

БІОМЕТАНУВАННЯ ВОДНЮ IN-SITU: ОПТИМІЗАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА БІОМЕТАНУ ТА ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ ВІД CO₂

Отримано 08 лист. 2024 р.; рекомендовано до публікації 27 лист. 2024 р.
Доступно онлайн 11 груд. 2024 р.

Домбровський О. Г.¹, Тракслер І. С.²
Потапова М. В.³

Автор для кореспонденції: Тракслер Іван,
e-mail: traksler@ukr.net

¹ канд. екон. наук

² канд. техн. наук

<http://orcid.org/0009-0006-6485-3514>

³ канд. техн. наук

<https://orcid.org/0000-0001-9398-1968>

У статті розглянуто можливості застосування технологій біометанування водню in-situ для оптимізації та збільшення виходу біометану, а також біологічного очищення біогазу від вуглекислого газу. Описано ключові параметри та особливості цих технологій, як-от гідрогенотрофний метаногенез, парціальний тиск водню, розчинність водню, температура та pH середовища. Показано, що використання гідрогенотрофних метаногенних архей дозволяє підвищити ефективність очищення біогазу та зменшити енергетичні та хімічні витрати процесу. Стаття присвячена аналізу перспектив розвитку технологій in-situ для підвищення якості біогазу, з метою забезпечення сталого розвитку та відповідності енергетичним цілям ЄС.

Ключові слова: біометан, анаеробне зброджування, водень, біогаз, метаногенез, відновлювана енергія, біометанізація водню, гідрогенотрофні метаногени, вуглекислий газ, сталий розвиток..

^{1, 2, 3} ПрАТ «МХП Еко Енерджи», Київ
Україна

² Інститут технічної теплофізики
Національної академії наук України, Київ
Україна

IN-SITU HYDROGEN BIOMETHANATION: OPTIMIZATION OF BIOMETHANE PRODUCTION AND CO₂ PURIFICATION OF BIOGAS

Received Nov. 08, 2024; accepted Nov. 27, 2024
Available online Dec. 11, 2024

Dombrovskiy O. G.¹, Traksler I. S.²,
Potapova M. V.³

Author for correspondence: Chetveryk Hennadiy,
e-mail: e-mail: traksler@ukr.net

¹ PhD in Economics

² PhD in Technical Sciences

<http://orcid.org/0009-0006-6485-3514>

³ PhD in Technical Sciences

<https://orcid.org/0000-0001-9689-3912>

The article considers the possibilities of using in-situ technologies of biomethanation of hydrogen to optimize and increase the output of biomethane, as well as the biological purification of biogas from carbon dioxide. The key parameters and features of these technologies are described, such as hydrogenotrophic methanogenesis, partial pressure of hydrogen, solubility of hydrogen, temperature and pH of the medium. It is shown that the use of hydrogenotrophic methanogenic archaea allows increasing the efficiency of biogas purification and reducing the energy and chemical costs of the process. The article is devoted to the analysis of prospects for the development of in-situ technologies to improve the quality of biogas, ensuring sustainable development and compliance with EU energy goals.

Keywords: biomethane, anaerobic digestion, hydrogen, biogas, methanogenesis, renewable energy, hydrogen biomethanation, hydrogenotrophic methanogens, carbon dioxide, sustainable development.

^{1, 2, 3} PrJSC "MHP Eco Energy", Kyiv, Ukraine

² Institute of Technical Thermophysics of the
National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

Переробка органічних відходів та енергетичних культур методом анаеробного зброджування є важливою технологією, яка сприяє виробництву відновлюваного біогазу для подальшого використання в енергетичних системах. Цей процес не лише допомагає зменшити кількість відходів, але й забезпечує екологічно чисте джерело енергії, що відповідає сучасним вимогам до сталого розвитку [1]. Біогаз, який утворюється внаслідок цього процесу, складається з метану (40–75 %) та вуглекислого газу (15–60 %), а також інших домішок, як-от вода, азот, аміак, кисень, чадний газ та силосани. Для використання біогазу як палива або для впорскування в енергомережу необхідно видалити шкідливі домішки та підвищити його калорійність, включно з видаленням інертних газів, зокрема CO₂ [2, 3].

