# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БИОГАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

***Ковалев В.В. **Унгуряну Д.В., ***Ковалева О.В.**
**Молдавский госуниверситет, Научный Центр Прикладной и экологической химии*
***Технический Университет Молдовы*
****Университет Академии наук Молдовы*

**Резюме**. Рассмотрена общая концепция и пути повышения эффективности анаэробных процессов метанообразования, предложены новые решения по очистке биометана и повышению его выхода в составе биогаза за счет оптимизации технологии, биохимической конверсии газовой смеси $CO_2/H_2$ и стимулирующих микродобавок.
**Ключевые слова**: биогазовая энергетика, биохимия метаногенеза, биоводород, биостимуляторы анаэробного брожения.

**ASPECTE TEORETICE ŞI PRACTICE A PERFECȚIONĂRII PROCESELOR DE OBȚINEREA BIOGASULUI**

***Covaliov V.V. **Ungureanu D.V., ***Covaliova O.V.**
**Universitatea de Stat din Moldova, Centrul de Cercetări Ştiinţifice în Chimie Aplicată şi Ecologică*
***Universitatea Tehnică din Moldova*
****Universitatea Academiei de ştiinţe din Moldova*

**Rezumat**. Este propus un concept nou şi modalităţi de ridicarea eficacităţii proceselor anaerobe de formare a metanului, sunt elaborate soluţii noi privind epurarea biometanului şi ridicarea randamentului lui în componenţa biogazului datorită opimizării tehnologiei, conversiei biochimice a amestecului $CO_2/H_2$ şi introducerea microadausorilor stimulătoare.
**Cuvinte-cheie:** energetică producerii biogazului, biochimia metanogenezei, biohidrogen, biostimulătoare a fermentării anaerobe.

**THEORETICAL AND APPLIED ASPECTS OF IMPROVING THE BIOGAS TECHNOLOGY**

***Covaliov V.V. **Ungureanu D.V., ***Covaliova O.V.**
**State University of Moldova, Research Center of Applied and Ecological Chemistry*
***Technical University of Moldova*
****University of the Academy of Sciences of Moldova*

**Abstract**. The general concept and efficiency improvement of anaerobic methane formation is discussed, new solutions on biomethane purification and increase of its yield in biogas composition are proposed, due to the technology optimization, biochemical conversion of gas mixture $CO_2/H_2$ and introducing of stimulating micro-additives.
**Keywords:** biogas power engineering, methanogenesis biochemistry, biohydrogen, biostimulators of anaerobic fermentation.

## Введение

Задача получения биогаза как одного из альтернативных источников энергии с использованием растительного сырья и отходов предприятий по переработке сельхозпродукции, взамен исчерпаемых видов энергетического сырья: нефти, угля, природного газа, является важной частью общей проблемы устойчивого развития. В основе биогазовой технологии лежат процессы анаэробного сбраживания органических отходов и сточных вод. При определённых условиях биохимической трансформации в биогаз также подвергаются и труднодеградируемые органические вещества (полифенолы, различные гликозиды), содержащиеся в растворённом или взвешенном состоянии в сточных водах.

Вместе с тем, существующие технологии и оборудование еще не обеспечивают получение биогаза из указанного сырья с максимально возможным выходом. По существующим технологическим подходам, превращению в биогаз подвергаются лишь 30-60% органических примесей, содержание метана в биогазе в основном достигает только 60-70 %. Для улучшения этих показателей чаще всего процесс анаэробного

сбраживания нуждается в термофильных условиях его проведения (45-55 $^{o}$C), что требует затрат большой части полученной энергии.

Процессы биогазовой технологии включают целый комплекс сложных биохимических превращений благодаря микроорганизмам [1-4]. Схема путей метаболизма органических веществ в условиях анаэробного сбраживания, согласно современным представлениям, приведена на рис.1.

Суммарные биохимические процессы могут быть описаны следующим уравнением:

Органические материалы + $H_2O$ → биомасса + $CH_4$ + $CO_2$ + $H_2$ + $NH_4^+$.

