

Magda DUDEK, Marcin DĘBOWSKI, Anna GRALA, Marcin ZIELIŃSKI,  
Magdalena ROKICKA, Karolina KUPCZYK\*

## **PRODUKCJA WODORU W PROCESACH BIOLOGICZNYCH PROWADZONYCH PRZEZ GLONY**

Zainteresowanie wodorem jako wtórnym nośnikiem energii spowodowało w ostatnich latach rozwój technologii zajmujących się produkcją tego gazu. Energetyka wodorowa rozwija się obecnie w dwóch kierunkach. Większość światowej produkcji wodoru powstaje w procesach termochemicznych, które mają negatywny wpływ na środowisko a dodatkowo są energochłonne i kosztowne. Alternatywę stanowią systemy biologicznej produkcji wodoru, prowadzone głównie przez bakterie i glony. Szeroki aspekt wykorzystania glonów jako substratów do produkcji energii sprawił że obecnie są one obiektem wielu badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie. Znalazły one swoje miejsce również w energetyce wodorowej jako bezpieczny surowiec do produkcji tego gazu. Zaprezentowany artykuł prezentuje doniesienia naukowe oraz wyniki badań prowadzonych nad produkcją wodoru przez mikroglony. Przybliży nam również metody pozyskiwania wodoru oraz trudności związane z rozwojem sektora energetyki wodorowej.

### **1. TECHNOLOGIE POZYSKIWANIA WODORU**

Większość zapotrzebowania energetycznego naszego kraju jak i większości świata stanowią konwencjonalne źródła energii. Powszechnie stosowane surowce energetyczne przyczyniają się do degradacji środowiska naturalnego, powodują emisje zanieczyszczeń gazowych, są nieodnawialne a ich zasoby ograniczone. W związku z czym poszukuje się efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych odnawialnych źródeł energii, które zapewniłyby państwom niezależność oraz bezpieczeństwo energetyczne. Do najpopularniejszych dotychczas odnawialnych źródeł zaliczono energię wiatru, wody, słońca, biomasę, energię geotermalną oraz biogaz będący produktem fermentacji materii organicznej.

---

\* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117, 10-719 Olsztyn

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzi energetyka wodorowa i możliwość wykorzystania wodoru jako bezpośredniego nośnika energii. Wodór charakteryzuje się najwyższą spośród paliw energią właściwą 33 Wh/g i wartością opałową na poziomie 120 MJ/kg co przemawia na korzyść zastosowania tego gazu jako paliwa [37]. Obecnie wodór jest wykorzystywany głównie jako składnik paliw rakietowych, w ogniwach paliwowych, w przemyśle chemicznym do syntezy metanolu i amoniaku. Wraz z rozwojem technologii produkcji wodoru poszerza się również wachlarz możliwości zastosowania go w przemyśle oraz energetyce.

Obecnie wodór jest produkowany i otrzymywany z takich surowców jak gaz ziemny, płynne paliwa węglowodorowe oraz węgiel. Tylko niewielki procent jest pozyskiwany z elektrolizy wody czy procesów biologicznych. W procesach przemysłowych gdzie wodór wykorzystuje się najczęściej większa część jego produkcji powstaje w procesach termochemicznych. Do najpowszechniejszych zalicza się reforming parowy SR (Steam reforming), proces częściowego utleniania PO (partial oxidation), reforming autotermiczny ATR (auto-thermal reforming) oraz gazyfikację węgla. Są to metody nieprzyjazne dla środowiska, powodujące powstawanie CO<sub>2</sub>, dodatkowo energochłonne i kosztowne. Zarówno reforming parowy jak i proces częściowego utleniania są to technologie wysokotemperaturowe pozwalające na konwersję zarówno ciekłych jak i gazowych węglowodorów do wodoru i pozostałych produktów ubocznych całego procesu (CO<sub>2</sub>, CO) [4, 2]. Substraty mogą stanowić oprócz gazu ziemnego i węgla także etanol, metanol, metan, butanol czy biodiesel [17, 34, 22, 1, 26]. Reforming autotermiczny łączy w sobie oba wspomniane wyżej procesy nie wymaga on jednak dostarczenia zewnętrznego źródła ciepła z uwagi na ciepło wewnętrzne wytwarzane podczas procesu. Surowiec w technologii ATR mogą stanowić benzyna i olej napędowy ale także etanol i metan. Coraz częściej preferuje się wykorzystanie etanolu i metanu w procesach termochemicznych ze względu na możliwość wyprodukowania ich z odnawialnych źródeł np. z biomasy w procesach fermentacji [24, 20, 44].

Wodór można produkować również z biomasy poprzez jej gazyfikację, pirolizę czy też nadkrytyczne przekształcenie substratu. W wyniku gazyfikacji biomasy produktem jest tutaj gaz syntezowy składający się głównie z H<sub>2</sub>; CO; CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> oraz różnego rodzaju zanieczyszczeń (smoły, cząstki węgla, popioły) związanych z warunkami technologicznymi prowadzonego procesu. Biomasa wykorzystywana w technologiach produkcji wodoru mogą stanowić zarówno rośliny lądowe jak i wodne w tym także glony charakteryzujące się szybkim przyrostem biomasy jak również odpady pochodzące z sektora rolno-spożywczego, leśnego, roślinność pochodząca z czyszczenia rowów melioracyjnych, czy odpady powstałe przy utrzymywaniu zieleni miejskiej [43, 40, 48, 19, 47, 12].