Фізико-хімічне видалення надлишкового вуглекислого газу з біогазу підвищує його калорійність, що дозволяє використовувати його в енергетичних мережах. Додаткове використання цього відокремленого вуглекислого газу для біологічного перетворення на метан стало перспективним напрямом останніми роками [1].

Відновлювані джерела енергії набувають все більшого значення, і зусилля з удосконалення технологій дедалі зростають. Відповідно до цілей ЄС, до 2030 року 42 % всієї енергії має надходити з відновлюваних джерел, а 14 % енергії у транспорті повинно походити з них, зокрема 3,5 % — з біопалива та біогазу. Крім того, ЄС планує щорічно виробляти 35 млрд кубометрів біометану, що зможе замінити до 20 % імпортованого раніше природного газу та сприятиме енергетичній незалежності [3].

Біологічні методи очищення біогазу є перспективною альтернативою фізико-хімічним методам, оскільки вони потребують менше енергії та хімікатів. Використання мікробних консорціумів дає змогу значно знизити витрати та підвищити ефективність очищення біогазу [4].

Особливу увагу слід приділити методам біометанування водню in-situ, які використовують гідрогенотрофні метаногенні археї для перетворення CO₂ на метан. Ці технології можуть значно підвищити ефективність і стійкість процесів очищення біогазу, забезпечуючи виробництво біометану високої якості з мінімальними енергетичними та хімічними витратами [3].

Таблиця. Класифікація метаногенів

Table. Classification of methanogens

Метаногени	Субстрат	Реакції	Типові представники
Гідрогенотрофні	H ₂ і CO ₂ Форміат Метанол	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Methanobacterium bryantii</i> <i>Methanobacterium formicicum</i> <i>Methanobacterium thermoalcaliphium</i> <i>Methanothermobacter thermoautotrophicum</i> <i>Methanothermobacter wolfeii</i> <i>Methanobrevibacter smithii</i> <i>Methanobrevibacter ruminantium</i> <i>Methanococcoides methylutens</i>

На відміну від in-situ, де біометанування відбувається безпосередньо в реакторі біогазової установки, метод ex-situ потребує окремого реактора для проведення реакції водню з CO₂, що збільшує обсяг обладнання та енерговитрати. Крім того, підхід ex-situ вимагає додаткових заходів для підтримання стабільних умов для метаногенних архей.

Застосування технологій in-situ передбачає додавання водню (H₂), анаеробне зброджування за високого тиску (HPAD), біоелектрохімічні системи (BES) та додавання інертних речовин (наприклад, зола, біочар, порошок заліза).

За останнє десятиліття технології in-situ привернули значну увагу. Ймовірно, це пов'язано з їхніми унікальними перевагами, зокрема набагато меншим вуглецевим слідом, оскільки CO₂ захоплюється і перетворюється на нові продукти.

Технології біометанування водню in-situ здатні підвищити вміст метану (CH₄) у біогазі на 10–20 % (залежно від умов процесу), що робить кінцевий продукт придатнішим для використання в енергетичних системах. Такий підхід дозволяє досягти високої якості біометану без значних енергетичних витрат, характерних для фізико-хімічних методів очищення. Технологія біометанування водню in-situ – економічно ефективне рішення порівняно з фізико-хімічними методами очищення за рахунок зниження експлуатаційних витрат на 15–25 %. Процес біометанування водню сприяє зниженню викидів CO₂ на 20–30 % [5].

Ця стаття присвячена огляду ключових переваг, параметрів та особливостей технологій біометанування водню in-situ, спрямованих на біологічне очищення біогазу від вуглекислого газу, шляхом додавання водню. Ці технології можуть стати ключовим елементом для забезпечення сталого розвитку та досягнення енергетичних цілей ЄС.

Біохімія процесу зброджування

Метаногенез є процесом, під час якого метаногени використовують H₂, CO₂, форміат, ацетат та різноманітні метилвмісні сполуки для виробництва CH₄ у безкисневих умовах. Залежно від типу субстрату метаногени зазвичай класифікують на три групи: гідрогенотрофні метаногени, ацетокластичні метаногени та метилотрофні метаногени (таблиця) [6].