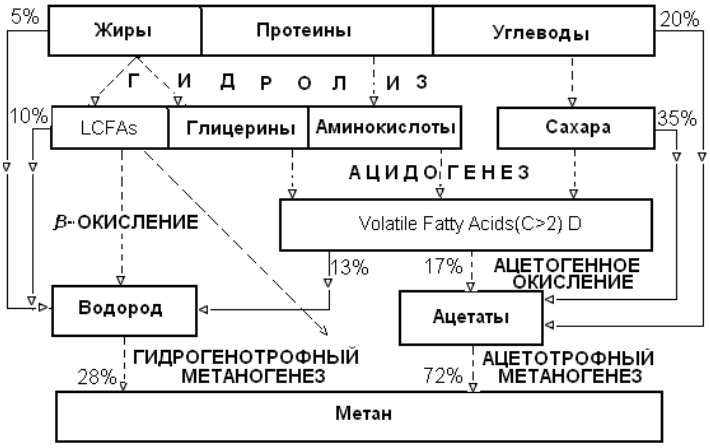



**Рис. 1**. Пути метаболизма органических соединений при анаэробном брожении [5].

Качество биогаза определяется в первую очередь содержанием метана. Двуокись углерода разбавляет биогаз и снижает его энергетические показатели. Наряду с этими газами, механизм биохимических процессов метаногегеза включает также реакции, приводящие к выделению водорода, которого, однако, в конечном составе биогаза не более 1 об.%, поскольку он взаимодействует с $CO_2$ и конвертируется в метан. Одной из причин повышенного содержания $CO_2$. составляющего до 30-40 об.% в составе биогаза может являться недостаточное количество образующегося водорода для биохимической конверсии смеси $CO_2/H_2$ в $CH_4$. Поэтому актуальным является выявление условий и разработка технологий, способствующих увеличению содержания метана в биогазе для повышения его энергетической ценности. Это может быть достигнуто несколькими путями: оптимизацией технологии получения биогаза, селективной очисткой от сопутствующих газов ($CO_2$, $H_2S$), дополнительному вводу водорода в процесс метаногенеза, а также, как показали наши последние исследования, путем ввода биологически активных соединений, способствующих развитию метаногенных бактерий и увеличению выхода биометана.

В рамках современной концепции двойной эффективности улучшения производства – экономической и экологической, названной еще концепцией «эко-эко»**,** имеются два подхода к повышению эффективности производства биогаза из отходов переработки сельхозпродукции, основанных на принципах *BAT* (*Best Avialable Technics)* и *BEP* (*Best Environmental Practics*), соответственно. Они включают постоянное улучшение производственных технологических параметров биохимических процессов и оборудования, поиск, разработка и внедрение наилучших доступных технических решений.

Целью наших исследований является интенсификация биохимического анаэробного сбраживания органического сырья и совершенствование оборудования, способствующих повышению выхода биогаза и содержания в нем биометана, снижения энергоемкости и трудоемкости процесса и повышения экономической выгоды.

Объектом исследований явились анаэробные процессы обработки послеспиртовой барды.

## 1.Энергетическая характеристика и оптимизация биохимических процессов

Достижение конечных задач биохимической обработки органических отходов и сточных вод базируется на комплексном использовании анаэробных и аэробных процессах (рис. 2). Их различие состоит в том [6], что аэробные процессы протекают с участием строго аэробных микроорганизмов, в присутствии растворенного кислорода, обеспечиваемого с помощью энергоемких систем аэрации, а анаэробные процессы осуществляется строго – и факультативно анаэробными микроорганизмами, в отсутствии кислорода и при этом, соответственно, нет необходимости в энергоемких системах аэрации.

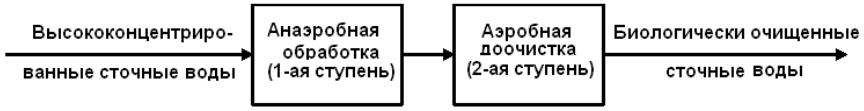



**Рис. 2.** Комбинированная анаэробно-аэробная биологическая очистка сточных вод [7].

В анаэробных же процессах, органические вещества не окисляются полностью и часть энергии исходного субстрата сохраняется в достаточно сложных промежуточных продуктах анаэробного сбраживания и в выделяющихся при этом газах брожения. Остаточные промежуточные продукты сбраживания предрасположены к последующему окислению с потреблением кислорода, что делает невозможным сброс анаэробно обработанных стоков непосредственно в водоем, т.к. могут привести к созданию кислородного дефицита в нем. Таким образом, после анаэробной очистки сточных вод необходима последующая ступень доочистки. Такая анаэробно-аэробная биологическая очистка применяется, как правило, для высоко концентрированных по биоразлагаемым органическим загрязнениям сточных вод (например, предприятий перерабатывающей пищевой промышленности).

Существует еще одно важное отличие между аэробным и анаэробным процессами, которое заключается в количестве органических веществ, превращаемых в клеточный материал, характеризующих прирост биомассы и образование осадков, требующих специальной обработки (уплотнение, стабилизация, обезвоживание и др.). Эта обработка усложняет технологическую схему очистных станций и является довольно дорогостоящей и сложной. Степень превращения органических веществ в биомассу резко отличаются для этих двух процессов. Так, при аэробной биологической очистке с помощью активного ила 50…80% органических загрязнений, выраженных через ХПК, превращается в прирост биомассы – избыточный активный ил, который нужно удалить из системы очистки и подвергнуть специальной обработке, в то время как при анаэробной очистке только 10% органических загрязнений идут в прирост биомассы, так как основную часть органических веществ анаэробные микроорганизмы потребляет для получения энергии, выход которой в реакциях энергетического обмена при анаэробном брожении невелик, поскольку органические вещества не окисляются полностью и часть энергии исходного субстрата сохраняется в достаточно сложных продуктах брожения. Именно в силу этих причин на очистных станциях систем водоотведения анаэробные процессы брожения являются более предпочтительными для обработки концентрированных субстратов осадков сточных вод.

Преимущество анаэробных процессов над аэробными обуславливается сравнением их энергетических характеристик (рис. 3).




**Рис. 3.** Сравнительная энергетическая характеристика аэробных и анаэробных процессов биологической очистки сточных вод

Как видно из рис.3, аэробная очистка потребляет примерно 100 кВт-час на 100 кг ХПК, содержащейся в исходной сточной воде, расходуемой для обеспечения аэробных процессов кислородом через систему аэрации. В отличие от нее, анаэробная очистка протекает с выделением биогаза (горючей смеси газов брожения), эквивалентного 190 кВт-час, который можно превратить в теплоноситель, часть которого расходуется на собственные нужды, т.е. на поддержание термического режима в анаэробных биореакторах; это количество энергии равно примерно 80 кВт-час. Таким образом, в результате анаэробной биологической очистки чистый выход получаемой энергии составляет: 190-80=110 кВт-час на 100 кг ХПК, в отличие от аэробной очистки, которая потребляет 100 кВт-час на 100 кг ХПК.

