

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОГАЗА: Часть 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ 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

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ БИОГАЗА ИЗ БИОМАС-
СЫ АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ЯВЛЯЕТСЯ АКТУ-
АЛЬНЫМ АЛЬТЕРНАТИВНЫМ МЕТОДОМ «ЗЕЛЕННОЙ» ЭНЕРГЕТИ-
КИ. Однако в стандартных условиях сбраживания орга-
нического сырья получаемый биогаз, наряду с метаном,
содержит до 40-50 % диоксида углерода (CO₂), что
снижает его калорийность при использовании в тепло-
энергетике. Так, на построенной биогазовой установке
на сахарном заводе в г. Дрокия не удается достигнуть
сертификационных требований качества биогаза для его
утилизации.

Одной из задач биогазовой технологии явля-
ется интенсификация процессов метаногенеза и
повышение их эффективности для максималь-
но возможного увеличения содержания метана
в составе биогаза. Комплексный подход позво-
лил определить новые пути совершенствова-
ния биохимической технологии за счет исполь-

зовании микродобавок природных биологиче-
ски активных веществ (БАВ) из класса тритер-
пеновых соединений. Это позволило увеличить
скорость процессов анаэробного сбраживания
биомассы в 2-2,5 раза и повысить выход мета-
на в составе биогаза до 85-87 %. Найти решение
проблем дальнейшего увеличения содержания
биометана и соответствующего снижения оста-
точного содержания в нем CO₂ удалось на осно-
ве изучения кинетики биохимического процес-
са. Показано, что наряду с другими биохимиче-
скими реакциями, на первоначальной ацетоген-
ной стадии начинается образование молекуляр-
ного биоводорода, а затем CO₂ и CO, которые на
метаногенной стадии трансформируются в био-
метан по реакции общего вида: CO₂ + 2H₂ → CH₄
+ H₂O (т.н. *шифт-реакция*). Было установлено, что
количество CO₂ в биогазе является следствием
неполного протекания процессов образования

метана вследствие недостаточного балансового количества водорода, образующегося на ацетогенной стадии процесса.

В связи с этим, нами изучена возможность получения водорода по двум вариантам: 1) электрохимическим способом, и 2) биохимическим путем, с последующим его вводом в метаногенный процесс для последующего взаимодействия с CO_2 с образованием молекул CH_4 для повышения количества биометана в составе биогаза.

1. Электрохимическое генерирование водорода для повышения эффективности метаногенного процесса

Комплексное решение биогазовой проблемы может быть достигнуто при сочетании биогазовой и электрохимической технологий [1-6]. В частности, была разработана комплексная схема, представленная на рис. 1.

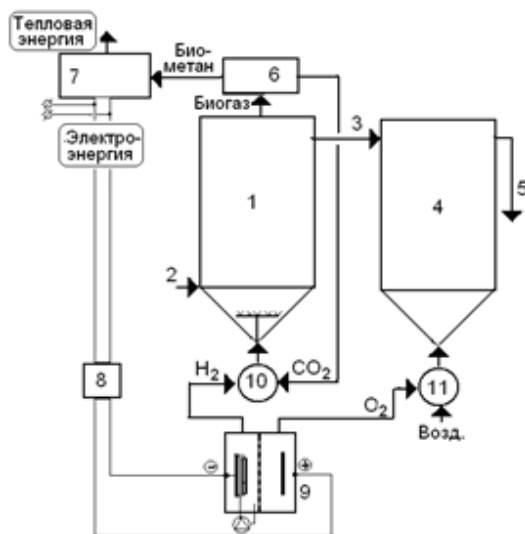


Рис. 1. Схема анаэробно-аэробной обработки органических отходов с системой очистки биогаза и метаногенной конверсии CO_2/H_2 в CH_4 для когенерации тепловой и электрической энергии.

Выделяющийся в анаэробном реакторе (1) биогаз проходит 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 4:1 вводится в аэробный биореактор (4) для метаногенной конверсии в CH_4 . (2) и (3) – входной и выходной трубопроводы, (5)- трубопровод очищенной воды, (11) – смеситель для обогащения воздуха кислородом.