Метаногени	Субстрат	Реакції	Типові представники
Ацетокластичні	Ацетат	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	<i>Methanosaeta concilii</i> (soehngenii) <i>Methanosaeta thermophila</i>
Метилотрофні	Триметиламін Диметилсульфат Метильовані етаноламіни	$4(\text{CH}_3)_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$ $2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ $4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$ $2(\text{CH}_3)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	<i>Methanosarcina barkeri</i> <i>Methanosarcina mazei</i> <i>Methanosarcina thermophila</i>

Основними двома шляхами метаногенезу є ацетокластичний та гідрогенотрофний. Останній є термодинамічно вигіднішим і стабільнішим [7]. Тому далі в статті детально розглянемо механізми, основні параметри та виклики біометанування прямим інжектуванням водню до анаеробного реактора.

Пряме введення водню до анаеробного реактора є однією з найпоширеніших методик для покращення якості біогазу in-situ за рахунок інтенсифікації гідрогенотрофного метаногенезу. Для забезпечення стабільності

процесу, водень, що подається в ферментери, отримують за рахунок електроенергії, виробленої від сонячної або вітрової генерації. На рисунку наведено теоретичні основи процесу зброджування органічних субстратів, представлені різні способи збагачення біогазу in-situ, зокрема й спосіб інжектування водню безпосередньо в біогазовий реактор. Так, показано, що реакція гідрогенотрофного метаногенезу водню з вуглекислим газом приводить до утворення метану, що пояснює механізм підвищення вмісту метану в біогазі [8].

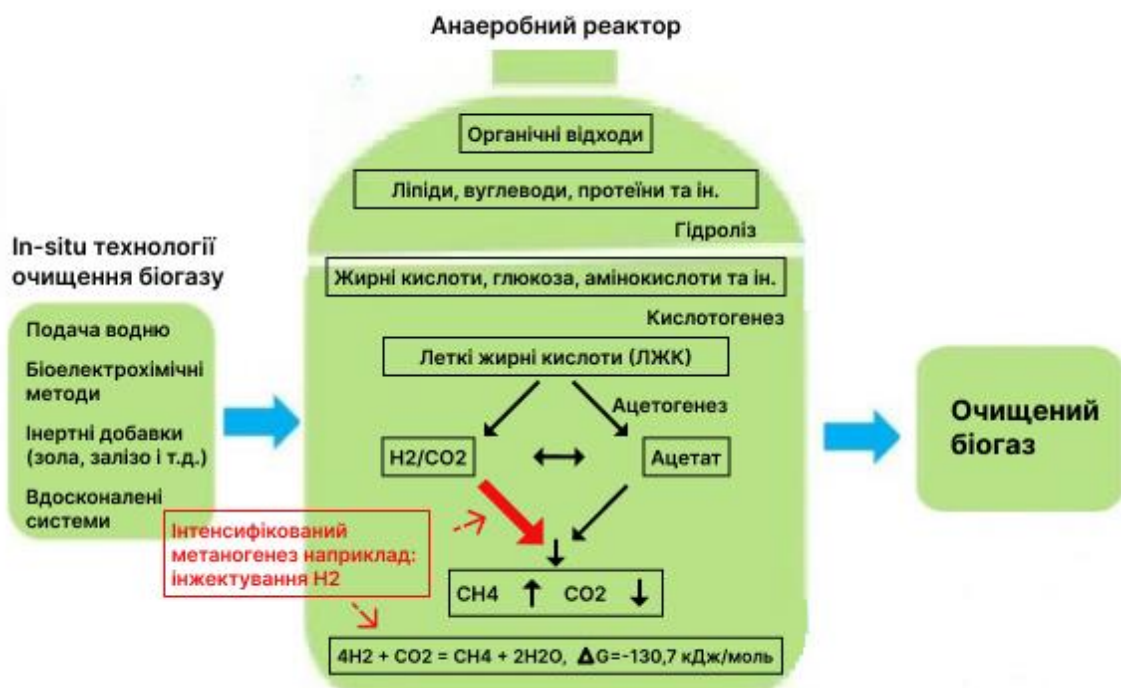


Рисунок. Теоретичні основи процесу метанового зброджування і технологій очищення біогазу in-situ.