Как было отмечено [8, 9], анаэробно очищенные сточные воды содержат остаточное количество неокисленных продуктов брожения, которые необходимо удалить, перед сбросом стоков в водоемы, аэробным путем. Эти остаточные органические загрязнения составляют 10…20 кг ХПК/м$^3$ и, возможно, потребуют не 10…20 кВт-час на свое окисление, будучи более трудно разлагаемыми, а в 2 раза больше – 20…40 кВт-час. Даже в таком случае, на комбинации анаэробно-аэробных процессов для биологической очистки сточных вод можно обеспечить получение чистой энергии 110-40 = 70 кВт-час на 100 кг ХПК, путем ее производства, утилизируя биогаз в когенерационных установках. Это обстоятельство имеет очень важное значение, как для энергосбережения, так и для повышения надежности и эффективности работы очистных станций систем водоотведения, охраной окружающей среды от выделений газов брожения, имеющий тепличный эффект.

## 2. Факторы, обуславливающие эффективность анаэробных процессов

Поиск конкретных решений по обеспечению повышения эффективности производства биогаза из отходов переработки сельхозпродукции основан на анализе механизма биохимической трансформации органических ингредиентов и образования биогаза в процессе анаэробного брожения. Известно [6, 10]. что процесс анаэробного брожения с образованием метана проходит в две основные стадии: ацетогенной (кислотогенной) и метаногенной.

На первой, кислотогеннной стадии, вследствие гидролитического распада органических веществ в основном образуются спирты и кислоты согласно уравнению общего вида: Углеводы → $k_1H_2 + k_2CO_2 + k_3C_2H_5OH + k_4CH_3COOH + k_5C_2H_5COOH + k_6C_3H_7COOH$, сопровождаемые выделением определённых количеств газообразных продуктов: углекислый газ, водород, моноксид углерода ($CO_2$, $H_2$, CO).

Водород, который образуется преимущественно именно на ацетогенной стадии в соответствии с реакциями:

$$NADH + H^+ \leftrightarrow H_2 + NAD^+.$$

$$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H^- + 2H_2$$
$$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$$
$$CH_3CH_2CH_2COO^- + 3H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$$

является очень важным продуктом и участником процессса метаногенеза.

Концентрация образующегося водорода играет в дальнейшем решающую роль в регулировании количественного состава продуктов биохимических процессов метанообразования. Образующийся при этом углекислый газ в анаэробных условиях формирует молекулы метана вследствие конверсии $H_2/CO_2$ согласно уравнению:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O.$$

На этой же стадии образующиеся спирты взаимодействуют с углекислым газом, выделившимся также на первой стадии биохимического процесса, окисляются до кислот, а последние расщепляюся в более низкомолекулярные соединения - кислоты, кетоны, формальдегид и др. Все эти превращения сопровождаются образованием и выделением метана:

$$2C_2H_5OH + CO_2 = CH_4 + 2CH_3COOH$$
$$3C_4H_9OH + CO_2 = CH_4 + 2C_3H_7COOH$$
$$4CH_3CHOHCH_3 + CO_2 = CH_4 + 4CH_2COCH_3 + 3H_2O$$

На метаногенной стадии под действием метаногенных бактерий происходит конверсия ацетата и/или формиата в метан:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2;$$
$$4HCOO^- + 4H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O + CO_2$$

Метан образуется в результате анаэробно протекающего процесса жизнедеятельности метановых биоорганизмов, связанного с промежуточной стадией формирования и выделения углекислого газа, который является питательной средой для развития метановых микроорганизмов, вырабатывающих метан по реакциям общего вида: $4H_2A + CO_2 \rightarrow 4A + CH_4 + 2H_2O$, где $H_2A$ – любое соединение, для которого у данного организма есть фермент дегидраза [11]. Таким образом с помощью анаэробных микроорганизмов $CO_2$ восстанавливается в метан, а также расходуется для построения клеточного вещества метановых бактерий. В связи с этим углекислый газ, содержащийся наряду с метаном в составе биогаза, можно рассматривать как продукт неполного биохимического взаимодействия имобилизованной микрофлоры с органическими компонентами сточных вод.

В связи с этим, задача повышения выхода биометана в составе биогаза может быть достигнута несколькими путями: оптимизацией температурного режима и технологических параметров процесса, возможностями экзогенного введения дополнительного количества водорода в процесс метаногенеза для повышения эффективности этого процесса, а также за счет биохимического стимулирования развития микроорганизмов в анаэробных условиях.

## 3.Повышение эффективности биогазовой технологии.

**Влияние температурных факторов и органической нагрузки на процесс.** Наши исследования температурных режимов функционирования анаэробных биореакторов с прикрепленной микрофлорой [18] показали (рис.4), что эффективность анаэробной обработки утиного помета в психрофильном режиме, при температурах 10 и 20°C, составили 51,4…78,5% и 65,0…86,2%, соответственно. В мезофильном режиме, при температурах 30 и 35°C, эти показатели составили 81,8…94,9% и 73…95,9%, соответственно, в зависимости от продолжительности обработки.




