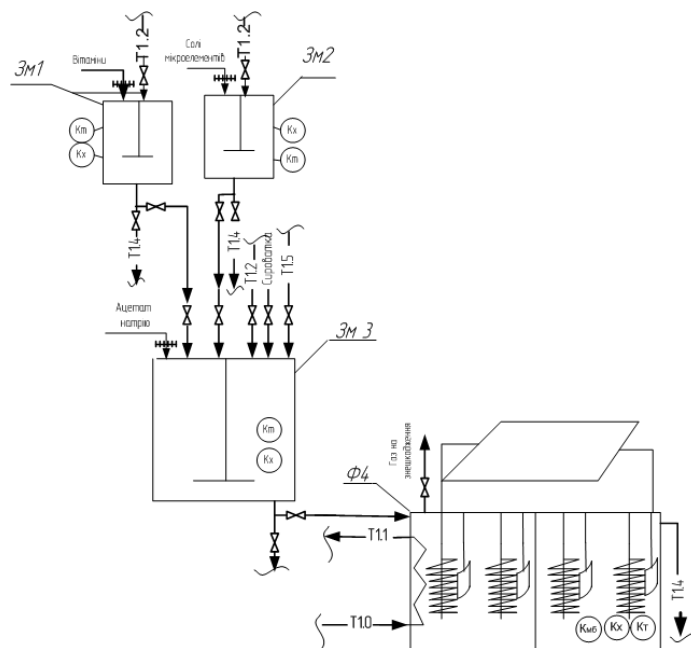


Рисунок Д.2(А) – Апаратурна схема отримання водню за використання стічної води молокозаводу (стадії допоміжних робіт)