Jedną z bardziej znanych metod produkcji wodoru jest hydroliza wody. Proces ten jest dość dobrze poznany i pozwala na wyprodukowanie gazu w najczystszej jego formie. Minusem jest tu jednak niska wydajność. Elektroliza polega na rozbiciu czą-

steczki wody na dwa gazy: tlen i wodór poprzez przepuszczenie przez wodę oraz znajdujący się w niej przewodzący elektrolit prądu elektrycznego [39, 27].

Na znaczeniu coraz bardziej zyskują technologie oparte na procesach biologicznej produkcji wodoru do których możemy zaliczyć fermentacje prowadzoną przez bakterie heterotroficzne, które uwalniają wodór poprzez rozkład substancji organicznych oraz fotofermentację, podczas której przy udziale energii świetlnej bakterie purpurowe wytwarzają wodór w warunkach beztlenowych.

Glony są wykorzystywane do pozyskiwania energii odnawialnej pod różnym kątem. Najczęściej jako biomasa kierowana do spalania lub współspalania z węglem lub inną materią organiczną [45]. Najbardziej rozpowszechnioną i jednocześnie perspektywiczną metodą konwersji biomasy glonów do nośników energii jest proces fermentacji metanowej. Pozwala on na wytworzenie gazu o zawartości metanu na poziomie ok. 60% [21]. Algi mogą również stanowić substrat do produkcji biodiesla dzięki możliwości kumulowania lipidów w komórkach [36]. Ich zawartość może dochodzić nawet do 50% suchej masy. Stymulowanie produkcji lipidów przez glony wymaga jednak kontrolowania wielu parametrów procesu i w głównej mierze jest zależne od ilości związków azotu, natężenia światła czy ilości dostarczanego CO<sub>2</sub> [5, 13, 23].

## 2. ZASTOSOWANIE GLONÓW W PROCESACH WYTWARZANIA WODORU

Szeroki aspekt wykorzystania glonów jako substratów do produkcji energii sprawił że obecnie są one obiektem wielu badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie. Znalazły one swoje miejsce również w energetyce wodorowej, która w perspektywie deficytu konwencjonalnych źródeł energii oraz postępującej degradacji środowiska staje się realną alternatywą. Nadal poszukuje się jednak ekonomicznie uzasadnionych technologii produkcji wodoru, które zapewniłyby stabilną dostawę gazu oraz nie stanowiłyby zagrożenia dla środowiska.

### 2.1. PROCES POŚREDNIEJ BIOFOTOLIZY

Proces pośredniej biofotolizy natomiast prowadzony jest głównie przez wielokomórkowe sinice, które w wyniku fotosyntezy redukują dwutlenek węgla do węglowodanów a te z kolei ulegają rozkładowi częściowo na drodze fermentacji a częściowo pod wpływem światła przy udziale fotosystemu I. W procesie pośredniej biofotolizy istotną rolę odgrywa dwutlenek węgla, który jest nośnikiem elektronów i protonów powstałym podczas rozpadu cząsteczki wody oraz enzymy, dwie hydrogenazy NiFe oraz nitrogenaza, która katalizuje reakcję redukcji azotu atmosferycznego do amoniaku z jednoczesną redukcją protonu i uwolnieniem wodoru [15, 16, 14].

Troshina et al. W badaniach do produkcji wodoru wykorzystywał jednokomórkowe sinice *Gloeocapsa alpicola* Calu 743 hodowane w warunkach ograniczenia dostępu do azotanów. Zaobserwowano intensywną produkcję wodoru w ciemnych warunkach beztlenowych (bez dostępu źródła światła), która była efektem fermentacji glikogenu zgromadzonego przez mikroorganizmy w czasie fotoautotroficznego wzrostu [42].

Podobne badania przeprowadzili także Aoyama K et al. który również w ciemnych warunkach beztlenowych przy głodzie azotu prowadził produkcję wodoru wykorzystując do tego celu nitkowate cyjanobakterie *Spirulina platensis* NIES-46. Oprócz wodoru produktami w procesie były etanol i niskocząsteczkowe kwasy organiczne [3].

Khetkorn W. et al. wykazali wysoki potencjał produkcji wodoru na poziomie  $32\mu\text{mol/mg Chl}a \cdot \text{h}$  przez cyjanobakterię *Anabaena siamensis* TISTR8012. Jako źródło cukrów wykorzystano biomasę niełuskanego ryżu pochodzącego z Tajlandii [25].