Для генерирования водорода используется электрохимический реактор с разделенными диафрагмой анодным и катодным пространствами (рис. 2). Для снижения энергозатрат и увеличения производительности электрохимического процесса был использован новый тип трехмерных проточных катодов из пенометаллов с развитой удельной поверхностью. Их важной характеристикой является низкая величина перенапряжения выделения водорода, благодаря модифицированию объемной поверхности путем химико-каталитического нанесения покрытий сплавом Ni-Mo, Ni-W или Ni-Re на основе разработанного нами метода. В качестве электролита использовали 18 %-ный водный раствор NaOH при его рециркуляции через проточный катод с линейной скоростью 0,5-1,0 см/с. Процесс электрохимического получения водорода, который затем смешивали с углекислым газом, проводили при катодной плотности тока 0,3-0,5 А/дм². После вывода биохимического процесса метанообразования на рабочий режим в биореактор дозировали полученный газообразный водород [8, 9].



Рис. 2. Общий вид лабораторного электрохимического реактора генерирования водорода с целью его дозирования в биореактор для увеличения выхода биометана

На основе проведенных исследований нами разработан новый тип электродных материалов на основе пеноникелевых сплавов с высокоразвитой активной поверхностью. Объемно-пористые проточные 3D-электроды из пеноникеля ячеистой структуры обладают повышенной электропроводностью и высокой активной удельной поверхностью, превышающей на 2-3 порядка площадь плоской поверхности листовых электродов. Их применение позволяет снизить напряжение на электродах, повысить эффективность работы и снизить габаритные размеры электролизера. Важной характеристикой таких электродов с модифицированной сплавами Ni-Re, Ni-W или Ni-Mo поверхностью является низкая величина перенапряжения выделения водорода, которая составляет, соответственно, -0,03V; -0,045V; -0,06V. Эти величины существенно ниже перенапряжения выделения водорода, например, на никелевом электроде, которое составляет (-0,3)÷(-0,4)V.

Такие низкие значения перенапряжения, которые приближаются к достигаемым на Pt по-

верхности, а также высокая удельная поверхность пористых электродов, позволяют существенно, в 2-3 раза, снизить удельную плотность тока на электродах, что делает данный электродный процесс менее энергозатратным и более рентабельным.

В модельных условиях ферментации подвергали спиртоперегонную барду, в процессе брожения которой образующийся углекислый газ (92,5% CO₂) собирали в резиновый газгольдер. Для анаэробного сбраживания была использована барда, образующаяся от процесса перегонки на коньячный спирт, с исходным содержанием ХПК, равным 28250 мгО₂/л, и БПК, равным 19370 мгО₂/л. В термостате обеспечивался мезофильный температурный режим анаэробного брожения, составляющий 33°C. После вывода биохимического процесса метанообразования на рабочий режим в биореактор дозировали получаемый водород. Данные измерений количества образуемого биогаза и биометана приведены в Таблице 1.

Таблица 1
Влияние количества дозируемого H₂ на показатели процесса анаэробного сбраживания барды спиртоперегонного производства

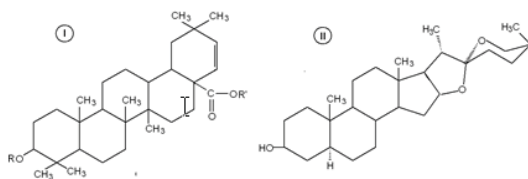
№	Условия анаэробного сбраживания барды		Выходные параметры процесса			
	Количество дозируемого H ₂ , дм ³ /л	Время анаэробного сбраживания, ч	Характеристика барды после сбраживания, мгО ₂ /л		Количество выделившегося биогаза, м ³ /кг ХПК	Содержание CH ₄ в биогазе, об. %
			ХПК	БПК		
1	контроль	48	1870	920	0,48	66,5
2	0,5	24	1270	630	0,56	75,0
3		48	920	530	0,58	79,0
4	1,0	24	1150	640	0,67	79,8
5		48	950	480	0,71	80,3

Как видно из полученных данных, введение дополнительного количества водорода в сбраживаемую смесь позволило увеличить выход биометана в предлагаемых условиях с 66,5% до 75,0-80,3%.

2. Биохимическое селективное получение и дозирование биоводорода для трансформации его в метаногенный процесс

При исследовании стимулирования микробиологической активности для ускорения био-

химических процессов и повышения выхода биогаза [7], был идентифицирован ряд соединений изопреноидной структуры, которые способствовали селективному получению молекулярного биоводорода и ингибированию процесса выделения биометана. Для исследования были взяты природные соединения – гипсогенин либо гликозиды гипсогенина, где R и R' – H, или углеводные функциональные группы (I), и сапонин неотигогенина – стероид C₂₇-спиростанового ряда (II) со следующими структурными формулами, соответственно:



Достоинством этого процесса является возможность ввода микроколичеств фитодобавок в пределах 10^{-3} - 10^{-5} масс.% в состав обрабатываемой биомассы. Процесс селективного получения молекулярного водорода проводили при pH = 7,2-7,5 в мезофильных условиях при $33 \pm 2^\circ\text{C}$, перемешивании биомассы с непрерывным отводом водорода из биореактора.