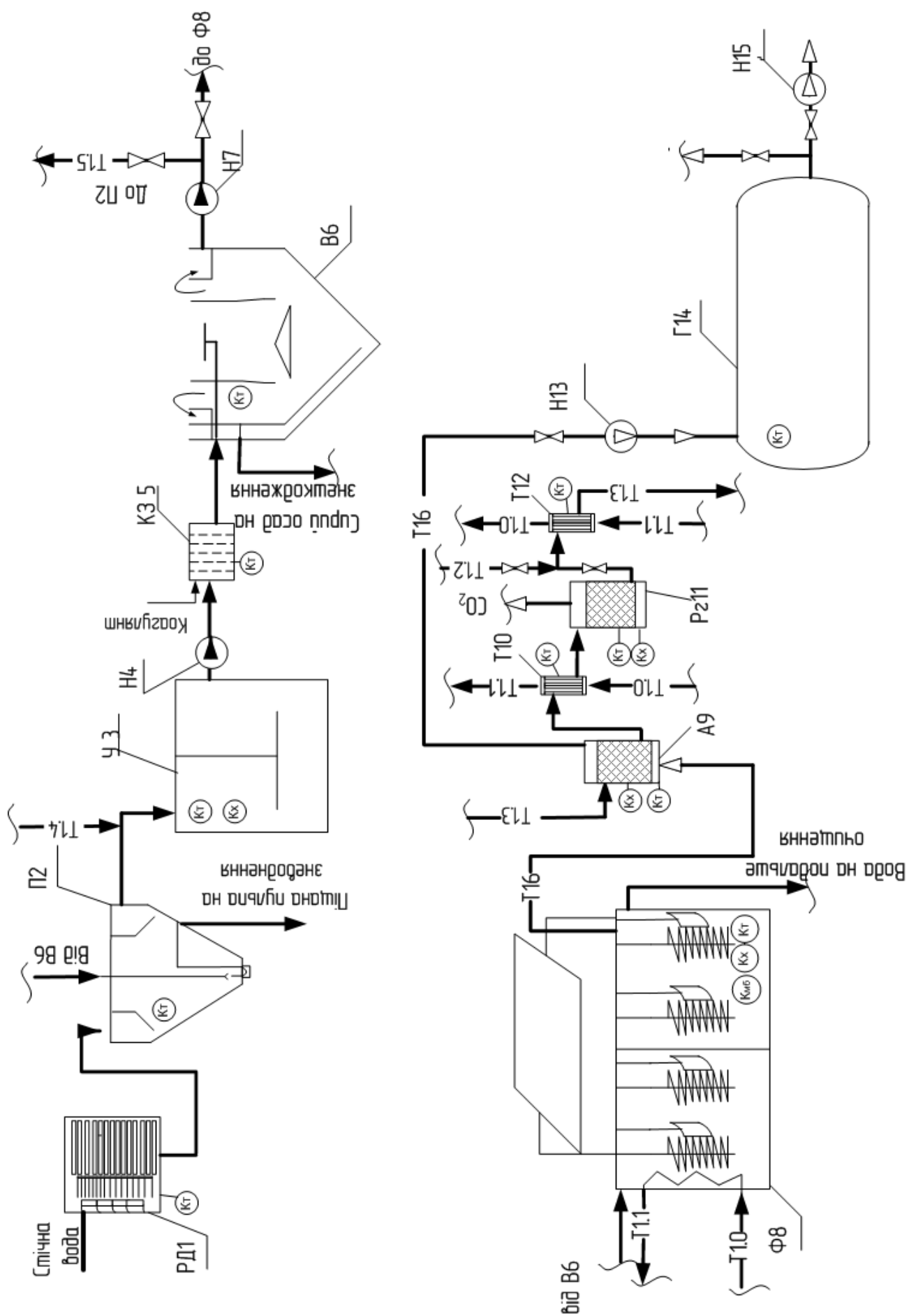


Рисунок Д.2(Б) – Апаратурна схема отримання водню за використання стічної води молокозаводу

Таблиця ДЗ – Основне обладнання представлене на апаратурній схемі

Позиція	Найменування	Кількість	Примітки
Стадії допоміжних робіт			
Зм1, Зм2, Зм	Змішувачі для компонентів поживного середовища	3	
Ф1	Фотобіоелектрохімічний паливний елемент		для формування біоплівки
Стадії основного технологічного процесу			
РД1	Решітка-дробарка	2	
П2	Піскоуловлювач,	2	$p= 4200-7000$ $m^3/доба$
У3	Усреднювач	1	$V= 3600m^3$
Н4,Н7	Насоси	2	
КЗ 5	Камера змішування з коагулянтном	1	
В6	Відстійник первинний, тип вертикальний	3	
Ф8	Фотобіоелектрохімічний паливний елемент, Кількість секцій -3. Кількість коридорів в 1 секції – 2.	1	$V=1250m^3$ .
А9	Абсорбер	1	
Т10, Т12	Теплообмінники		
Рг11	Регенератор абсорбента	1	
Г14	Газгольдер високого тиску	2	$V= 25m^3$
Н13, Н15	Компресори	2	

Таблиця Д.4 – Таблиця трубопроводів

Т1.0		Вода гаряча
Т1.1		Вода холодна
Т1.2		Вода очищена
Т1.3		Вода очищена охолоджена
Т1.4		Відпрацьовані розчини на мех.очищ.
Т1.5		Освітлена стічна вода
Т16		Водень



## **Додаток Е**

### **Акти впровадження результатів дисертаційної роботи**



## АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження Зубченко Людмили Сергіївни  
в проєкті будівництва та реконструкції  
каналізаційних очисних споруд м. Дубно Рівненської області

Каналізаційні очисні споруди м Дубно Рівненської області, згідно проєкту, мають продуктивність 10000 м<sup>3</sup>/добу.

Надходження у міську каналізаційну мережу виробничих стічних вод молокозаводу призводить того, що відведення стічних вод характеризується нерівномірністю та коливаннями концентрацій забруднюючих речовин. Вміст біогенних сполук в стічних водах, що надходять на очищення, становив такі середні значення концентрації азоту амонійного – 28 мг/дм<sup>3</sup>; фосфатів - 27 мг/дм<sup>3</sup>, ХСК – 1920 мг/дм<sup>3</sup>.