Sinice stanowią bardzo obiecujące organizmy do produkcji wodoru. Dzięki coraz bardziej zaawansowanym technologiom oraz tworzeniu mutantów genetycznych sinice mogą stanowić potencjalne źródło wydajnej produkcji wodoru. Na ich korzyść przemawia również fakt, że są to organizmy, które nie mają wysokich wymagań jeżeli chodzi o warunki środowiskowe i dostarczenie odpowiednich składników pokarmowych.

## 2.2. PROCES BEZPOŚREDNIEJ BIOFOTOLIZY

Produkcja wodoru w procesach biologicznych prowadzonych przez glony oparta jest na bezpośredniej biofotolizie polegającej na fotosyntetycznej produkcji wodoru z wody w której wykorzystuje się energię świetlną do rozbitcia cząsteczki wody na wodór i tlen. W przypadku glonów wydaje się to być idealnym rozwiązaniem ze względu na fakt iż glony to najskuteczniejsze systemy do gromadzenia energii słonecznej.

Organizmy stosowane w tym procesie to głównie jednokomórkowe mikroglony posiadające niezbędne metaboliczne i enzymatyczne uwarunkowania do produkcji wodoru. Możliwości produkcji biowodoru poszerzają się również wraz ze zwiększającą się liczbą mikroglonów wykorzystywanych w tych technologiach. Do organizmów najczęściej stosowanych w technologiach produkcji  $\text{H}_2$  zalicza się głównie *Chlamydomonas reinhardtii* powszechnie występujący w glebie i wodach słonych, *Platymonas subcordiformis* oraz glony z gatunku *Chlorella*. Tworzy się również organizmy modyfikowane genetycznie tak by ukierunkować ich metabolizm na jak najwydajniejszą produkcję gazu.

Do najszerzej opisywanego w literaturze gatunku glonów będącego substratem w produkcji wodoru jest *Chlamydomonas reinhardtii*. Badania donoszą że wydajność

produkcji  $H_2$  przez ten organizm sięga 90-110 ml przy średniej produkcji wodoru na poziomie 2,0-2,8 ml/l·h [28].

Skjanes i In. [38] badali możliwość produkcji wodoru z 21 gatunków zielonych alg wyizolowanych w środowisku beztlenowym. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla: *Chlamydomonas reinhardtii* (80-140 ml), *Chlamydomonas noctigama* (30-80 ml), *Chlamydomonas euryale*, *Chlamydomonas vectensis*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Oocystis*, *Desmodesmus subspicatus* i *Pseudokirchneriella subcapitata*.

Ji et al. opisali produkcję wodoru przez *Platymonas subcordiformis* w specjalnym fotobioreaktorze wyposażonym w spektrometr mas umożliwiający analizę składu powstającego gazu. Kultura hodowana była w temp. 25 °C, przy pH 7,5 i natężeniu światła 100-250  $\mu\text{mol}/\text{foton}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ . Reaktor miał pojemność 1,5 l, zbudowany był ze stali nierdzewnej oraz powierzchni przezroczystej umożliwiającej dopływ światła do kultury glonów. Dodatkowo fotobioreaktor wyposażony był w mieszkadło śmigłowe oraz czujniki temperatur, pH i tlenu. Po namnożeniu komórek glonów w celu indukcji hydrogenazy kulturę poddano ciemnej inkubacji przez okres 24 h. Warunki beztlenowe uzyskano poprzez przepłukanie hodowli czystym azotem. Proces produkcji gazu prowadzony był przy różnej gęstości glonów w reaktorze. Maksymalna wydajność produkcji wodoru osiągnęła 157,7 ml/l kultury przy gęstości komórek 3,2 g/l. Przy niższej gęstości komórek na poziomie 0,5 g/l uzyskano 30 razy niższą wydajność produkcji wodoru. dodatkowo wraz ze wzrostem gęstości komórek wydłużył się czas produkcji wodoru z 24 do 72 h [7].

Kolejni badacze przeprowadzili eksperyment nad wpływem ilości  $CO_2$  na wzrost komórek glonów z gatunku *Platymonas subcordiformis* oraz produkcję wodoru. Zastosowano sześć wariantów wprowadzając do hodowli dla próbki kontrolnej czyste powietrze natomiast dla kolejnych wariantów odpowiednio 1, 3, 5, 10 i 15%  $CO_2$ . Badania prowadzone były w bioreaktorach kolumnowych, do których od spodu doprowadzone było powietrze i dwutlenek węgla, układ zawierał również dwie lampy umożliwiające oświetlanie kultury. Proces wzrostu mikroorganizmów prowadzony był w następujących po sobie cyklicznie warunkach zacienienia i oświetlenia. Wykazano że najlepsze efekty technologiczne zostały osiągnięte przy 3% objętości  $CO_2$  w wprowadzanym do układu powietrzu. Zarówno gęstość komórek jak i ilości wyprodukowanego wodoru w ilości ok. 50 ml/l stanowiły najwyższe efekty technologiczne jakie autorom udało się osiągnąć podczas tak prowadzonych badań [49].