Как следует из полученных экспериментальных данных (рис. 3), в присутствии добавок гипсозида и спиростана содержание водорода в течение первых 10 суток нарастало и достигало значений 67,8% для гипсозида и 40,2% для спиростана.

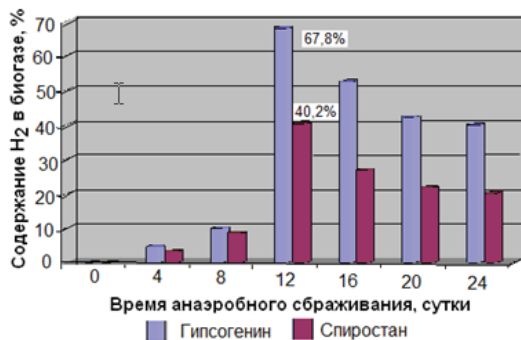


Рис. 3. Изменение содержания водорода в составе биогаза в присутствии БАВ, $5 \cdot 10^{-3}$ масс. %

Оценка баланса количества выделенного водорода и изменения величины ХПК, характеризующего количество ферментируемых органических соединений в биомассе, явно свидетельствовала в пользу того, что отщепление и выделение молекулярного биоводорода происходит не столько вследствие биохимического расщепления и минерализации органических веществ, а преимущественно из воды.

Объяснение механизма действия БАВ с изопреноидной молекулярной структурой связано, по-видимому, с селективным ингибированием деятельности метаногенных бактерий, снижающих активность дегидрогеназы. Эти соединения характеризуются ненасыщенностью связей в молекулах и наличием двойных связей (до двух-трех в молекулах монотерпеноидов и до семи-восьми – в тетратерпеноидах (каротиноидах)). Другой их особенностью является разнообразие циклических структур: от 1 до 5-6 циклов в структуре молекул в различных сочетаниях – сочлененные, конденсированные, трех-, пяти- и шестичленные циклы и гетероциклы, содержащие кислород.

Еще одной особенностью строения изопреноидов является сочетание в одной и той же молекуле различных функциональных групп и структурных группировок – например, спирокетальной группировки в стероидных сапонидах. Благодаря такому разнообразию химических структурных элементов, выбранные нами биологически активные добавки, вещества изопреноидной природы растительного происхождения, выполняют роль переносчиков кислорода и электронов в биохимических процессах, способствуя проявлению мембранотропной активности, изменению проницаемости мембран микроорганизмов и их электрического потенциала. В свою очередь, изменение проницаемости клеточных мембран приводит к нарушению гомеостаза клеток микроорганизмов, вследствие чего некоторые органеллы и ферменты теряют свои функции, что в процессах метаногенного брожения приостанавливает функционирование гидрогеназ и ингибирует процесс метаногенеза. В результате происходит переориентация процесса метанообразования на конверсию CO

и H_2O с выделением молекулярного биоводорода. При этом только 20% биомассы используется для получения водорода, остальное количество биоводорода выделяется из молекул воды по вышеприведенной *шифт*-реакции.

Благодаря торможению процессов метаногенеза происходит практически полное прекращение выделения метана. В суммарном биохимическом процессе в этих условиях не используемый метаногенами водород молизуется и выделяется в молекулярном виде (H_2). Более того, в этих условиях более интенсивно начинает работать часть консорциума микроорганизмов, ответственных за реакции биохимического выделения водорода, способствуя повышению общей эффективности этих процессов. В результате повышается производительность биохимического получения молекулярного биоводорода и увеличивается его выход в составе биогаза почти до 70%. Использование органического субстрата, содержащегося в составе барды от процессов дистилляции виноматериалов и спиртоперегонки, удешевляет биохимическое получение водорода. Стабилизация этого процесса может быть достигнута поддержанием концентрации предложенных БАВ на заданном уровне.

Получаемый биоводород при его 50-70%-ном содержании в биогазе (остальное – преимущественно CO_2) может использоваться в исходном состоянии, без специальной подготовки, как эффективное энергетическое средство для получения тепловой и электрической энергии посред-

ством промышленных когенерационных установок либо как газовое топливо в автомобильном транспорте, а также в качестве сырьевой базы в химической промышленности. Биоводород, после его очистки от примесей других газов (CO_2 , CO , H_2S), также можно использовать для энергетических топливных элементов.

