CZU: 662.767

Повышениие энергетических характеристик биогаза: Часть 1. Технологические факторы, влияющих на процесс метаногенеза







*КОВАЛЕВ В.В., докт.хим.наук

**КОВАЛЕВА О., докт.хаб.хим.наук

*Ненно В.Э., докт.техн. наук

*Институт исследований и инноваций Молдавского госуниверситета
**Институт химии

Биогазовые технологии в мире интенсивно развиваются для решения энергетических проблем в промышленности, в сельском хозяйстве, в быту. Они основаны на процессах анаэробного сбраживания жидких и твердых отходов и представляют собой одно из перспективных направлений, относящихся к альтернативной «зеленой» энергетике, обеспечивая получение биометана для генерирования электрической и тепловой энергии из биомассы органических отходов [1].

Получение биогаза является важной частью общей концепции устойчивого развития, основанной на производстве высокоэнергетических топливных агентов из восстанавливаемого растительного сырья. Энергетическим материалом может служить биомасса жидких пищевых, сельскохозяйственных, коммунальных отходов и побочных продуктов других видов производств. При этом 86% биогазового потенциала содержится в сельскохозяйственном сырье и лишь 8% – в промышленных и коммунальных отходах. Из 1 м^3 биогаза в когенерационной установке можно получить 2,4 кВт электроэнергии, и еще в 2 раза больше – тепловой энергии. Биогазовая система весьма экономна: потребляет всего 10-15 % от производимой энергии зимой, и 3-7% летом. Выход биогаза зависит от содержания сухого вещества в ферментируемой биомассе. Из тонны навоза крупного рогатого скота получается 50-65 м^3 биогаза с содержанием метана 60 %, и 150-500 м^3 биогаза с содержанием метана до 60-70 % из растительного сырья [2].

1. Теоретические и практические аспекты биогазовой технологии

Механизм биохимических процессов достаточно сложен и является многостадийным, однако в общем виде его можно описать следующим образом: *органические материалы* + $H_2O \rightarrow$ *биомасса* $\rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2 + NH_4^+$. Первая фаза характеризуется процессами гидролизного расщепления сложных полимерных молекул (белков,

липидов, полисахаридов и др.) с получением более простых компонентов: аминокислот, углеводов и других мономеров. Вторая фаза – ферментация, протекающая с разрушением мономеров до низших кислот и спиртов, аммиака и сероводорода. Третья, ацетогенная фаза, протекает с образованием водорода, углекислого газа, формиата, ацетата. И, наконец, четвертая, метаногенная фаза приводит к формированию молекул метана (CH_4). Этот достаточно сложный комплекс превращений протекает с участием множества микроорганизмов, количество видов которых может достигать около тысячи [3].

Указанные фазы можно подразделить на две стадии. На первой из них, охватывающей первые три фазы, под действием микроорганизмов протекают процессы гидролиза и ферментативного расщепления органических веществ, превращающих сложные органические вещества в низшие жирные кислоты, спирты, углекислоту, аммиак, водород и другие вещества. Длительность протекания этих процессов измеряется часами. На второй стадии метанообразующие бактерии превращают продукты первой стадии в метан и другие газообразные вещества. Эта стадия протекает в течение нескольких суток и в целом лимитирует весь биохимический процесс.

Качество биогаза определяется в первую очередь содержанием в нем метана. Выделяющийся CO_2 разбавляет биогаз и снижает его энергетические показатели. В реальных условиях метаногенеза в среднем содержание метана в составе биогаза обычно 50±10 об.%, а CO_2 находится в пределах 30-45%. Одновременно с этим в его составе практически содержатся примесные газы в разных количествах (CO_2, H_2S, NH_3 и других). При этом CO_2 не только снижает калорийность биогаза, но, как и H_2S, является химически агрессивным, поэтому может представлять риск коррозии металлов и выхода из строя трубопроводов и оборудования. Это связано с тем, что повышенных давлениях, которое создается вследствие конденсации воды в трубопроводах, образуется углекислота, а агрессивный H_2S трансформируется в серную кислоту, способную образовывать с органическими компонетами соединения из класса тиолов (меркаптанов). Предотвращение таких рисков требует очистки биогаза от сопутствующих агрессивных веществ, и одновременно удаления воды в нем до уровня ниже точки ее конденсации.