Figure. Theoretical foundations of the methane fermentation process and in-situ biogas purification technologies.

Виконаємо аналіз впливу ключових параметрів таких як парціальний тиск водню, розчинність водню, температура та pH середовища для технологій біометанування водню in-situ.

Гідрогенотрофні метаногени відіграють ключову роль у виробництві біометану з водню та вуглекислого газу, використовуючи водень для відновлення CO_2 за реакцією Сабатьє (1).



Для цього необхідно 4 молі H_2 на 1 моль CO_2 . Проте стехіометричне співвідношення $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ може виявитися недостатнім для повного перетворення CO_2 на

біометан. Інокулят може містити бікарбонати, які споживають частину водню, призначеного для відновлення CO_2 , а також органічні залишки, що спричиняють додаткове утворення CO_2 [9].

Пряма подача водню в анаеробний ферментер, як метод перетворення біогазу, має два основних обмеження процесу – біологічне та фізико-хімічне [10].

1. Парціальний тиск водню

Введення додаткового водню до реактора може спричинити інгібування метаболізму масляної та пропіонової кислот синтрофними ацетогенами за рахунок збільшення парціального тиску водню. Це своєю чергою

може призвести до зниження ефективності розкладання складних субстратів [10].

H_2 є проміжним продуктом під час анаеробного зброджування, парціальний тиск якого в основному впливає на стадію ацетогенезу [12]. Під час ацетогенезу леткі жирні кислоти (ЛЖК), які утворилися на стадії гідролізу та ацидогенезу, перетворюються на ацетат, H_2 і CO_2 . Цей етап здійснюється синтрофними мікроорганізмами, які термодинамічно обмежені парціальним тиском H_2 , який необхідно підтримувати нижче 10^{-4} атм, щоб деградація ЛЖК та метаногенез були можливими. Вищий парціальний тиск H_2 призводить до накопичення ЛЖК у середовищі, що додатково пригнічує метаногенні популяції архей [11].

Тобто додавання водню до біогазового реактора може спричинити проблеми через підвищення парціального тиску водню (P_{H_2}) у біогазовому реакторі, що теоретично може призвести до інгібування розкладання ЛЖК (пропіонату та бутирату) і, отже, потенційного порушення процесу або його зупинки [12].

Але підвищений парціальний тиск водню стимулює гомоацетогенез (2).



У звичайному анаеробному реакторі лише 2–5 % водню витрачається на гомоацетогенез. Натомість коли додається екзогенний водень, до 40 % водню може споживатися шляхом Вуда – Люнгдала (гомоацетогенез) (2), що значно сприяє утворенню ацетату та подальшому утворенню ацетокластичного метану (3) [1].



Тобто в системах in-situ, крім додаткового метану, який утворюється в разі використання введенного ззовні водню та наявного в системі CO_2 , за реакцією Сабатьє, може стимулюватися також додактовий механізм утворення метану за рахунок збільшення концентрації та активності гомоацетогенних і синтрофних бактерій.

2. Розчинність водню

При дозуванні водню до анаеробного реактора важливим фактором є його розчинність в рідині. Це одне з вузьких місць метанізації in-situ.

Коефіцієнт розчинності $0,7 \text{ ммоль } H_2 \text{ л}^{-1} \text{ бар}^{-1}$, водень погано розчиняється у воді, з розчинністю у 24 рази менше, ніж у вуглекислого газу при $55^\circ C$.

Збільшення вмісту розчиненого водню впливає на мікроорганізми, які використовують водень у своєму метаболічному шляху [1].

Для вирішення проблеми розчинення водню в рідкому середовищі реактора в лабораторних дослідженнях вивчають та використовують різні методи:

- висока в'язкість середовища, що збільшує час перебування газу та дає змогу вловлювати наддрібні бульбашки, полегшуючи масоперенесення газу в рідину;
- різні типи газових дифузорів з різним розміром пор;
- введення суміші газів до реактора під тиском ≥ 2 бар;

- підбір швидкості подачі, режиму рециркуляції та часу утримання газової суміші в реакторі;
- додаткове перемішування газом [13].