Вследствие того, что основным источником получаемого молекулярного биоводорода в данном биохимическом процессе является вода, так как до 80% энергии биомассы не используется в этом процессе, его целесообразно проводить в две стадии. На первой стадии рекомендуется осуществлять стабилизированный процесс получения биоводорода, поддерживая концентрацию стимулирующих микродобавок на оптимальном уровне, а на второй стадии, для более полного использования энергии биомассы, переключать работу биореактора на метаногенный биохимический процесс для получения биометана по известной технологии, и этот процесс проводить в отдельном биореакторе. Отметим, что выделяющийся молекулярный водород в биореакторе блокирует работу микроорганизмов, поэтому разработка биореакторов требует принятия мер по интенсификации процессов массообмена и массопереноса и непрерывного отвода из реакторов повышенных количеств биоводорода.

Процесс отдельного получения биоводорода и биометана проводят в отдельных сообщающихся реакторах в непрерывном режиме сбраживания биомассы (рис. 4).

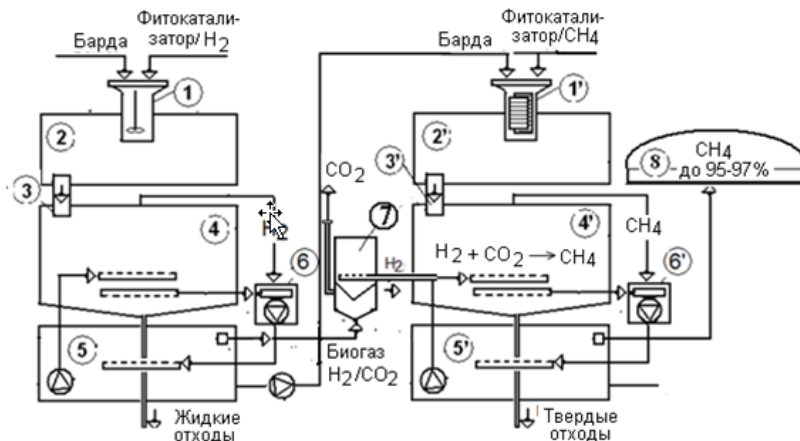


Рис. 4. Технологическая схема процесса селективного получения H_2 в первом реакторе и взаимодействия его с CO_2 с трансформацией до биометана во втором реакторе

Схема включает смеситель (1), или дезинтегратор (1'), накопительные резервуары (2, 2'), поплавокные дозирующие устройства (3, 3'), биореактор для генерирования биоводорода (4), биореактор для генерирования биометана (4'), ресиверы (5, 5'), эжекторы (6, 6'), блок селективного разделения CO_2 и CH_4 (7), газгольдер для сбора очищенного биометана (8).

Послеспиртовую или коньячную барду с микродобавкой фитостимулятора заливали в смеситель 1 и заполняли накопительную емкость 2, откуда через дозирующее устройство поплавкового типа смесь поступала в биореактор 4. Здесь в мезофильных условиях осуществлялся интенсифицированный биохимический процесс выделения биоводорода (H_2) вместе с диоксидом углерода (CO_2). Затем включался насос эжектора 6, вследствие чего обрабатываемая биомасса барды выводилась из реактора 4. Благодаря образуемому в эжекторе разрежению биогаз втягивается в него, образуя газожидкостную смесь, поступающую в ресивер 5. В результате распыления смеси в ресивере происходило разделение фаз. Жидкая фаза, обогащенная частично растворимым в ней монооксидом углерода, вновь перекачивалась в реактор 4, тем самым обеспечивая интенсивный массообмен в нем, что благоприятно влияет на процесс анаэробного сбраживания биомассы. А водород, обладая более низкой растворимостью в водной среде, отводился на утилизацию.

В этом процессе обеспечивалось повышенное содержания водорода в составе биогаза благодаря вводимой в биомассу стимулирующей микродобавке «Фитостим- H_2 », которая ингибирует и метаногенный процесс.

Одновременно с этим производилась загрузка и запуск биометанового реактора 4', в который первоначально через дезинтегратор 1' вводилась в заданном соотношении смесь барды, навоза и стимулирующая микродобавка «Фитостим- CH_4 ». В этом реакторе инициируются процессы выделения биогаза, содержащего биометан.

По мере выработки биомассы и снижения выхода биоводорода в реакторе 4, включался перекачивающий насос и ингибированная биомасса равномерным потоком отводилась в дей-

ствующий реактор 4', где происходит ее быстрое метаногенное активирование и процесс анаэробного сбраживания с получением биометана. Сброженная биомасса и обезвреженный осадок отводились на утилизацию.