Для предотвращения образования NO_x в процессах горения необходимо ограничить содержание аммиака в биогазе. Кроме того, наличие аммиака в биогазовом топливе приводит к сокращению срока службы моторного масла в системах оборудования. Среди других вредных веществ в составе биогаза могут быть силоксаны, галогенизированные углеводороды и фосфины, а также другие соединения, которые могут попасть с ферментируемыми органическими отходами в состав биогаза и при его сжигании вызывать коррозию оборудования и вывод его из строя.

Загрязненный биогаз не удовлетворяет требованиям для использования в ряде производственных процессов, в частности, для заправки автомобильного транспорта. Он также не соответствует требованиям для подачи в централизованную распределительную газовую сеть. Так, из-за отсутствия системы газоочистки построенная биогазовая станция на мусорной свалке Цынцарены (Молдова) не могла быть запущена в эксплуатацию. Вместе с тем, проблема получения высококалорийного, очищенного от вредных примесей биогаза по стандартным требованиям сертификации качества слабо отражена в научно-технической литературе. Поэтому проблема увеличения содержания метана в составе биогаза до 95-97% более, что близко по составу к природному газу, является актуальной [4].

Путями достижения этой цели являются прежде всего совершенствование технологии метаногенеза, а также глубокая очистка биогаза от примесных газообразных и жидких компонентов. Эти задачи являются многогранными и требуют комплексного подхода (рис.1).



Рис.1. *Технологические пути получения высококалорийного биометана*

Двуокись углерода разбавляет биогаз и приводит к снижению его энергетических показателей. Кроме того, по балансовому расчету, в метаногенном процессе количество образующегося водорода является недостаточным для образования CH_4. Поэтому актуальной является разработка методов увеличения содержания метана в биогазе. Это может быть достигнуто двумя основными способами: 1) оптимизацией технологии путем ввода ферментативных компонентов или фитокатализаторов - биологически активных соединений, способствующих развитию метаногенных бактерий, и 2) селективной очисткой биогаза от сопутствующих газов (CO_2, H_2S, NH_3 и других). С этим тесно связано решение задач утилизации и обезвреживания газожидкостных отходов и сточных вод, направленных на обеспечение экологической чистоты биохимического производства. Перечисленный ряд взаимосвязанных проблем может быть решен на основе комплексных решений.

2. Изучение влияния биологически активных веществ на повышение выхода биометана

Экспериментальная часть

Среди различных видов биомассы, используемой в биогазовых технологиях, для исследований была выбрана барда спиртоперегонного производства (СП) и осадки сточных вод. Барда СП представляет собой жидкую суспензию желтоватого цвета с влажностью 91,3-91,6%, незначительным содержанием сухого вещества – 8,4-8,8% и кислой реакцией среды (pH=5,4). Исходная барда содержит аэробную гетеротрофную микрофлору. Общее содержание углерода составляет 4,25% от сырой и 49,5% от сухой массы отхода. Отход характеризуется высокими показателями ХПК и $БПК_5$ – 28250 и 17800 мгO_2/л соответственно. После нейтрализации и подщелачивания барда может быть использована как среда для культивирования метанобразующих бактерий.

Из числа известных БАВ для исследований были выбраны ряд добавок природного происхождения: бетулинол ($C_{30}H_{50}O_2$), содержащийся в берёзовом соке и дегте, заполняющий полости клеток пробковой ткани, обеспечивая белый цвет березовой коры, а также сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен), который содержится в количестве до 8-10% в составе семян амаранта и в ряде растительных масел – оливковом, хлопковом, льняном [5].

Изучение влияния биологически активных веществ на процесс метаногенеза проводили на специально разработанной установке из 4 биореакторов (рис.2). Общий объем каждого биореактора составляет 5000 см^3, полезный объем – 3500 см^3. Установка состоит из герметичного биореактора 1, размещенного в термостатируемом объеме, устройства вывода и контроля объёмов получаемого биогаза, образующегося осадка и очищенной жидкости. Такая установка позволяла одновременно изучать процесс очистки биогаза от примесей CO_2 и H_2S.