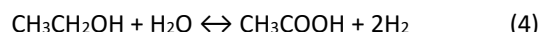
Важливим фактором для розчинності водню в робочому середовищі є температура. Різні джерела показують, що найоптимальнішою температурою для розчинення водню в мезофільному режимі роботи для технології біометанізації in-situ є $40 \pm 2^\circ C$ [1, 14].

3. Температура середовища в реакторі

Температура зброджування в анаеробних реакторах є вирішальним фактором при формуванні структури мікробного співтовариства і, відповідно, шляху утилізації H_2 .

У дослідженні [15] порівнювали шляхи споживання екзогенного водню, залежно від температури процесу (мезофільний – $35^\circ C$, термофільний – $55^\circ C$). У мезофільному реакторі доданий H_2 споживався непрямим шляхом за рахунок поєднання гомоацетогенного і строгого ацетокластичного метаногенезу. В термофільному ж реакторі — прямим шляхом за допомогою строгого гідрогенотрофного і факультативного ацетокластичного метаногенезу.

Синтрофні ацетатоокислювальні бактерії виявлено переважно в термофільному реакторі. Ці бактерії можуть окиснювати ацетат для отримання H_2/CO_2 (4) лише тоді, коли їхні продукти згодом утилізуються метаногенами, що поглинають водень.



За результатами цього дослідження було зроблено висновок, що в промисловому застосуванні для мезофільного режиму біометанування in situ рекомендоване співвідношення H_2/CO_2 4:1, для термофільного – 1:1.

У дослідженні [3] використовували два температурних режими: $37 \pm 1^\circ C$ та $55 \pm 1^\circ C$ під час біометанізації in situ. Тут реактори інокулювали спеціальними мезофільними та термофільними штамами гідрогенотрофних метаногенів. За результатами дослідження виявлено, що кращі та стабільніші характеристики біометанізації було одержано в мезофільних умовах. Натомість у термофільних умовах не спостерігалось ефективного перетворення H_2 , що призводило до тривалого інгібування процесу. Отже, для точного налаштування процесу біометанування, з урахуванням робочих параметрів, необхідні глибокі знання мікробіоти.

4. pH середовища в реакторі

Також одною із серйозних проблем біологічного процесу in situ є підвищення pH, що спричиняється втратою бікарбонату, який функціонує як буфер. Бікарбонат є розчиненою формою CO_2 в рідкому середовищі (5), тому з появою надлишку водню гідрогенотрофні чи гомоацетогенні бактерії споживають його як субстрат для синтезу метану чи оцтової кислоти відповідно [2, 6].



У дослідженні [16] протягом експерименту спостерігалось значне підвищення pH від $7,10 \pm 0,14$ до $8,24 \pm 0,10$. Ці

результати не були несподіванкою, оскільки при біомодернізації біогазу є проблема росту рН до рівня вище 8,5.

Експериментально було виявлено, що рівень рН впливає на шлях біоконверсії водню. Лужний рН сприяє перетворенню H_2 і CO_2 на ацетат гомоацетогенами, а не на CH_4 – гідрогетрофними метаногенами.

Ідеальний рівень рН для анаеробного зброджування коливається від 6,6 до 7,8, тому методами вирішення росту рН є використання в рецептурі кислих відходів, або контроль рН за допомогою хімікатів [6].

Висновок

У статті розглянуто перспективні технології біометанування водню in-situ для біологічного очищення біогазу від вуглекислого газу. Встановлено, що використання гідрогенотрофних метаногенних архей для перетворення CO_2 на метан має суттєві переваги порівняно з фізико-хімічними методами очищення біогазу. Дослідження показують, що пряме введення водню в анаеробні реактори дозволяє підвищити вміст метану в біогазі на 10–20 %, що покращує його енергетичну цінність. Крім того, цей процес сприяє зниженню викидів CO_2 на 20–30 %, що робить технологію екологічно безпечнішою. Окрім екологічної вигоди, зниження експлуатаційних витрат на 15–25 % порівняно з фізико-хімічними методами робить біометанування in-situ економічно ефективним рішенням. Технології біометанування водню in-situ становлять значний потенціал для досягнення цілей сталого розвитку, зменшення вуглецевого сліду та забезпечення стабільного біометанового потоку в секторі відновлюваної енергетики.