В непрерывных условиях биохимического сбраживания в реакторе 4, когда уровень биомассы в нем снижался, открывалось поплавковое дозирующее устройство 3, поступали свежие порции жидкой биомассы (барды) и продолжался анаэробный процесс с выделением молекулярного водорода.

3. Влияние давления на процессы повышения выхода биометана

Закон Генри трактует, что при постоянной температуре растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Так, стандартные константы растворимости Генри для CH_4 , CO_2 , H_2S и NH_3 в воде составляют 0,016, 0,318, 1,150 и 620 моль л^{-1} МПа⁻¹ соответственно. Из теоретических величин констант можно сделать вывод, что CO_2 и другие перечисленные примесные газы из состава биогаза при повышении давления растворяются в водной среде лучше, чем CH_4 . Такое различие растворимости газов в жидкой среде ферментируемой биомассы обеспечивает возможность селективного отделения биометана и отвода его в газообразном концентрированном виде. При этом остальные примесные газы, включая CO_2 , хорошо растворяются в воде и отводятся из биореактора вместе с обработанными сточными водами [10-12].

Предложено новое решение по безреагентной технологии селективного удаления примесных агрессивных газов для производства высококачественного биогаза путем автогенерирования повышенного давления за счет внутриреакторного газовыделения при анаэробном сбраживании биомассы [13]. Очистка биогаза в этих условиях обеспечивается за счет разницы констант растворимости сопутствующих газов в ферментируемой жидкой биомассе. При этом примесные газы при повышенном давлении избирательно растворяются в жидкой ферментируемой биомассе и отводятся в непрерывном потоке из реактора, в то время как газообразный

метан (CH_4), имея небольшую растворимость по сравнению с примесными газами, непрерывно отводится из биореактора в более чистом виде.

Теоретическая основа этих процессов базируется на двух законах, относящихся к процессам, протекающим в газовой фазе: законе Ле-Шателье и законе Генри. Закон Ле-Шателье характеризует систему, находящуюся в устойчивом равновесии при внешнем воздействии, в которой при изменении условий равновесия, в частности, давления, усиливаются процессы, противодействующие этим изменениям. Из рассмотрения с этих позиций биохимических реакций с участием водорода (H_2), CO и CO_2 следует, что увеличение давления в системе приводит к возрастанию их взаимодействия с образованием газообразного биометана.

Повышенное давление во время протекания метаногенного процесса увеличивает скорость гомогенного процесса, протекающего в газовой фазе, и повышает его эффективность из-за уменьшения объема, которое равно увеличению концентрации взаимодействующих компонентов. Важным является тот факт, что, согласно стехиометрии вышеуказанной гомогенной реакции, в образовании одной молекулы биометана (CH_4) в качестве целевого продукта принимают участие пять молекул газов, в том числе четыре молекулы H_2 и одна молекула CO_2 , поэтому эти процессы протекают с уменьшением давления. Следовательно, согласно принципу Шателье, повышение давления при протекании таких реакций внутри системы аналогично увеличению концентрации продуктов реакции. Это, в свою очередь, увеличивает не только скорость реакции, но и выход продукта (биометана).

Скорость гомогенного процесса в газовой фазе выражается формулой $u = \frac{dp_n}{dt} = k\Delta p$,

где p_n – парциальное давление продукта в газовой смеси, Δp – движущая сила процесса. Характер этого влияния определяется порядком реакции: $u = \beta \cdot p^n$, где β – коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и движущей силы процесса, p – безразмерное давление, характеризующее отношение фактического давле-

ния к нормальному; n – порядок реакции. Давление наиболее сильно усиливает реакции высокого порядка, однако с увеличением давления порядок реакции может быть изменен, а константа скорости реакции « k » может быть уменьшена. Из вышесказанного следует, что скорость газовой реакции пропорциональна давлению в степени, равной суммарному порядку реакции. Изменение давления наиболее сильно влияет на реакции высокого порядка. При низком порядке реакции повышение давления вызывает незначительное изменение скорости процесса. В то же время повышение давления в гетерогенных процессах ускоряет адсорбцию и увеличивает концентрацию компонентов в жидкости.