Технологія включає механічне очищення стічних вод, анаеробне очищення в фотобіоелектрохімічній системі, біологічне очищення в анаеробно-аеробних біореакторах, доочищення та знезараження перед відведенням очищених стічних вод у річку.

Використання фотобіоелектрохімічної, системи після механічного очищення, дозволяє не лише зменшити концентрацію органічних речовин у стічній воді, а й отримати водень шляхом біоелектрохімічної конверсії органічних забруднень стічної води екзоелектрогенними мікроорганізмами. Додаткова напруга, необхідна для відновлення водню на катоді біоелектрохімічної системи (~0,7 В), забезпечується за рахунок функціонування кремнієвого фотоелемента.

Фотобіоелектрохімічна система (ФБЕС) – це гібридний електрохімічний елемент, що має чотири електроди чотирьох типів: два з яких є електродами фотоелемента, два інші – біопаливного елемента Біоанод біопаливного елемента з'єднують з анодом фотоелемента. Фотокатод з'єднують з катодом біопаливного елемента.

Біоанооди ФБЕС – електроди типу йоржа виготовлені з вуглецевого волокна закріпленого на мідному струмовідводі, на яких у вигляді біоплівки іммобілізовані мікроорганізми, що мають здатність до екзоелектрогенезу (специфічний тип анаеробного дихання при якому електрони, отримані при метаболізмі органічних речовин виділяються клітиною назовні і передаються на зовнішньоклітинні акцептори електронів (зокрема анод), а іони гідрогену через мембрану виходять у зовнішнє середовище). Через зовнішнє електричне коло до якого поєднаний також фотоелемент електрони переходять до катодів ФБЕС виготовлених з сталі.

При достатньому значенні електрохімічного потенціалу на катоді, електрони, які надійшли через зовнішнє електричне коло від анода і іони гідрогену рекомбінують утворюючи молекулу водню.

Водень, в фотобіоелектрохімічній системі, виділяється в катодній камері і має високий ступінь чистоти (вміст водню до 98 %), тому не потребує додаткових витрат на очищення.

Після фотобіоелектрохімічної системи стічна вода подається на подальше біологічне очищення в аноксидний біореактор, в якому відбувається деструкція органічних речовин гетеротрофними мікроорганізмами та денітрифікація. Після аноксидного біореактора стічна вода поступає в аеробний біореактор, де відбувається окиснення органічних сполук, що залишились після попередньої аноксидної обробки. Ступені аноксидний біореактор-аеробний повторюються для забезпечення високого ефекту очищення стічних вод від сполук фосфору. На другому ступені в аеробному біореакторі відбувається нітрифікація та ефективно вилучення мікроорганізмами активного мулу фосфатів із стічної води.

Перевагами розробленої технології очищення стічних вод є:

- отримання високоенергетичного продукту – водню, який можна використовувати для часткового забезпечення енергетичних потреб підприємства або продавати, що знизить собівартість очищення стічної води;

- зменшення експлуатаційних витрат в порівнянні з традиційними методами очищення стічних вод в аеротенках за рахунок зменшення аераційних зон;

- зменшення витрат на утилізацію осадів, що пов'язано з низькою швидкістю росту анаеробних мікроорганізмів, які розвиваються в зонах з аеробними та аноксидними умовами.

Запропонована технологія дозволяє досягти високих ефектів очищення стічних вод: за концентрацією завислих речовин, ХСК, БСК<sub>5</sub>, азотом амонійним, фосфатами, та забезпечити якість очищеної стічної води відповідно санітарним нормам скиду у природну водойму. Використання фотобіоелектрохімічної системи, як складової технологічної схеми очищення стічних вод дозволяє досягнути необхідної ефективності очищення стічної води та отримати високоенергетичний енергоносіє – водень.

Головний інженер проекту ПП "Екотехсервіс"

Ю.В. Шевчук

Завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики  
НТУУ «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського», професор, д.х.н

Є.В. Кузьмінський

Професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики  
НТУУ «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського», професор, д.т.н.