ПОСИЛАННЯ / REFERENCES

- Voelklein, M., Rusmanis, D., & Murphy, J. (2018). Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion. *Applied Energy*, 235, 1061–1071. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.006>
- Upadhyay, A., Kovalev, A. A., Zhuravleva, E. A., Kovalev, D. A., Litti, Y. V., Masakapalli, S. K., Pareek, N., & Vivekanand, V. (2022). Recent development in physical, chemical, biological and hybrid biogas upgradation techniques. *Sustainability*, 15(1), 476. <https://doi.org/10.3390/su15010476>
- Palù, M., Peprah, M., Tsapekos, P., Kougias, P., Campanaro, S., Angelidaki, I., & Treu, L. (2022). In-situ biogas upgrading assisted by bioaugmentation with hydrogenotrophic methanogens during mesophilic and thermophilic co-digestion. *Bioresource Technology*, 348, 126754. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126754>
- Antukh, T., Lee, I., Joo, S., & Kim, H. (2022). Hydrogenotrophs-Based biological biogas upgrading Technologies. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.833482>
- Zhu, X., Chen, L., Chen, Y., Cao, Q., Liu, X., & Li, D. (2020). Effect of H_2 addition on the microbial community structure of a mesophilic anaerobic digestion system. *Energy*, 198, 117368. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117368>
- Fu, S., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2020). In situ Biogas Upgrading by CO_2 -to- CH_4 Bioconversion. *Trends in Biotechnology*, 39(4), 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.08.006>
- Shravan, J. S., Sarkar, O., & Mohan, S. V. (2019). Electron-regulated flux towards biogas upgradation – triggering catabolism for an augmented methanogenic activity. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(2), 700–712. <https://doi.org/10.1039/c9se00604d>
- Zhang, L., Kuroki, A., & Tong, Y. W. (2020). A Mini-Review on In situ Biogas Upgrading Technologies via Enhanced Hydrogenotrophic Methanogenesis to Improve the Quality of Biogas From Anaerobic Digesters. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00069>
- Pokorna, D., Varga, Z., Andreides, D., & Zabranska, J. (2019). Adaptation of anaerobic culture to bioconversion of carbon dioxide with hydrogen to biomethane. *Renewable Energy*, 142, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.076>
- Zabranska, J., & Pokorna, D. (2017). Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. *Biotechnology Advances*, 36(3), 707–720. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.12.003>
- Braga, L., Trably, E., Santa-Catalina, G., Bernet, N., Delgenès, J., & Escudé, R. (2020). Biomethanation processes: new insights on the effect of a high H_2 partial pressure on microbial communities. *Biotechnology for Biofuels*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01776-y>
- Luo, G., Johansson, S., Boe, K., Xie, L., Zhou, Q., & Angelidaki, I. (2011). Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(4), 1088–1094. <https://doi.org/10.1002/bit.24360>
- Baransi-Karkaby, K., Hassanin, M., Muhsein, S., Masalha, N., & Sabbah, I. (2020). Innovative ex-situ biological biogas upgrading using immobilized biomethanation bioreactor (IBBR). *Water Science & Technology*, 81(6), 1319–1328. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.234>
- Enriquez, F. A., & Ahning, B. K. (2023). Strategies to overcome mass transfer limitations of hydrogen during anaerobic gaseous fermentations: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 377, 128948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128948>
- Zhu, X., Chen, L., Chen, Y., Cao, Q., Liu, X., & Li, D. (2019). Differences of methanogenesis between mesophilic and thermophilic in situ biogas-upgrading systems by hydrogen addition. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 46(11), 1569–1581. <https://doi.org/10.1007/s10295-019-02219-w>
- Lembo, G., Rosa, S., Marone, A., & Signorini, A. (2023). In situ biogas upgrading in a randomly packed Gas-Stirred Tank reactor (GSTR). *Energies*, 16(7), 3296. <https://doi.org/10.3390/en16073296>