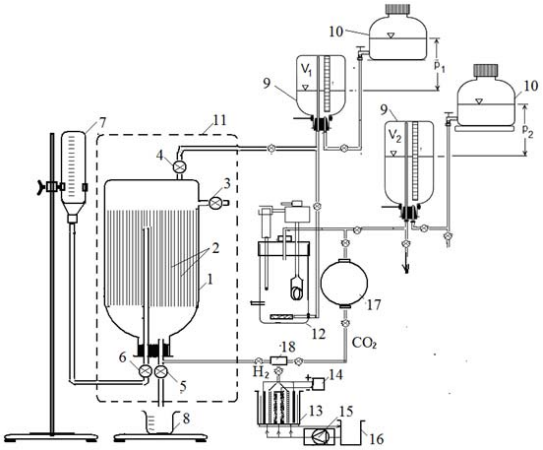


Рис. 2. ***Схема лабораторной установки для биохимического генерирования биогаза и его очистки от примесей (обозначения приведены в тексте)***

Биогаз, полученный в биореакторе 1, аккумулировался в тарированной ёмкости 9, вытесняя из неё воду в ёмкость 10. При этом контролировались параметры биогаза: объем (V_1) и давление (P_1), определяемое по разности высот уровней воды. После накопления нужного для эксперимента объема биогаза вентиль подачи биогаза 4 перекрывался. При увеличении разности высот ёмкостей 9 и 10 в объеме 9 создавалось давление, необходимое для пропускания газа через устройство очистки 12. Поступающая из ёмкости хранения воды 10 жидкость вытесняла газ из тарированной ёмкости и с необходимым давлением и расходом направляла его в устройство для очистки газа.

Прошедший очистку газ собирался в устройстве, состоящем из тарированной емкости 9 и емкости хранения воды 10. На выходе из устройства по очистке биогаза также контролировались объем (V_2), давление (P_2) и температура газа. Установка позволяет контролировать работу различных устройств по очистке биогаза, последовательно подключая их в схему.

Для иммобилизации микрофлоры в биореакторы были помещены прутья виноградной лозы с общей поверхностью загрузки 8000 см^2 [8]. Эксперимент проводился в анаэробных условиях, при постоянной температуре 33,0 ± 0,1^0 С.

Культивирование и адаптация анаэробной микрофлоры производилась по известной методике путем инокуляции осадка сточных вод очистных сооружений г. Кишинева. В течение месяца в биореакторах производилось наращивание биомассы метаногенных микроорганизмов в контролируемых условиях процесса, с постоянным добавлением в них питательной смеси, содержащей сахар и молоко (3:1). Культивирование микрофлоры производилось с периодическим циклическим введением субстрата. Индикаторами перехода от ацетогенной к метаногенной стадии в биореакторах являлись достижение значений pH=7,4-7,6 и стабильный объем выделяемого биогаза. Для ускорения перехода в течение 15 суток питательную смесь подщелачивали раствором едкого натра до pH=13,0. В течение последующих 20 суток режим введения питательной смеси оставался неизменным, pH в биореакторах поддерживался на уровне 7,4-7,6. Одновременно проводились замеры объема выделяемого газа и его состав. Одинаковые значения этого показателя в течение 5-7 суток свидетельствовали о завершении процесса выращивания микрофлоры в биореакторах.

Влияние биологически активных веществ (БАВ) на процесс метаногенеза оценивалось по изменению скорости выделения газа и содержания в нем метана. Эксперименты проводили в анаэробных условиях. Измерения проводили с 10 по 54 ч с момента введения свежей барды. Показания снимали после 2-х циклов подкормки и последующих 3-х циклов подкормки. Общее время одного эксперимента составляло 300 часов. Химические показатели оценивали по показателям pH, влажность, содержание сухого вещества, содержание общего углерода в исходной барде стандартными методами. Показатели ХПК и БПК$_5$ регистрировали по стандартной методике, объем газа – волюмометрическим методом, состав биогаза – хроматографическим методом.

Микробную биомассу (МБ) в осадке сточных вод определяли регидратационным методом. Численность микроорганизмов (в том числе аэробных гетеротрофных) определяли методом посева на твердые питательные среды. Опреде-

ление метанобразующих бактерий в исходной барде осуществлялось с использованием методики Хангейта, CO_2-продуцирующую способность осадка оценивали методом титрования, а активность дегидрогеназы определяли колориметрическим методом [6].