Aby osiągnąć wysokie rezultaty w procesie biologicznej produkcji wodoru przez glony należy nie tylko uzyskać efektywny przyrost biomasy jak wskazują źródła literaturowe ale przede wszystkim należy postąpić z kultura tak by zapewnić warunki beztlenowe. W przypadku glonów tlen jest naturalnym inhibitorem w procesie produkcji wodoru ze względu na znaczącą aktywność fotosyntezy tlenowej. Żeby doprowadzić do aktywności hydrogenazy, enzymu który katalizuje odwracalną reakcję utleniania  $H_2$  konieczne są warunki beztlenowe. Zauważono, że pozbawienie składników odżywczych związków siarki może powodować odwracalne zahamowanie aktywności

tlenowej fotosyntezy [14]. W takich warunkach tlen w środowisku spada poniżej wartości zużywanej przez układ oddechowy. Można to osiągnąć na dwa sposoby, poprzez rozcieńczenie związków siarki oraz wirowania kultury i oddzielenia jej od medium hodowlanego. Pierwszy z tych procesów charakteryzuje się wysoką skutecznością wymaga jednak dużo więcej czasu potrzebnego glonom do całkowitego wyczerpania związków siarki. Metoda wirowania kultury jest dużo szybszym sposobem, pozwala na skuteczne oddzielenie kultury od pożywki i następnie zawieszenie jej w medium stosowanym do produkcji wodoru gdzie związki siarki zastąpiono związkami chloru. Wymaga to jednak wyprowadzenia substratu poza układ co może się przyczynić do zanieczyszczenia kultury [28]. Dodatkowo w procesie wirowania może dojść do zniszczenia części materiału biologicznego co prowadzi do obniżenia wydajności produkcji wodoru ze względu na mniejszą ilość aktywnych komórek mogących produkować gaz.

Guan et al. w swoich badaniach dowiedli, że dzięki usunięciu związków siarki i zastąpieniu ich chlorem w porównaniu do medium hodowlanego można uzyskać 13-krotnie wyższą zarówno koncentrację jak i ilość produkowanego gazu. Na 39000 nl wodoru wyprodukowanego przez *Platymonas subcordiformis* w warunkach wyeliminowania związków siarki przed ciemną inkubacją przypadało jedynie 3000 nl gazu uzyskanego w bezpośredniej produkcji z medium hodowlanego, w którym następował wzrost mikroorganizmów. Także czas produkcji wodoru był znacznie krótszy dla drugiego z wariantów i po 5h produkcja gazu była praktycznie nie wykrywalna przy trzykrotnie dłuższym czasie produkcji gazu dla medium pozbawionego siarki [46].

Do ciekawych wniosków doszedł Ji et al. dowodząc że glód azotanowy może się przyczynić do zwiększenia produkcji wodoru przez *Tetraselmis subcordiformis*. Z przeprowadzonych przez autorów badań wynika że ograniczenie dostępności związków azotu powoduje zwiększenie akumulacji węglowodanów w komórkach glonów co przekłada się na wydajniejszą produkcję wodoru. Maksymalna efektywność wytwarzania wodoru wynosiła w tym przypadku ok. 55 ml/l kultury [8].

Aby zintensyfikować wzrost i gęstość mikroorganizmów do prowadzonej kultury glonów można dostarczyć dodatkowego źródła węgla w postaci cukrów bądź octanu sodowego. Glony potrafią przyswajać i rozwijać się w obecności substratów organicznych zarówno w świetle (wzrost mikotroficzny) jak i w ciemności (wzrost heterotroficzny). Niektóre glony używają cukrów prostych jako źródło węgla i energii co pozwala komórkom przetrwać w trudnych warunkach ciemności [6]. W przypadku braku energii świetlnej zapasy te są metabolizowane jako źródło energii, która jest zużywana na potrzeby komórki a częściowo także na syntezę białek. Dodanie zewnętrznego źródła węgla w przypadku cyklicznego prowadzenia procesu w warunkach auto- i heterotroficznych zapobiega utracie biomasy w warunkach pozbawienia światła bądź negatywnemu wpływowi na skład biochemiczny komórek [31].

Xie et al. wykazali korzystny wpływ dodatku glukozy na poziomie 24g/l na mikotroficzny proces wzrostu glonów z gatunku *Platymonas subcordiformis* oraz później-

szą produkcje wodoru. Autorzy w stworzonych przez siebie warunkach prowadzenia procesu na zmodyfikowanej pożywce SK(IA) z dodatkiem glukozy przy natężeniu światła  $95 \mu\text{mol}/\text{foton}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  osiągnęli maksymalną gęstość komórek  $3,68 \text{ g/l}$  po upływie 14 dni eksperymentu przy czym praktycznie 90% całej biomasy uzyskano już po 8 dniach. Organiczne źródła węgla stosuje się przy procesach namnażania wielu rodzajów glonów [9]. Shi et al. stosując ilość wprowadzanej do medium glukozy od 10 do  $80 \text{ g/l}$  zwiększyli gęstość komórek *Chlorella protothecoides* z  $4,9$  do  $31,2 \text{ g/l}$  [33].