Л.А. Саблій

Асистент кафедри екобіотехнології та біоенергетики  
НТУУ «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського»

Л.С. Зубченко

**ЗАТВЕРДЖУЮ****Акт**

впровадження результатів дисертаційного дослідження аспіранта Зубченко Людмили Сергіївни на тему: «Біотехнологічне отримання водню в біопаливних елементах з фотоелектрохімічним катодом»

Комісія у складі:

**Голова комісії** – завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики КПІ ім. Ігоря Сікорського, д.х.н., проф. Кузьмінський Є. В.

**Члени комісії** – проф.. д.т.н., проф.. Саблій Л.А.  
проф., д.т.н., доц.. Голуб Н.Б.  
доц. к.т.н. Щурська К.О.

цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження Зубченко Людмили Сергіївни на тему: «Біотехнологічне отримання водню в біопаливних елементах з фотоелектрохімічним катодом» використані співробітниками кафедри екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології і біотехніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» при підготовці і викладанні дисциплін «Біоенергетика», «Біоелектрохімічні основи біоенергетики», «Біологічні та хімічні сенсорні системи», при розробці лабораторних та практичних занять для підготовки студентів за спеціальністю «Екологічна біотехнологія та біоенергетика».

В навчальний процес було впроваджено:

- огляд та загальна характеристика фотобіоелектрохімічних систем, визначення їх місця серед інших біотехнологічних методів отримання водню, як приладів, що базуються на одночасному використанні енергії отриманої за допомогою мікроорганізмів та сонячної енергії;

- електрохімічна схема функціонування фотобіоелектрохімічних систем; принцип вибору напівпровідникових матеріалів для системи, в залежності від характеристики та біоелектрохімічних особливостей біологічного агента;

- технологічні особливості отримання водню та електричної енергії в фотобіоелектрохімічних системах;

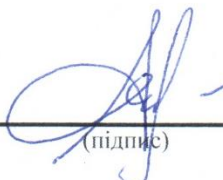
- особливості вибору конструктивних матеріалів та технологічних режимів функціонування фотобіоелектрохімічної системи;

- результати досліджень формування біоплівки екзоелектрогенних мікроорганізмів з високою екзоелектрогенною активністю та специфічною трофічною здатністю.

Впровадження отриманих за дисертаційною роботою Зубченко Л.С. результатів дослідження в навчальний процес підвищує якість підготовки студентів за напрямом спеціальністю «Екологічна біотехнологія та біоенергетика», так як відображає стан та перспективи розвитку наукових досліджень в галузі біоелектрохімічних систем в Україні і світі.

### Голова комісії

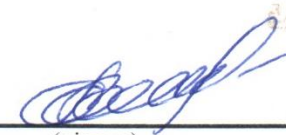
Д.Х.Н., проф.  
(науковий ступінь, вчене звання)

  
(підпис)

Є. В. Кузьмінський  
(ініціали, прізвище)

### Члени комісії

Д.Т.Н., проф.  
(науковий ступінь, вчене звання)

  
(підпис)


Л. А. Саблій  
(ініціали, прізвище)

Д.Т.Н., доц.  
(науковий ступінь, вчене звання)

  
(підпис)

Н. Б. Голуб  
(ініціали, прізвище)

К.Т.Н.  
(науковий ступінь, вчене звання)

  
(підпис)

К. О. Щурська  
(ініціали, прізвище)

«29» 06 2017р.

## Додаток Є

## Список публікацій здобувача 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. (Входить до міжнародних науко-метричних баз даних РІНЦ та Index Copernicus *(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. (Входить до міжнародних науко-метричних баз даних ОАІ, WorldCat, General Impact Factor, та ін.) *(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 XXI 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 XXI 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 «ЛИОМОНОСОВ-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. требования: ПК с процессором 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 // 2<sup>nd</sup> 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.