Из рассмотрения биохимических реакций взаимодействия водорода с CO и CO_2 , следует, что увеличение давления в системе приводит к возрастанию содержания биометана в составе биогаза. Проведенные эксперименты показали возможность интенсификации биохимического процесса в условиях повышенного давления в биореакторе, что обуславливает увеличение концентрации взаимодействующих исходных компонентов за счет уменьшения объема газовой фазы. Исходя из стехиометрии реакций метанообразования, при взаимодействии CO и CO_2 с H_2 для образования одного моля CH_4 требуется 3 или 4 моля H_2 , соответственно. Поэтому в соответствии с законом Ле-Шателье равновесные концентрации исходных компонентов уменьшаются, и процесс образования молекул CH_4 идет с уменьшением объема газовой смеси. В связи с этим, увеличение давления в биореакторе приводит к повышению скорости реакции в газовой фазе, и выход биометана в закрытом объеме биореактора непрерывно увеличиваются. Таким образом, увеличивается вероятность взаимодействия водорода, выделяющегося на ацетогенной стадии процесса, с CO_2 с получением CH_4 .

По мере накопления выделяющегося биогаза в биореакторе, самопроизвольно повышалось давление до заданного уровня. В связи с этим, повышалась концентрация компонентов и скорость газовой реакции, а выход биометана непрерывно увеличивался. Состав биогаза ана-

лизовался хроматографическим методом. За счет увеличения давления в биореакторе количество метана в составе биогаза возрастало с 60-65% в стандартных условиях до 90-92% и более, остальное – в основном диоксид углерода (CO_2).

4. Комбинированный анаэробный биореактор

На основе проведенных нами испытаний предложена новая конструкция комбинированного анаэробного реактора (рис. 5) с обеспечением автогенерированного повышенного давления за счет выделяющихся газов. Предлагаемое нами новое решение по дополнительному дозированию электролизного водорода в биохимический процесс метанообразования, вводимого под избыточным давлением, обеспечивает более полную трансформацию CO_2 в биометан, снижая его остаточные количества в составе биогаза, и, соответственно, повышает калорийность биогаза.

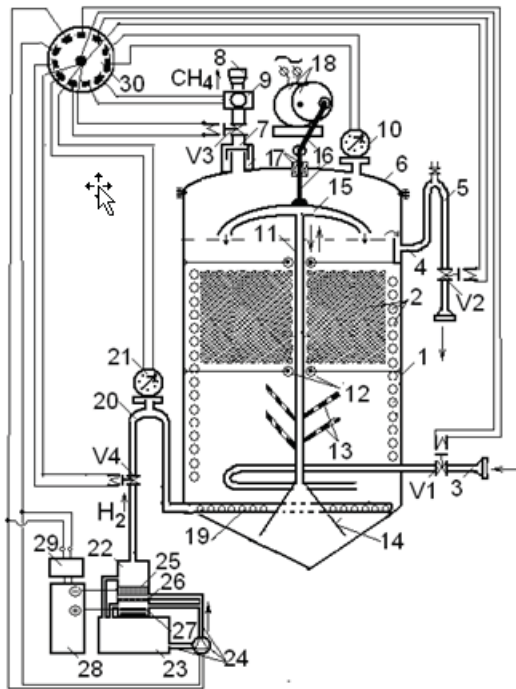


Рис. 5. Схема перспективного биогазового реактора повышенного давления для получения высококалорийного биометана [13].

Реактор включает конический корпус 1 с насадкой и теплообменником 2, патрубками тангенциального ввода 3, снабженного электромагнитным вентилем V1, и патрубком 4 вывода жидкости с сифонным отводом 5, снабженного электромагнитным вентилем V2. Сверху на монтажной крышке 6 размещен колпачковый гидрозатвор 7 с патрубком 8 отвода биогаза с установленным на нем электромагнитным вентилем V3 и электроконтактным датчиком углекислого газа 9, а также электроконтактный манометр 10.

Система рециркуляции биомассы имеет центральную подвижную трубу 11 с роликовыми направляющими 12, перфорированные конусообразные турбулизаторы 13 с воронкой 14 в ее нижней части. В верхней ее части установлен распределитель 15 потока рециркулирующей жидкости, соединенный с помощью шарнирных стяжек 16 через сальниковые уплотнители 17 с электроприводом 18 возвратно-поступательного движения, расположенный с внешней стороны реактора. Внизу расположен трубопровод 19 с сифоном 20, на котором размещены электроконтактный манометр 21 и электромагнитный вентиль V4 для подачи электролизного водорода от диафрагменного электролизера 22. Электролизер установлен на вспомогательной емкости 23 с системой трубопроводов и рециркуляционным насосом 24. Он содержит объемно-пористый проточный катод 25, отделенный диафрагмой 26 от нерастворимого анода 27, подключенные к выпрямителю постоянного тока 28, снабженному регулятором напряжения 29. Электромагнитные вентили V1, V2, V3 и V4 установлены, соответственно, на трубопроводах ввода и вывода обработанной жидкости, подачи водорода, датчик CO_2 9, манометры 10 и 21 и регулятор напряжения 29 коммутационно соединены с командоаппаратом 30.