**Рис.4.** Зависимость эффективности анаэробной очистки от длительной обработки, органической загрузке биореактора и температуры обрабатываемой среды: 1-10ºC; 2-20ºC; 3-30ºC; 4-35ºC.

_____ зависимость от органической нагрузки
-------- зависимость от длительности обработки

Удельный выход/продукция биогаза отнесенная к 1м$^3$ биореактора, как и эффективность очистки, зависит от температуры среды и органической нагрузки, что продемонстрировано на рис.5.

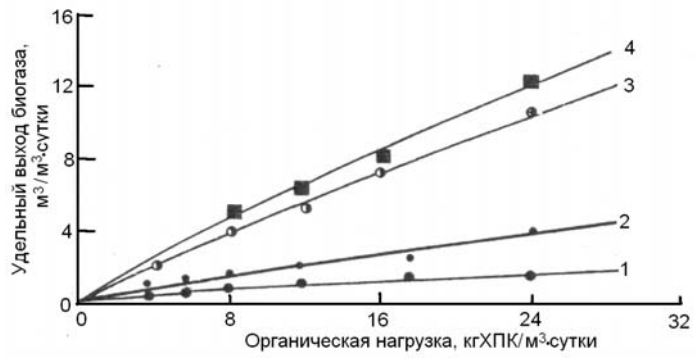



**Рис.5.** Зависимость удельного выхода биогаза в расчете 1м$^3$ биореактора от органической нагрузки биореактора и температуры анаэробной очистки (при оптимальной длительности обработки 1,5 суток): 1-10ºC; 2-20ºC; 3-30ºC; 4-35ºC.

Удельный выход биогаза в расчете на 1 кг удаленной ХПК колеблется, в зависимости от органической нагрузки биореактора и температурного режима анаэробной очистки, в пределах от 0,117 м$^3$/кг ХПК при температуре 10°C и длительности обработки 0,67 суток и до 0,520м$^3$/кг ХПК при температуре 35°C и длительности обработки 1,5 суток.

Соответствующие кривые, представленные на рис.6, показывают более явную зависимость от температурного режима, чем от органической нагрузки биореактора. Это подтверждает вывод, что анаэробная очистка более выгодна и эффективна при мезофильном режиме обработки (30…35°C).

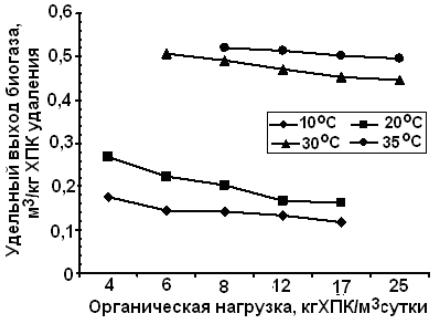



**Рис. 6.** Зависимость удельного выхода биогаза, отнесенного к 1 кг удаленной ХПК, от органической нагрузки биореактора и температуры среды.

Таким образом, исследованная технология анаэробной биологической очистки сточных вод в биореакторах с прикрепленной микрофлорой (затопленные анаэробные биофильтры) позволяет сократить длительность обработки до 1…2 суток, а при низких концентрациях биоразлагаемой органики (характерных для бытовых сточных вод) и до 4…8 часов, что означает в 5…10 до 30 раз меньше чем соответствующая длительность обработки в традиционных метантанках со свободно плавающей микрофлорой (анаэробным активным илом). Это, соответственно, означает во столько же раз меньшие объемы сооружений/биореакторов [7].

Длительные, на протяжение нескольких лет, экспериментальные исследования [7, 19] полупроизводственного анаэробного биореактора – затопленного биофильтра с восходящим движением потока обрабатываемой сточной жидкости – показали что этот тип биореакторов менее чувствителен к колебаниям температуры, к перегрузкам по органическим загрязнениям и даже к длительным перерывам в подаче сточной жидкости (от одного дня до нескольких месяцев), что придает им повышенную надежность и долговечность в эксплуатации.

**Влияние водорода на биогазовый процесс.** Наряду с метаном и углекислым газом, водород является сопутствующим элементом, выделяющимся в результате протекания многих биохимических реакций [6. 11]. В биохимической технологии он образуется на ацетогенной стадии брожения при расщеплении спиртов и жирных кислот, приводя к образованию уксусной кислоты, водорода и углекислого газа по реакциям:

$$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H^- + 2H_2$$

$$CH_3CH_2COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^- + 3H_2$$

В отсутствии акцепторов электронов, микроорганизмы при брожении способны восстанавливать протоны, в результате которых также происходит выделение водорода. Такие реакции, реализуемые в микроорганизмах, связанны с разложением образующихся промежуточных соединений - пирувита, формиата, ацетальдегида и пиридиннуклеотидов ($НАД(Ф)H_2$) согласно схемам [5]:

$$Пируват \rightarrow Ацетил\text{-}КоФ + CO_2 + H_2$$

$$Формиат \rightarrow CO + H_2$$

$$Ацетальдегид \rightarrow Ацетат + H_2$$

$$НАД(Ф)H_2 \rightarrow НАД(Ф) + H_2$$

Один из основных биохимических процессов, связанных с выделением водорода в результате так называемой *шифт*-реакции, основан на конверсии образующегося в промежуточных биохимических условиях монооксида углерода (CO) с молекулами воды, протекающей в одну стадию по уравнению: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , используя эту реакцию для дополнительного получения энергии. В этом случае выделение водорода катализируется двумя ферментами: гидрогеназой и специфической CO-гидрогеназой, работающими вместе [11].