Oncel and Vardar-Sukan w ciągu 35 dni prowadzenia eksperymentu nad produkcją wodoru przez *Chlamydomonas reinhardtii* uzyskali  $321 \text{ ml}$  wodoru. Najaktywniejsza produkcja zachodziła przez pierwszych 10 dni z czego 4 dnia badań uzyskano  $73,5 \text{ ml/d}$  [32].

Faraloni et al. badali natomiast możliwość wykorzystania w procesie namnażania glonów z gatunku *Chlamydomonas reinhardtii* ścieki pochodzące z produkcji oliwy z oliwek. Ścieki te charakteryzują się wysoką zawartością cukrów glukozy i fruktozy oraz kwasów organicznych (cytrynowy, octowy, jabłkowy). Składniki te jak dowodzą źródła literaturowe korzystnie wpływają na wzrost glonów hodowanych do produkcji wodoru. Ścieki wraz z pożywką TAP stosową do hodowli tych mikroorganizmów wymieszano w stosunku procentowym 0 - 100%, 25% - 75% oraz 50% - 50%. Najefektywniejsza produkcja wodoru nastąpiła przy stosunku 1:1 i wyniosła  $150 \text{ ml/l}$  kultury glonów. Okazało się że produkty odpadowe z przemysłu spożywczego mogą być wykorzystane jak substrat w procesie namnażania glonów do produkcji wodoru [18].

Tabela 1. Efektywność produkcji wodoru przez mikroglony

Autor	Czasopismo	Gatunek glonów	Wydajność produkcji wodoru
Ji C. F. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2010)	<i>Platymonas Subcordiformis</i>	$157,7 \text{ ml/l}$
Guo Z. et al.	Biotechnology Letters (2008)	<i>Platymonas Subcordiformis</i>	$50,0 \text{ ml/l}$
Ji C. F. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2011)	<i>Tetraselmis Subcordiformis</i>	$55,8 \text{ ml/l}$
Tamburic B. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2011)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$5,2 \text{ ml/l}$
Oncel S. et al.	Biomass and Bioenergy (2011)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$210,9 \text{ ml/l}$
Skjanes K. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2008)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$120,0 \text{ ml/l}$
Song W. et al.	Bioresource Technology (2011)	<i>Chlorella Sp.</i>	$150,0 \text{ ml/l}$

Prowadzenie hodowli glonów ukierunkowanej na produkcje wodoru wiąże się z wieloma trudnościami technologicznymi. Sama hodowla mikroorganizmów takich jak *Chlamydomonas reinhardtii* czy *Platymonas subcordiformis* wymaga zapewnienia odpowiednich parametrów prowadzonego procesu by umożliwić glonom jak najlepszy

rozwój przy jednoczesnym dążeniu do osiągnięcia jak najwyższej efektywności wzrostu i gęstości komórek. Badacze wciąż próbują i poszukują składników pożywkowych korzystnie wpływających na badaną kulturę glonów. Starają się przy tym wykorzystywać także produkty odpadowe pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego bogate w cukry lub kwasy organiczne będące dla mikroorganizmów dodatkowym źródłem węgla i umożliwiające intensyfikację procesów wzrostu oraz ukierunkowanie metabolizmu na wydajniejszą produkcję węglowodanów a tym samym efektywniejsze wytwarzanie wodoru. Istotne znaczenie ma również stworzenie czy też wywołanie warunków beztlenowych niezbędnych glonom do przestawienia metabolizmu z produkcji tlenu na produkcję wodoru. W tej kwestii jest jeszcze niewiele rozwiązań a te, które są wydają się być mało precyzyjne i sprawiają trudności technologiczne bądź wydłużają czas oczekiwania na wyczerpanie tlenu poniżej poziomu zużywanego przez układ oddechowy. Konieczne wydaje się zatem poszukiwanie nowych rozwiązań pozwalających na skrócenie czasu prowadzenia procesu oraz skuteczne i bezinwazyjne dla komórek zahamowanie aktywności tlenowej fotosyntezy. Mówiąc o energetyce wodorowej nie da się pominąć biologicznej produkcji tego gazu. Mimo iż uzyskuje się niewielkie ilości wodoru to technologie te są ciągle rozwijane a sam proces jest praktycznie bezodpadowy i przyjazny dla środowiska [30].

### 3. METODY MAGAZYNOWANIA WODORU

Największym ograniczeniem w wykorzystaniu wodoru jako paliwa na szerszą skalę jest jego magazynowanie. Odpowiednia instalacja magazynowania wodoru powinna charakteryzować się prostotą i uniwersalnością tak by można było ja wykorzystać zarówno w technologiach przemysłowych jak również w transporcie czy urządzeniach codziennego użytku w gospodarstwach domowych. Tego rodzaju rozwiązania technologiczne muszą także spełniać wymogi związane z bezpieczeństwem stosowania. Podstawę stanowi jednak to żeby systemy te były ekonomicznie uzasadnione i opłacalne dla użytkowników oraz inwestorów.