При достижении заданного давления в биореакторе, по показанию манометра 10, подающего сигнал на командоаппарат 30, открывается электроконтактный вентиль V3 и поступающий биогаз проходит активную зону электроконтактного датчика 9, который регистрирует остаточное содержание CO_2 в биогазе. Далее импульс от командоаппарата 30 дает команду на открытие

вентиля V4, а также на регулятор напряжения 29 для включения выпрямителя 28 и работу рециркуляционного насоса 24, обеспечивающего циркуляцию электролита (обычно 20 %-ного раствора NaOH или KOH) в электролизере 25.

При этом балансовое количество генерируемого электролизного водорода можно автоматически регулировать изменением плотности тока на электродах с помощью системы регулирования силы постоянного тока от выпрямителя 28 в зависимости от содержания CO₂ в биогазе, фиксируемом датчиком 9, для биохимической трансформации CO₂ в биометан. Для получения электролизного водорода и его дозирования в биохимический процесс могут быть использованы электролизеры повышенного давления фильтр-прессного типа ЭФ-12, БЭУ-250 и других промышленных конструкций фильтр-прессного типа с моно- или биполярным подключением электродов.

Генерируемый электролизный водород должен обладать более высоким давлением по отношению к давлению в биореакторе 1, фиксируемым манометром 21. Получаемый водород под избыточным давлением отводится по трубопроводу 19 с сифоном 20 и поступает в нижнюю зону реактора 1 в биохимический процесс. Дополнительно вводимый в реакцию смесь газообразный водород (H₂) обеспечивает баланс компонентов для протекания биохимического процесса анаэробной трансформации диоксида углерода по реакции общего вида: CO₂ + 4H₂ $\xrightarrow{\text{metanogenesis}}$ CH₄ + 2H₂O, условия которой способствуют еще большему повышению выхода метана и его общего содержания в составе биогаза.

Следует также отметить, что с увеличением давления в электролизере напряжение разложения воды уменьшается. Рост давления позволяет повысить температуру подвергаемого электролизу раствора, снизить поляризацию электродов и обеспечить падение напряжения в электролите и в диафрагме без повышения газонаполнения. Снижение напряжения на электролизере с ростом давления обеспечивается также уменьшением газонаполнения, что связано с уменьшением объема образующихся газов.

Объем реактора заполнялся жидкой концен-

трированной биомассой до заданного уровня. В качестве биомассы использовалась смесь послеспиртовой барды и навоза с добавлением стимулирующей биологически активной микродобавки. Поддерживалась оптимальная температура процесса сбраживания 33±2°C. С началом процесса сбраживания биомассы, включается подача напряжения на электропривод, что приводит к возвратно-поступательному движению центральной трубы с воронкой. При этом система работает по принципу продавливания жидкости снизу-вверх, благодаря чему обеспечивается рециркуляция биомассы.

Выделяющиеся газообразные продукты повышают давление в реакторе, а наличие сифона на выходном патрубке предотвращает непроизводительный вынос биогаза. Одновременно за счет повышенного давления в биореакторе из него в непрерывном режиме вытесняется только обработанная жидкость. Образующийся водород под избыточным давлением дозируется в анаэробный биохимический процесс, а кислород может использоваться в аэробных процессах очистки сточных вод либо выбрасываться в атмосферу.

Работа разработанного реактора включает несколько положительных факторов:

1. Предлагаемая система рециркуляции биомассы с помощью вертикально движущейся воронки в биореакторе не имеет зоны всасывания, поэтому она не разбивает и не измельчает размеры флокул осадка, что очень важно, так как не снижает его седиментационные свойства. Это благоприятно сказывается на гидродинамике последующего отстаивания осадка, что, в свою очередь, позволяет снизить габаритные размеры отстойников, улучшить условия стабилизации осадка, предотвращая возникновение неприятных запахов и обеспечить повышенные водоотдающие свойства осадка при его обезвоживании для последующего использования в качестве стабилизированных органических удобрений.

2. Особенность протекания процесса ферментации на первой, ацетогенной стадии, связана с первичным биохимическим выделением молекулярного водорода, затем CO и CO₂, которые на метаногенной стадии, наряду с другими

биохимическими процессами, трансформируются в метан. Таким образом, повышенное давление в реакторе является важным фактором в биохимическом процессе, оказывающим влияние как на скорость гомогенных газовых реакций, обуславливающих образование биометана, так и на его выход, повышая содержание его в составе биогаза.