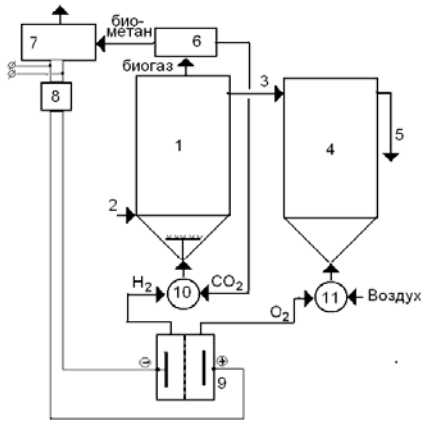



**Рис.7**. Схема анаэробно-аэробной обработки органических отходов с системой очистки биогаза, метаногенной конверсии $CO_2/H_2$ в $CH_4$ для когенерации тепловой и электрической энергии [13]: 2 – метантенк; 2 – ввод сточных вод; 3 – система перетока; 4 – аэробный биореактор; 5 – отвод очищенных сточных вод; 6 – система этаноламиновой очистки биогаза; 7 – когенерационная установка; 8 – выпрямитель; 9 – водородный диафрагменный электрогенератор водорода; 10, 11 - смесители газов.

В процессах метанообразования бактерии используют водород также для его трансформации с углекислым газом до метана: $CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$. Однако, в этом процессе количество образующегося водорода, по-видимому, является недостаточным, вследствие чего в составе биогаза практически всегда присутствует повышенное количество негорючего углекислого газа, являющегося продуктом неполного метаногенеза. В связи с этим, нами предложено дополнительное

введение водорода в метаногенный процесс в целях его биохимической трансформации для повышения выхода биометана в составе биогаза.

Согласно данным изотопного анализа было установлено, что при восстановлении $CO_2$ принимает участие его молекулярная форма, а не карбонат-ионы, а атомы водорода при образовании молекул метана выделяются из воды [10, 11]. Первичной стадией этого процесса является их взаимодействие, стимулированное бактериями *Mb.Termoautottrophicum*, с образованием промежуточных соединений – метанофурана и формилметанофурана (МФ, согласно уравнению общего вида: $H_2 + CO_2 \leftrightarrow МФ + H_2O$.

Это дало основание предложить биохимическую технологию согласно схеме, представленной на рис. 7. Выделяющийся биогаз в анаэробном реакторе (1) походит очистку от $CO_2$ на абсорбере (6), после чего очищенный биометан подается на когенерационную установку (7), при этом часть вырабатываемой электроэнергии используется для питания выпрямителя (8) и электрохимического генератора водорода (9). Выделяющийся электролизный $H_2$ затем смешивается в газовом смесителе (10) с $CO_2$ и их смесь в пропорции, близкой к 4:1 вводится в анаробный биореактор (1) для метаногенной конверсии в $CH_4$.

Системный подход к решению биогазовых проблем позволил, в частности, предложить несколько вариантов очистки и кондиционирования биометана для повышение его энергетической ценности, и утилизации выделенного $CO_2$, включающих абсорбционные технологии и оборудование для их осуществления [12, 21, 22], реагентно-химические [23, 24], альготехнологии с использованием микроводорослей [25]. Процесс этаноламиновой очистки биогаза может производиться в абсорбере в периодического действия, снабженный системой автоматического управления этим процессом [12], или непрерывного действия [21]. Он описывается следующими химическими реакциями:

$$2RNH_2 + H_2O + CO_2 \underset{100-105^\circ C}{\overset{20-40^\circ C}{\rightleftharpoons}} (RHNH_2)CO_3$$

$$2R_2NH_2 + H_2O + CO_2 \underset{100-105^\circ C}{\overset{20-40^\circ C}{\rightleftharpoons}} (R_2HNH_2)CO_3$$

$$(R_2HNH_2)CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{100-105^\circ C}{\overset{20-40^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2RHNH_2HCO_3$$

$$(R_2HNH_2)CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{100-105^\circ C}{\overset{20-40^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2RHNH_2HCO_3$$

где R- радикал $–CH_2CH_2(OH)$.

Таким образом, в результате этих процессов на конечной стадии образуются двууглекислые соли этаноламинов, находящихся в жидком состоянии, при этом химические реакции протекают практически моментально. В результате очищенный биометан с его содержанием до 95-98 % направляется на когенерационную установку для получения тепловой и электрической энергии. По мере насыщения образующихся солей в абсорберах при нагреве до 100-105 $^oC$ они легко регенерируются с выделением $CO_2$, который направляется в анаэробный биореактор для интенсификации биохимического процесса метанообразования.