Mimo wielu możliwości wykorzystania wodoru w energetyce metody jego magazynowania, gromadzenia i wykorzystania np. w samochodach wciąż napotykają na trudności uniemożliwiające wypromowanie wodoru jako paliwa zapewniającego stabilność i bezpieczeństwo energetyczne. Z dotychczas poznanych i opisanych metod magazynowania wodoru możemy wyróżnić:

- magazynowanie w postaci sprężonego gazu w zbiornikach kompozytowych
- magazynowanie w postaci ciekłej w zbiornikach kriogenicznych
- adsorpcyjne magazynowanie wodoru
- magazynowanie w wodorkach metali
- magazynowanie z wykorzystaniem odwracalnych reakcji chemicznych



Każda z wymienionych metod ma swoje zalety oraz wady związane czy to z kosztami instalacji, wydajnością, bezpieczeństwem czy też możliwością zastosowania do określonego celu. Najkorzystniej byłoby magazynować wodór w formie sprężonego gazu bądź w formie cieczy. W obu tych metodach trzeba zastosować jednak specjalne zbiorniki wytrzymałe zarówno na działanie wysokiego ciśnienia jak i temperatury. Szczególnie w przypadku gromadzenia wodoru w formie gazu, który zajmuje dużo miejsca i aby zmniejszyć objętość zbiornika należy znacznie zwiększyć ciśnienie nawet do 79 MPa co dodatkowo zwiększa niebezpieczeństwo korzystania z takiego systemu. Największym problemem jest w tym przypadku stworzenie układu technologicznego ze zbiornikiem magazynującym wodór o rozmiarach obecnie stosowanych w pojazdach mechanicznych zbiorników paliwowych. Skroplony wodór charakteryzuje się największą gęstością magazynową spośród wymienionych metod jednak jego wykorzystanie wiąże się z zapewnieniem dla układu stosunkowo wysokiej temperatury co dodatkowo zwiększa koszty izolacji zapewniające możliwości utrzymania tej temperatury [11, 41, 10].

Adsorpcyjne magazynowanie wodoru stanowi obecnie bardzo atrakcyjną alternatywę dla magazynowania wodoru ze względu na dużą pojemność magazynową co przekłada się na zmniejszenie wymiarów zbiorników do gromadzenia gazu. Koszty tego typu instalacji również nie są zbyt wysokie a obecnie rozwijające się technologie dostarczają coraz nowszych i wydajniejszych materiałów adsorpcyjnych takich jak nanorurki, nanowłókna węglowe czy fullereny. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się systemy rurkowe ze względu na możliwość zarówno zewnętrznej jak i wewnętrznej adsorpcji co zwiększa wydajność procesu. Dotychczas najbardziej efektywnym materiałem do adsorpcji wodoru był węgiel aktywny. Wadę w technologii adsorpcji jest konieczność zapewnienia odpowiedniej izolacji układu [29].

Magazynowanie w wodorkach metali zapewnia względne bezpieczeństwo w związku z umiarkowanymi wartościami temperatury i ciśnienia oraz dużej gęstości magazynowania. Proces jest odwracalny co pozwala na odzyskanie ciepła i polega na połączeniu wodoru z metalami a następnie na przeprowadzeniu dysocjacji. Układy te uchodzą jednak za mało stabilne i kosztowne [35].

Sposób magazynowania wodoru przy wykorzystaniu reakcji chemicznych polega na uwodornieniu w odpowiednich warunkach danego związku do ciekłego wodorku, który można bezproblemowo transportować a następnie poddać odwodornieniu czyli odłączeniu atomów wodoru [10].

Wypracowanie bezpiecznych i ekonomicznie uzasadnionych technologii przechowywania wodoru stanowi obecnie największą przeszkodę do tego by wodór mógł stać się paliwem nowej generacji. Konieczne jest zatem rozwijanie zarówno metod jego produkcji jak również technologii wykorzystania i przechowywania paliwa.

„Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/06027”