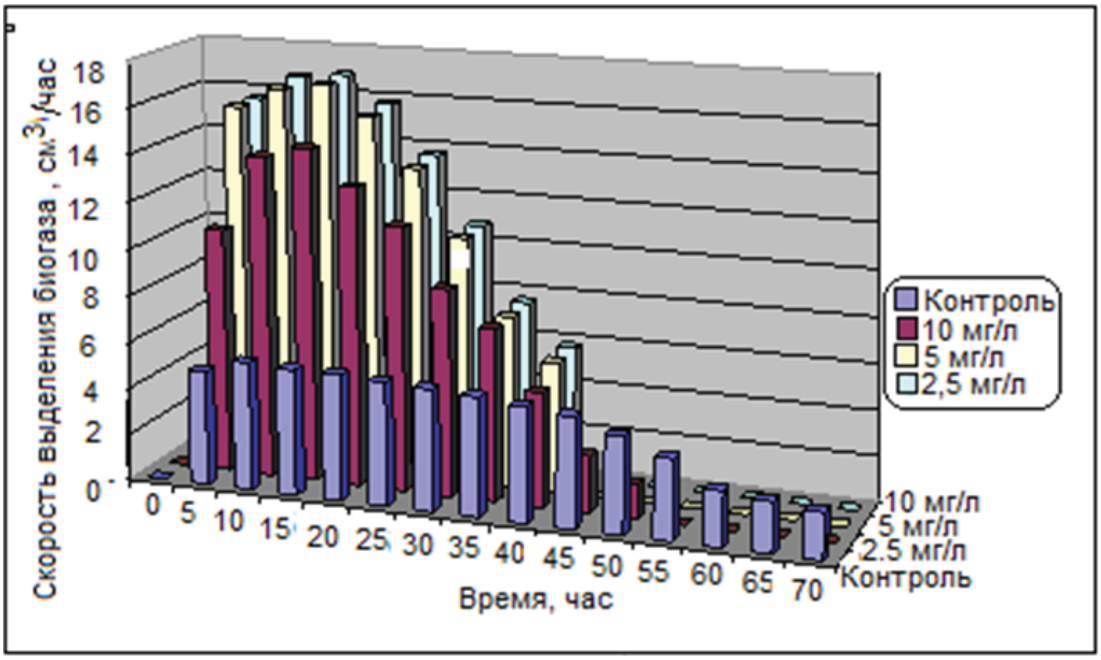


Рис. 3. ***Скорость выделения биогаза в зависимости от концентрации БАВ (бетулинол + сквален в соотношении 1:1)***

Как следует из рис. 3, применение добавок повышает в 2,5-3 раза скорость выделения биогаза. При этом содержание в нем метана увеличивается с 58-60% на контроле до 90-92% на вариантах с использованием смеси бетулинол + амарант. БАВ позволяют получить практически тот же объем биогаза, что и на контроле, только в 3,7 раза быстрее. Увеличение концентрации БАВ свыше 5,0 мг/л барды не сопровождается увеличением скорости продуцирования газа и усилением интенсивности метаногенеза, поэтому является нецелесообразным.

Необходимо отметить, что использование смеси бетулинол + амарант не только сокращает лаг-фазу и активирует быстрый рост микробного сообщества в биореакторах, но и существенно укорачивает стационарную фазу его развития. Это способствует ускорению протекания биохимических метаногенных процессов, повышению выхода биогаза и позволяет быстрее утилизировать отход. С практической точки зрения, это обуславливает возможность сокращения капитальных и эксплуатационных расходов на строительство биореакторов и очистных сооружений в целом.

Влияние БАВ на микроорганизмы и активность дегидрогеназы

Известно, что стимулирующее влияние на метанобразующие микроорганизмы оказывают биомасса и экстракты различных видов растений – лаванды, золотарника, тысячелистника, ипомеи, амаранта [7]. Предполагается, что БАВ способствуют интенсификация процесса анаэробного брожения органического субстрата благодаря их антиоксидантной, антигипоксантной и антимутагенной биохимической активности. БАВ стабилизируют клеточные мембраны микроорганизмов, снижают перекисное окисление липидов и препятствуют повреждению кле-

точных мембран. Немаловажное значение имеет и тот факт, что белок листьев амаранта по своему аминокислотному составу близок к идеальному и имеет высокую пищевую ценность. В литературе обсуждаются перспективы приготовления на основе амаранта питательных сред для выращивания микроорганизмов.