Предложенная технологическая схема включает оборудованием для получения и подачи водорода в метаногенное пространство. В качестве источника водорода используется диафрагменный электролизер в котором для получения чистых водорода и кислорода процесс электролиза проводится в ваннах с разделенными диафрагмой анодного и катодного пространств. Важной характеристикой процесса является величина перенапряжения выделения водорода, для чего нами разработаны методы модифицирования поверхности электродов с развитой удельной поверхностью, активированной путем химико-каталитического нанесения покрытий сплавами Ni-Mo, Ni-W или Ni-Re. Описание этих методов и конструкций электрореакторов приведено

нами в [26]. Применяемые объемно-пористые проточные электроды из пенникеля ячеистой структуры обладает повышенной электропроводностью и высокой активной удельной поверхностью, превышающей на 2-3 порядка площадь плоской поверхности листовых электродов, позволяет увеличить рабочую плотность тока и эффективность их работы, снизить габаритные размеры электролизера и сделать его более компактным с одновременным повышением количества выделяемого водорода на единицу объема электролизера.

Фактическое напряжение на электродах такого электролизера составило 1,8 *В,* производительность процесса, (габаритная площадь катода 1дм$^2$) - 15,74 см$^3$$H_2$/ч. удельные энергозатраты на выделение водорода - 3,05…3,15 кВт·ч/м$^3$ $H_2$. Электрохимически полученый водород, дозированно смешивается с углекислым газом в расчётном объемном соотношении и после вывода биохимического процесса метанообразования на рабочий режим, полученная газовая смесь $CO_2$/$H_2$, подаётся в метаногенное пространство биореактора [16].

1. **Стимулирование процессов метаногенеза.** Представляет большой практический интерес новое направление совершенствование биохимической технологии с использованием биологически активных веществ (БАВ), которое позволяет повысить производительность процесса метаногенеза и увеличить выход биометана. Технология анаэробного сбраживания барды включает нейтрализацию кислой реакции среды отхода до pH=7,0-7,2, и использовании биологически активных веществ в качестве добавок, стимулирующих процесс метаногенеза.

При введении биостимуляторов в биохимический процесс даже в незначительных количествах повышается скорость роста бактерий и интенсивность анаэробного сбраживания. Это приводит к снижению времени процесса, что, в свою очередь, может существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты. Получены хорошие результаты при использовании для этих целей «мелафена» – синтетического стимулятора развития растений, являющегося меламиновой солью бис(оксиметил)фосфиновой кислоты [17].

Изучение действия БАВ производилось путем анаэробного сбраживания барды винного и спиртоперегонного производства. Для интенсификации процессов метаногенеза нами выбрано новое направление по получению и испытанию в качестве биологически активных веществ природных изопреновых соединений с возрастающим количеством функциональных групп в молекуле.

Среди них – ряд соединений тритерпенового ряда природного происхождения, принадлежащих к группе каротиноидов, которые содержатся в составе растительных масел – оливковом, хлопковом, льняном, а также содержащихся в берёзовом соке и дегте. При введении биостимуляторов в биохимический процесс даже в незначительных количествах повышается скорость роста бактерий и интенсивность анаэробного сбраживания. Это приводит к снижению времени процесса, что, в свою очередь, может существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты [14,15,20].

Как показали испытания (рис.8), композиция таких соединений типа BIOSTIM-$SBCH_4$ способствуют интенсификации процесса анаэробного сбраживания органического субстрата барды, и как следствие, повышению общего выхода биогаза, а в ряде случаев – и содержания в нём метана. Их использование в 3-4 раза повышает скорость выделения газа и производительность процесса метаногенеза. Одновременно с этим, их введение в метаногенный процесс приводит к увеличению доли метана в составе биогаза с 65-70 % до 90-95%.

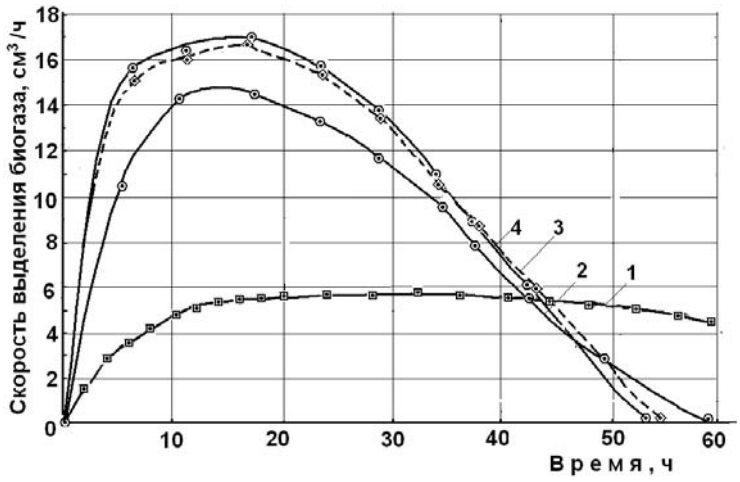



**Рис. 8**. Скорость выделения биогаза при анаэробном сбраживании послеспиртовой барды в зависимости от концентрации биологически активной композиции BIOSTIM-SBCH$_4$: 1 – контроль; 2 – 2,5 мг/л; 3 – 5,0 мг/л; 4 – 10,0 мг/л. Условия: $V_{реактора} = 3$ дм$^3$.

Согласно полученным результатам лабораторных исследований, применение композиционных добавок биологически активных веществ (БАВ) позволяет получить практически тот же объем биогаза, что и на контроле, только в 3,7 раза быстрее, при этом скорость выделения биогаза почти в 4 раза выше. Концентрации вводимых композиционных микродобавок БАВ, составляющих 7,0±2 мг/л в состав обрабатываемой барды является оптимальным, поскольку их содержание более чем 9-10 мг/л не сопровождается увеличением скорости продуцирования газа и усилением интенсивности метаногенеза, поэтому является нецелесообразным.