#### LITERATURA

- [1] AL-HAMAMRE Z., *Thermodynamic and kinetic analysis of the thermal partial oxidation of n-heptane for the production of hydrogen rich gas mixtures*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 11458-11469.
- [2] AL-HAMAMRE Z., VOSS S., TRIMIS D., *Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 34, 827-832.
- [3] AOYAMA K., UEMURA I., MIYAKE J., ASADA Y., *Fermentative Metabolism to Produce Hydrogen Gas and Organic Compounds in a Cyanobacterium, Spirulina platensis*, Journal Fermentation and Bioengineering, 1997, 83, 17-20.
- [4] AVASTHI K.-S., REDDY R.-N., PATEL S., *Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process*, Procedia Engineering, 2013, 51, 423 – 429.
- [5] AYHAN DEMIRBAS, M. FATIH DEMIRBAS, *Importance of algae oil as a source of biodiesel*, Energy Conversion and Management, 2011, 52, 163–170.
- [6] BOUARAB L., DAUTA A., LOUDIKI M., *Heterotrophic and mixotrophic growth of Micractinium pusillum Fresenius in the presence of acetate and glucose:effect of light and acetate gradient concentration*, Water Research, 2004, 38, 2706–2712.
- [7] CHAO-FAN JI, JACK LEGRAND, JE'REMY PRUVOST, ZHAO-AN CHEN, WEI ZHANG, *Characterization of hydrogen production by Platymonas Subcordiformis in torus photobioreactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 7200–7205.
- [8] CHAO-FAN JI, XING-JU YU, ZHAO-AN CHEN, SONG XUE, JACK LEGRAND, WEI ZHANG, *Effects of nutrient deprivation on biochemical compositions and photo-hydrogen production of Tetraselmis subcordiformis*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 5817-5821.
- [9] CHIEN-HUNG LIU, CHIN-YEN CHANG, QIANG LIAO, XUN ZHU, JO-SHU CHANG, *Photo-heterotrophic growth of Chlorella vulgaris ESP6 on organic acids from dark hydrogen fermentation effluents*, Bioresource Technology, 2013, 145, 331–336.
- [10] CZEPIRSKI L., BUCZEK B., *Adsorpcja wodoru na materiałach węglowych*, Węgiel aktywny w Ochronie Środowiska i przemyśle, pod red. Z. Dębowskiego, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 338-343.
- [11] CZEPIRSKI L., *Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych*, Rocznik informacyjny, 2007, 2, 36-40.
- [12] DAHMEN N., DINJUS E., KRUSE A., *Fuels – hydrogen production | Biomass: Thermochemical Processes*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 2009, 259–267.
- [13] DE MORAIS M.G. AND COSTA J.A.V., *Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide*, Energy Conversion and Management, 2007, 48, 7, 2169-2173
- [14] DEBABRATA DAS T. NEJAT VEZIROGLU, *Hydrogen production by biological processes: a survey of Literature*, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26, 13–28.
- [15] DEBAJYOTI DUTTA, DEBOJYOTI D.E., SURABHI CHAUDHURI AND SANJOY K. BHATTACHARYA, *Hydrogen production by Cyanobacteria*, Microbial Cell Factories, 2005, 4, 36.

- [16] DONG-HOON KIM, MI-SUN KIM, *Hydrogenases for biological hydrogen production*, Biore-source Technology, 2011, 102, 8423–8431.
- [17] DOU B., WANG C., CHEN H., SONG Y., XIE B., *Continuous sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen production*, International Journal of hydrogen Energy, 2013, 38, 11902–11909.
- [18] FARALONI C., ENA A., PINTUCCI C., TORZILLO G., *Enhanced hydrogen production by means of sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* cultures grown in pretreated olive mill wastewater*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, No. 10, 5920–5931.
- [19] FARIZAN M.N., ERLICH C., FAKHRAI R., FRANSSON TORSTEN H. *Influence of water vapour and tar compound on laminar flame speed of gasified biomass gas*, Applied Energy, 2012; 98, 114–121.
- [20] GALLUCCI F., VAN SINT ANNALAND M., KUIPERS J.A.M., *Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 1659–1668.
- [21] GOLUEKE C., OSWALD W., GOTAAS H., *Anaerobic digestion of algae*, Appl. Environ. Microbiol., 1957, Vol. 5 No. 1, 47–55.
- [22] HAN S. J., BANG Y., YOO J., KANG K.-H., SONG J. H., SEO J.-G., SONG I.-K., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous  $NiAl_2O_3$ - $ZrO_2$  aerogel catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 15119–15127.
- [23] JIAN-MING LV, LI-HUA CHENG, XIN-HUA XU, LIN ZHANG, HUAN-LIN CHEN, *Enhanced lipid production of *Chlorella vulgaris* by adjustment of cultivation conditions*, Bioresource Technology, 2010, 101, 6797–6804.
- [24] KANG I., BAE J., BAE G., *Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications*, Journal of Power Sources, 2006 Vol. 163, No.1, 538–546.
- [25] KHETKORN W., LINDBLAD P., INCHAROENSAKDI A., *Enhanced biohydrogen production by the  $N_2$ -fixing cyanobacterium *Anabaena siamensis* strain TISTR 8012*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 12767–12776.
- [26] KRALEVA E., SOKOLOV S., SCHNEIDER M., EHRICH H., *Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 4380–4388.
- [27] LAMY C., JAUBERT T., BARANTON S., COUTANCEAU C., *Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode*, Journal of Power Sources, 2014, 245, 927–936.
- [28] LAURINAVICHENE T. V., TOLSTYGINA I. V., GALIULINA R. R., GHIRARDI M. L., SEIBERT M., TSYGANKOV A. A., *Dilution methods to deprive *Chlamydomonas reinhardtii* cultures of sulfur for subsequent hydrogen photoproduction*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27, 1245–1249.
- [29] MAHDIZADEH S.J., GOHARSHADI E.K., *Hydrogen storage on silicon, carbon, and silicon carbide nanotubes: A combined quantum mechanics and grand canonical Monte Carlo simulation study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 1719–1731.
- [30] MELIS A, ZHANG L.P., FORESTIER M., MARIA L., GHIRARDI M.L., SEIBERT M. *Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii**, Plant Physiology, 2000, 12, 127–135.
- [31] OGBONNA J. C., TANAKA H., *Night Biomass Loss and Changes in Biochemical Composition of Cells during Light/Dark Cyclic Culture of *Chlorella pyrenoidosa**, Journal of fermentation and bio-engineering, 1996, Vol. 82, No. 6, 558–564.