Рис. 4. ***Стимулирование роста гетеротрофных аэробных бактерий в эксперименте с лабораторными биореакторами: 1 – контроль; 2 – амарант 0,0005%; 3 – бетулинол 0,0005%***

Установлено, что амарант и бетулинол стимулируют в 2,2-2,4 раза рост и размножение гетеротрофных аэробных бактерий (рис. 4), что может активировать аэробную фазу переработки отходов и улучшить их подготовку к процессу метаногенеза. Эти результаты косвенно свидетельствуют о существовании механизма биологически активного действия этих веществ на микроорганизмы [8].

Механизм энергетических процессов метаногенов еще не расшифрован, но общие принципиальные положения установлены. Получение энергии, по крайней мере при окислении H_2, сопряженном с восстановлением CO_2, связано с функционированием электрон-транспортной системы, включающей дегидрогеназы, переносчики электронов и редуктазы. В качестве дегидрогеназ идентифицированы гидрогеназа и формиатдегидрогеназа.

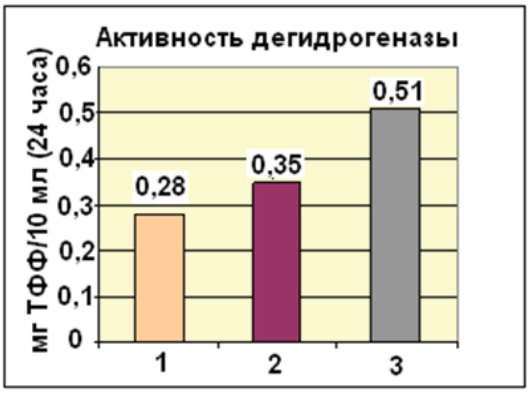


Рис. 5. ***Влияние БАВ на активность дегидрогеназы в барде СП: 1 – контроль; 2 – амарант 0,033%; 3 - бетулинол 0,033%***

Таким образом, тестирование 2 видов БАВ продемонстрировало стимулирующее влияние амаранта и бетулинола в концентрации 0,033% на активность дегидрогеназ (рис. 5). Амарант активировал дегидрогеназы на 25%, бетулинол – в 1,8 раза, которые признаны перспективными. Дальнейшие исследования предполагается проводить с расширением номенклатуры и оптимизации условий применения БАВ [8] .

3. Роль водорода в метаногенном процессе образования биометана

Комплексный подход к решению вышеперечисленных проблем биогазового производства позволил выявить новые пути усовершенствования данной технологии. С целью дальнейшего увеличения содержания биометана в биогазе и соответствующего снижения содержания CO_2 проводились кинетических исследования биохимического процесса.

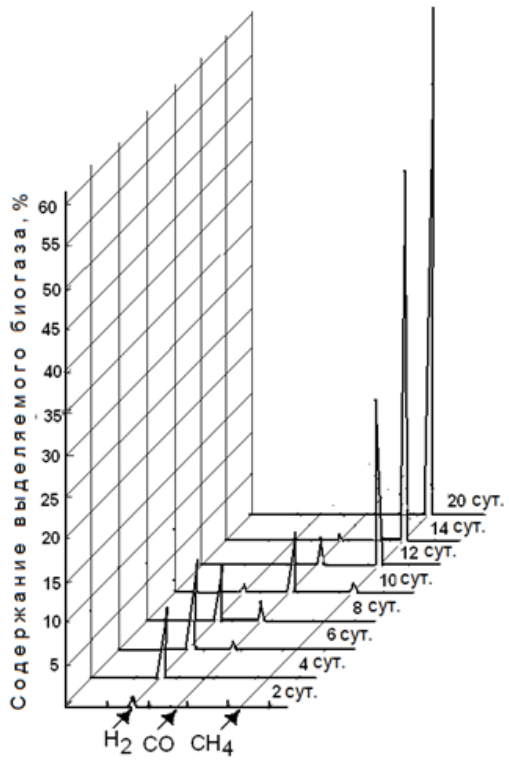


Рис. 6. ***Хроматограммы изменения количественного состава газов на первичных стадиях образования биогаза при анаэробной ферментации спиртоперегонной барды***

Исследование кинетики образования метана выявило поэтапный характер газофазных реакций с образованием промежуточных соединений. Анаэробная ферментация биомассы протекает с достаточно сложной комбинацией различных биохимических процессов восстановления-окисления.