Необходимо отметить, что использование разработанной композиции БАВ не только сокращает *лаг*-фазу и активирует быстрый рост микробного сообщества в биореакторах, но и существенно укорачивает стационарную фазу их развития. Это способствует ускорению протекания биохимических метаногенных процессов, повышению выхода биогаза и позволяет быстрее утилизировать отход. Благодаря антиоксидантной, антигипоксантной и антимутагенной активности, они стабилизируют клеточные мембраны микроорганизмов, повышают их устойчивость к повреждению в условиях недостатка кислорода и, одновременно с этим, препятствует перекисному окислению липидов. Таким образом, испытания показали, что применение БАВ в метаногенной технологии является перспективным.

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено влияние температурных факторов и органической нагрузки на биохимические процессы обработки высококонцентрированных сточных вод от органических загрязнений и стабилизации осадков. Показано, что сравнительная эффективность анаэробной обработки утиного помета в психрофильном режиме, при температурах 10 и 20°С, составили 51,4…78,5% и 65,0…86,2%, соответственно. В мезофильном режиме, при температурах 30 и 35°С, эти показатели составили 81,8…94,9% и 73…95,9%, соответственно, в зависимости от продолжительности обработки. Удельный выход биогаза в расчете на 1 кг удаленной ХПК колеблется, в зависимости от органической нагрузки биореактора и температурного режима анаэробной очистки, в пределах от 0,117 м$^3$/кг ХПК при температуре 10°С и длительности обработки 0,67 суток и до 0,520м$^3$/кг ХПК при температуре 35°С и длительности обработки 1,5 суток.

2. Предложены новые технические решения селективной очистки и кондиционирования биометана, включающих абсорбционные этаноаминовые технологии, реагентно-химические, и процессы альготехнологии с использованием микроводорослей, повышающих содержание метана в биогазе до 95-98 об.% как

повышают энергетическую калорийность биометана как альтернативного источника энергии для повышения его энергетической ценности.

3. Показана роль водорода в механизме метаногенных процессов, что дало основание предложить новую комбинированную технологию его дополнительного дозирования совместно с углекислым газом, выделяемом в процессах очистки биогаза, для повышения выхода биометана. Разработаны новые электролизные процессы с низким перенапряжением выделения водорода, позволивших генерировать его в рентабельных условиях при удельных энергозатратах до 3,05-3,15 кВт·ч/м$^3$ $H_2$, близких к теоретическим.

4. Разработана новая концепция биохимического стимулирования процессов метаногенеза с использованием природных биологически активных веществ, и найдены микродобавки типа BIOSTIM-SBCH$_4$, повышающие выход биометатана в составе биогаза с 60-70 до 90-95 об.% и производительность анаэробного сбраживания барды спиртоперегонных производств в 2-3 раза.

**Литература**

[1]. Speece R.E. Anaerobic Biotechnology. Tennessee: Publiched by Archae Press, USA. -393p.
[2]. Добрынина О.М., Калинина Е.В. Технологические аспекты получения биогаза. В: Вестник Пермского государственного технического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности, 2010, №2, с. 33-40.
[3]. Корзникова М.В., Блохин А.Ю., Козлов Ю.П. Оценка степени конверсии органического вещества отходов животноводства и птицеводства в биогаз (на примере РФ). В: Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация, 2008, №2, с.108-111.
[4]. Шеина О.А., Сысоев В.А. Биохимия процесса производства биогаза как альтернативного источника энергии. В: Вестник ТГУ, 2009, т.14, вып.1, с. 73-76.
[5]. Barker H.A. Biological formation of methane. In: Bacterial fermentations. – N.Y., 1956, p. 1-95.
[6]. Унгуряну Д.В. Анаэробное сбраживание и рациональные пути получения биогаза из сточных вод и жидких органических отходов и осадков. В: Проблемы и перспективы использования нетрадиционных источников энергии. Тез. докл. РНТК, Кишинэу 19-20 сентября 1989, с. 112-115.
[7]. Ungureanu D., Balmuş L. Biological wastewater treatment using fixed film. In: „Inovations in the field of water supply, sanitation and water". Paper of Conference of the young scientists and researchers, Bucharest, 15-17 June 2005, p.p. 97-102.
[8]. Ковалев В. В., Унгуряну Д.В. и др. Новые решения по интенсификации биохимических процессов очистки сточных вод и генерации биогаза. В: „Ecological Chemistry" International Conference, May 20-21, 2005, Chişinău, p.p.333-335.
[9]. Ungureanu D., Ioneț I. Anaerobic treatment modling of winery waste water. In: Abstract Book of Second International Conference „Ecological Chemistry", October 11-12, 2002, Chişinău, p.p. 180-183.
[10]. Ковалев В., Ковалева О., Дука Г., Гаина Б. Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия. Chişinău;Tipogr.A.Ş.M., 2007. -344p.
[11]. Калюжный С.В., Пузанков А.Г., Варфоломеев С.Д. Биогаз: Проблемы и решения. Серия: «Биотехнология», т.21, Москва:ВИНИТИ, 1988. -190с.
[12] Pat. MD. Nr 2334 Procedeul de epurare anaerobă a apelor reziduale şi instalația automată pentru realizare acestuia. (Способ анаэробной очистки сточных вод и автоматическое устройство для его осуществления). Covaliova O., Covaliov V.,Ungureanu D., Malina J., USA. Publ. BOPI nr.12, 2003
[13] Pat. Nr 2795 Procedeu pentru epurea apelor uzate cu metode anaerob-aerob (Способ биохимической анаэробно-аэробной очистки сточных вод). Covaliov V., Ungureanu D., Covaliova O., Gaina B., Duca Gh. Publ. BOPI, nr.6, 2005