- [32] ONCEL S., VARDAR-SUKAN F., *Photo-bioproducton of hydrogen by Chlamydomonas reinhardtii using a semi-continuous process regime*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, No. 18, 7592–7602.
- [33] SHI X. M., LIU H. J., ZHANG X. W., CHEN F., *Production of biomass and lutein by Chlorella protothecoides at various glucose concentrations in heterotrophic cultures*, Process Biochem., 1999, 34, 341–347.
- [34] SHI Y., DU X., YANG L., SUN Y., YANG Y., *Experiments on hydrogen production from methanol steam reforming in fluidized bed reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 13974-13981.
- [35] SHOUQUAN LI, HONGWEI GE, QIDONG WANG, LIXIN CHEN. *Enhanced reversible hydrogen storage performance of NbCl<sub>5</sub> doped 2LiHeMgB<sub>2</sub> composite*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 2132-2141.
- [36] SIALVE B., BERNET N., BERNARD O., *Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgae biodiesel*, Biotechnol. Adv., 2009, Vol. 27 No. 4, 409-416.
- [37] SIKORA A., *Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje*, Post. Mikrobiol. 2008, 47 (4), 465-482.
- [38] SKJANESA K., KNUTSENA G., KÄLLQVISTB T., LINDBLAD P., *H<sub>2</sub> production from marine and freshwater species of green algae during sulfur deprivation and considerations for bioreactor design*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 511-521.
- [39] SMOLINKA T., *Fuels – hydrogen production | Water Electrolysis*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 2009, 394–413.
- [40] SYRED N., ABDULSADA M., GRIFFITHS A., O'DOHERTY T., BOWEN P., *The effect of hydrogen containing fuel blends upon flashback in swirl burners*. Applied Energy, 2012, 89, 106–110.
- [41] TOMCZYK P., *Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej*, Politechnika energetyczna, 2009, 12 (2/2), 593-607.
- [42] XU Z.R., ZHU W., LI M., ZHANG H.W., GONG M., *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from supercritical water gasification of wet sewage sludge*, Applied Energ., 2013, 102, 476–83.
- [43] XUEZHANG XIAO, SHUNKUI WANG, GUOPING TU, LIUTING ZHANG, XIULIN FAN, YAN Y., ZHAN J., ZHANG L., *Properties of thermodynamic equilibrium-based methane auto-thermal reforming to generate hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, No. 35, 15744–15750.
- [44] YEN H.-W., BRUNE D. E., *Anaerobic co-digestion of algae sludge and waste paper to produce methane*, Bioresour. Technol., 2007, Vol. 98, No. 1, 130-134.
- [45] YINGFU GUAN, MAICUN DENG, XINGJU YU, WEI ZHANG, *Two-stage photo-biological production of hydrogen by marine green alga Platymonas subcordiformis*, Biochemical Engineering Journal, 2004, 19, 69–73.
- [46] YOUNG DOO KIM, CHANG WON YANG, BEOM JONG KIM, KWANG SU KIM, JEUNG WOO LEE, JI HONG MOON, WON YANG, TAE U YU, UEN DO LEE; *Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier*. Applied Energy, 2013, 112, 414-420.
- [47] ZHANG Q., DOR L., ZHANG L., WEIHONG Y., BLASIAK W., *Performance analysis of municipal solid waste gasification with steam in a plasma gasification melting reactor*, Applied Energy, 2012, 98, 219–229.
- [48] ZHEN GUO, ZHAOAN CHEN, WEI ZHANG, XINGJU YU, MEIFANG JIN., *Improved hydrogen photoproduction regulated by carbonylcyanide m-chlorophenylhrazone from marine green alga Platymonas subcordiformis grown in CO<sub>2</sub>-supplemented air bubble column bioreactor*, Biotechnol Lett., 2008, 30, 877–883.

## HYDROGEN PRODUCTION IN BIOLOGICAL PROCESSES BY ALGAE

Abstract: Interest in hydrogen as a secondary energy carrier resulted in recent years the development of technology involved in the production of this gas . Hydrogen power is currently growing in two directions. Most of the world production of hydrogen is formed in thermochemical processes , which have a negative impact on the environment and also are energy intensive and costly. An alternative form of biological systems, hydrogen production , carried out mainly by bacteria and algae. Wide aspect of the use of algae as a feedstock for energy production meant that they are now the subject of many studies conducted by scientists around the world . They have found their place also in the power of hydrogen as a safe raw material for the production of this gas .Presented paper presents scientific reports and the results of research conducted on the production of hydrogen by microalgae . Us familiar with methods for producing hydrogen and the difficulties associated with the development of hydrogen energy sector