Из рис. 6 следует, что, наряду с другими биохимическими реакциями, образование молекулярного биоводорода начинается на начальной, ацетогенной стадии. Далее происходит образование CO_2 и CO, которые на метаногенной стадии превращаются в биометан по реакциям общего вида: CO (или CO_2) + 3 (или 4) $H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$. Биохимический процесс на начальных стадиях, в отсутствие биологически активных веществ (БАВ), характеризуется первичным выделением водорода, содержание которого в биогазе постепенно увеличивается, достигая максимума 7-10% за 4-6 дней. Затем содержание биоводорода начинает уменьшаться, и в составе биогаза появляется угарный газ (CO). Его содержание также достигает максимума (около 7%) через 9-11 дней от начала процесса. Только на третьей стадии процесса (через 10-12 дней) при уменьшении содержания H_2 и CO в составе биогаза появляется метан. Содержание метана в биогазе постепенно растет и через 16-20 дней стабилизируется на уровне 58-62%.

Эти процессы протекают в анаэробных условиях, и на первой, ацетогенной стадии, связаны с образованием промежуточных продуктов брожения - пирувита, формиата, ацетальдегида и пиридиновых нуклеотидов (NAD (PH) H_2). В результате консорциум микроорганизмов способен восстанавливать протоны во время ферментации, избавляясь от избыточного восстановителя. Поэтому эмиссия водорода и CO_2 может быть описана следующими схемами:

Пирувит $\rightarrow$ Ацетил-КоФ + CO_2 + H_2

Формиат $\rightarrow$ CO_2 + H_2

Ацетальдегид $\rightarrow$ Ацетат + H_2

NAD (PH) $H_2 \rightarrow$ NAD (PH) + H_2

В этих условиях процесс ферментации будет избирательно переключаться на реакции, связанные с биохимическим взаимодействием первоначально образовавшегося CO с молекулами воды по схеме: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$, а также на другие реакции, определяющие преимущественное выделение биоводорода: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (шифт-реакция).

В процессах образования метана бактериями используется ограниченное количество субстратов, среди которых наиболее важными являются ацетат (до 75%), а также диоксид углерода, формиат, метанол, метиламины, монооксид углерода. Совокупность биохимических процессов, связанных с образованием биогаза, может быть представлена следующим образом:

$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$; $4\ HCOO^- + 4\ H^+ \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O + 3\ CO_2$;

$4\ CO + 2\ H_2O \rightarrow CH_4 + 3\ CO_2$; CH3COO$^-$ + H + $\rightarrow$ CH4 + CO2

$4\ CH_3OH \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ H_2O$;

$4\ CH_3NH_3 + + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 4\ NH_4^+$

$2\ (CH_3)_2NH_2 + + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ NH_4$ +;

$4\ (CH_3)\ 3NH_3 + + 6\ H_2O \rightarrow 9\ CH_4 + 3\ CO_2 + 4\ NH_4^+$.

Как видно из приведенных выше уравнений биохимических реакций, все они протекают с участием газообразных веществ и сопровождаются изменением объема вследствие изменения количества вещества при переходе от исходных веществ к конечным продуктам. Согласно принципу Ле-Шателье, на равновесие газовых реакций существенно влияет давление: с ростом давления равновесие таких реакций смещается в направлении, в котором суммарное количество молей газа уменьшается, и наоборот.

По-видимому, повышенное количество CO_2 в составе биогаза является следствием нарушением баланса по отношению к количеству биоводорода, образующегося на ацетогенной стадии. Изучаемый процесс происходит при снижении парциального давления в системе, поэтому для его интенсификации может быть оправдано повышение давления в биореакторе. При увеличении давления до 3-7 атм и более, что связано с увеличением концентрации реагентов, выход биометана в условиях лабораторных испытаний может быть увеличен до 92-94%.