[14] Cerere Nr. 2011-0075 MD, din 2011.07.15. Procedeu de prelucrare cu metoda anaerobă a deşeuri agricole şi obţinere a metanului (способ анаэробной переработки сельскохозяйственных отходов и получение биометана) V.Covaliov, V.Bobeica, O.Covaliova, Gh.Duca, I.Sencovschaia
[15] Cerere nr. 2011-0061 MD din 2011.06.02. Procedeul de epurare anaerobă a apelor reziduale витамина $B_{12}$ и метана V.Covaliov, O.Covaliova, Gh.Duca, V.Bobeica
[16] Cerere Nr. 2011-0059 MD din 02.06.2011. Procedeu biochimic de utulizare a dioxidul de carbon (способ биохимической утилизации углекислого газа) V.Covaliov, O.Covaliova, Gh.Duca, V.Bobeica
[17]. Эффект мелафена на развитие культур цианобактерий и зеленых микроводорослей в стрессовых условиях / Е. Л. Барский, И. О. Шандиева, Я. В. Саванина, и др. Вестник Московского государственного университета, No.1, 2011, с. 15-20.
[18] Pat. Nr.187Y MD. Procedeu de obţinere a încărcăturii volumice pentru fixarea microflorei şi reactor anaerob cu utilizarea acesteia pentru epurarea biochimică a apelor uzate (Способ получения объемной загрузки для фиксирования микрофлоры анаэробного реактора для биохимической очистки сточных). Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Publ. BOPI, nr.4, 2010
[19] Pat. Nr 2794 MD. Reactor anaerob . Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D. Publ. BOPI, 6, 2005
[20] Cerere 2011-0060 MD din 2011.06.02. reactor combinat pentru obţinerea adaosuri vitaminoase pentru furajer şi metan (Комбинированны биореактор для получения витаминизированной кормовой добавки и метана). Covaliov, O.Covaliova, D.Ungureanu, V.Nenno, V.Bobeica, Gh.Duca,
[21] Pat. Nr 67Y MD, Instalaţia pentru epurare biogazului ţi regenerării a bioxidului de carbon (Устновка для очистки биогаза с регенерацией диоксида углерода). Covaliova O. Covaliov V. Ungureanu D. Duca Gh. Nenno V.. Publ. BOPI, nr.8, 2009
[22]. Pat. Nr.105Y MD Instalaţia pentru colectarea şi epurare a biogazului (Установка для сбора и очистки биогаза).Covaliov V., Nenno V., Sliusarenco V., Covaliova O.. Publ. BOPI, nr.11. 2009.
[23]. Pat. Nr. 3928 MD. Instalaţia pentru continuă epurării a biogazului (Установка для непрерывной очистки биогаза). Covaliov V., Nenno V., Covaliova O., Ungureanu D.. Publ BOPI, nr.6, 2009.
[24]. Pat. Nr 2767 MD. Procedeu şi instalaţia pentru înlăturare a hidrogenului sulfurat din biogaz (Способ и устройство для удаления сероводорода из биогаза) Covaliov V. Ungureanu D. Covaliova O. Suman I. Duca Gh. Publ. BOPI, nr.5, 2005.
[25]. Cerere Nr. 2010-0119 MD din 2010.10.25. Instalaţia pentru epurerea combinată a biometanului (Устройство для комбинированной очистки биометана. V.Covaliov, O.Covaliova, V.Nenno, D.Ungureanu
[26]. Ковалев В.В., Ковалева О.В., Дука Г.Г., Иванов М.В. Совершенствование электрохимических процессов для водородной энергетики. В: Проблемы региональной энергетики, 2011, №1, с. 3-15.

## Сведения об авторах:

**Ковалев Виктор Владимирович**, Научно-исследовательский Центр прикладной и экологической химии Молдавского государственного университета, зав. лабораторией электрохимических процессов и экологически чистых технологий, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, область научных интересов – физико-химические и биохимические процессы в решении проблем промышленной экологии.
E-mail: viktor136cov@yahoo.com
**Унгуряну Дмитрий Васильевич**, Технический университет Молдовы, кафедра Экотехники, Экологического Менеджмента и Водной Инженерии ЮНЕСКО/Кусто Технического Университета Молдовы, доктор технических наук, профессор. Область научных интересов – методы и технология биологической очистки очистки различных видов органосодержащих стоков и обработки осадков, анаэробные биореакторы и затопленные биофильтры с загрузкой для прикрепления микрофлоры.
E-mail: dumitru42@yahoo.com
**Ковалева Ольга Викторовна**, Университет Академии наук Молдовы, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук. Область научных интересов – процессы и аппараты природоохранной технологии и экологической химии; кинетика и катализ химико-технологических процессов; биохимия; фото- и электрохимия.
E-mail: Covaleva.Olga@yahoo.com