С целью дальнейшего снижения остаточного количества CO_2 в составе биогаза и приближения его качества к природному газу, исследовалась возможность восполнения недостатка H_2 в биохимическом процессе путем дозирования молекулярного водорода в метаногенный процесс.

Выводы

1. Рассмотрены теоретические основы биогазовой технологии, установлены лимитирующие факторы, обуславливающие недостаточно высокое содержание биометана в составе биогаза и возможности повышения его содержания и энергетических характеристик.

2. Изучен количественный состав биогаза в зависимости от условий метаногенеза, установлены причины образования вредных примесей биогаза, ухудшающих его качественные показатели, определены пути их удаления.

3. На основе детального изучения механизма процессов первоначальных биохимических стадий газовыделения и образования биоводорода, в частности, при анаэробной ферментации биомассы, установлены лимитирующие стадии этого процесса и выявлена роль водорода в повышении выхода биометана для повышения калорийности биогаза.

4. На основе анализа совокупности факторов, ограничивающих возможность повышения эффективности биогазовых технологий, предложена новая организационно-техническая концепция получения высококалорийного биогаза и расширения путей его промышленного и бытового использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. ЯКОВЛЕВ, С.В., КАРЮХИНА, Т.А. *Биохимические процессы в очистке сточных вод.* М., 1980. – 200 с.

2. 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.

3. КАЛЮЖНЫЙ, С.В., ПУЗАНКОВ, А.Г., ВАРФОЛОМЕЕВ, С.Д. *Биогаз: Проблемы и решения.* Серия: «Биотехнология», т.21, Москва: ВИНИТИ, 1988. -190с.

4. 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.

5. COVALIOV, V.V., NENNO, V.E., BOBEICA, V.A., SENICOVSCAIA, I. A., COVALIOVA, O.V., UNGUREANU, D.V. *Stimulation of the methanogenic fermentation processes of liquid organic wastes.* USM, Studia Universitatis, Scientific Journal, series «Real Sciences and Nature», 2012, Chisinau, No 1 (51), p. 160-168.

6. Brevet nr.4465. Procedeu de determinare a activităţii dehidrogenazei în biomasa la fermentare. Covaliov V., Senicovscaia I, Publ. BOPI 1/2017.

7. MINDUBAEV, A.Z., MINZANOVA, S.T., SKVORTSOV, E.V., MIRONOV, V.F., ZOBOV, V.V. et al. *Stimulating effect of dry phyto-mass of amaranth* ***Amaranthus cruentus*** *on biomethanogenesis in the hard-fermented substrates*, in: Book of Abstracts 5th All-Russian Conf. „Chemistry and technology of vegetable substances", Russia, 2008, p. 206.

8. COVALIOV, V., MALINA, J.F., COVALIOVA, O., BOBEICA, V. *Application of Bioactive Substances in the Biogas Tehnology.* In: Management Quality in Moldova, 2014, Springer, Part IV, Chapter 10, pp.225-241.

REZUMAT

Îmbunătățirea performanței energetice a biogazului: Partea 1. Factorii tehnologici care influențează procesul de metanogeneză. Energetica bazată pe biogaz, dezvoltată în lume, şi în special în Republica Moldova, este una dintre componentele importante şi de perspectivă ale dezvoltării economiei şi asigurării securității ecologice în societate. În materialul dat este prezentată analiza ştiințifico-practică a problemelor în acest domeniu şi căile de rezolvare a acestora. A fost elaborat conceptul, sunt descrise elaborările noi care vizează atingerea acestor obiective, inclusiv caloricitatea înaltă a biogazului la nivelul de gaz natural.

Cuvinte-cheie: *biogaz, biomasă, gazele impurificatoare, substanțe biologic active.*

ABSTRACT

Improving the Energy Indicators of Biogas: Part 1. Technological Factors Affecting the Methanogenesis Process. Biogas-based power engineering, developed in the world, and in particular in Moldova, is one of the important and promising components of economic development and environmental safety for society. The scientific-technical analysis of the state of the problems and ways to solve them is presented. A concept has been developed and a description of new developments, aimed at achieving these goals, including the high caloricity of biogas at the natural gas level is provided.

Keywords: *Biogas, biomass, admixture gases, biologically active substances*.