3. Для повышения эффективности анаэробной ферментации предложено дополнительное введение в биомассу фитостимулирующих микродобавок тритерпенового ряда, описанных нами в [7]. Они обладают биологической активностью, воздействуя на развитие жизнедеятельности микроорганизмов, повышая энергию и скорость роста консорциума метаногенных бактерий. При этом интенсифицируется биохимический процесс, повышается его скорость и снижается время его протекания. Это, в свою очередь, улучшает технологические показатели процесса, обеспечивая повышение выхода биогаза и содержания в нем биометана. Снижение времени анаэробного сбраживания, соответственно, снижает капитальные и эксплуатационные затраты на строительство биореакторов.

4. Другим интенсифицирующим фактором в условиях повышенного давления в биореакторе является увеличение концентрации взаимодействующих компонентов за счет уменьшения объема газовой фазы. Выход биометана в этих условиях непрерывно увеличивается.

5. Важным является и то, что вводимые в метаногенный процесс газообразования водород и углекислый газ в процессе их барботации через слой биомассы увеличивают массообменные процессы и массоперенос.

6. Более высокий выход биометана и увеличение его содержания в составе биогаза повышает его калорийность и, соответственно, эффективность процессов когенерации тепловой и электрической энергии на его основе. В когенерационных установках, включающих работу двигателя внутреннего сгорания и генератор электрического тока, достигается нагрев теплоносителя до 90-95°C, поэтому эта тепловая энергия может использоваться как непосредственно в процессах спиртоперегонки, так и для поддержания

теплового баланса в анаэробных биореакторах и в других технологических целях, что снижает производственные расходы. Избыток электрической энергии, вырабатываемой когенерационной установкой, работающей на биогазе, позволяет использовать ее для питания электролизера в процессах электрохимического получения водорода и последующего дозирования его в биохимический процесс для взаимодействия в смеси с углекислым газом и трансформации в биометан.

Таким образом, благодаря предложенным новым техническим решениям, обеспечивается интенсификация процесса метанообразования в условиях анаэробной ферментации биомассы, достигается существенное возрастание эффективности биохимического процесса, повышение выхода биометана и увеличение степени его чистоты, с возможностью автоматизации контроля и управления процессом получения биогаза.

Выводы

1. Изучены факторы, влияющие на повышение выхода биометана и улучшение качества биогаза, отмечены преимущества проведения процессов метаноогенеза в условиях автогенерированного давления за счет внутреннего газовыделения в биореакторе, что обеспечивает повышение эффективности процесса и способствует очистке биогаза от примесных газов с учетом различных констант их растворимости в жидкости в соответствии с законом Генри.

2. Рассмотрена роль добавок молекулярного водорода, получаемого в электролизере с использованием трехмерных электродов, вводимых в биохимический процесс для повышения эффективности метаноогенеза и повышения выхода метана.

3. Предложен новый тип комбинированного многофункционального биореактора повышенного давления с системой автоматического управления для получения высококачественного биогаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О., НЕННО, В. *Повышение энергетических характеристик*

биогаза: Ч.1. Технологические факторы, влияющие на процесс метаногенеза. Intellectus, Nr.1-2, 2019, c.143-151.

2. Brevet MD Nr. 4358. Reactor anaerob pentru obținerea biohidrogenului și biometanului. Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Nenno V., Bobeică V. Publ. BOPI Nr. 7/2015.

3. КОВАЛЕВ, В.В., КОВАЛЕВА, О.В. Совершенствование электрохимических процессов для водородной энергетики. Ж.: Проблемы региональной энергетики, 2011, № 1, с.1-16.

4. Brevet MD Nr. 4362. Procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului. Covaliov V., Covaliova O., Bobeică V., Duca Gh., Nenno V. Publ. BOPI Nr. 8/2015.

5. Brevet MD Nr. 4206. Instalația pentru obținerea electrochimică a hidrogenului. Covaliova O., Covaliov V. Publ. BOPI Nr. 2/2013.

6. Brevet MD Nr. 375Z. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului. Covaliova O., Covaliov V., Ivanov M. Publ. BOPI Nr. 5/2011.

7. 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.

8. Brevet MD Nr.4207. Procedeu de confecționare a electrodului combinat volumic poros penetrabil și procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului. Covaliova O., Covaliov V., Ivanov M., Drovosekov A. Publ. BOPI Nr. 2/2013.

9. Brevet MD Nr.4087. Procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice. Covaliova O., Covaliov V., Ivanov M. Publ. BOPI Nr. 12/2010.

10. RICHARDS, B.K., CUMMINGS, B.J., JAWELL, W.J., HERMDON, F.G. *High solid anaerobic methane fermentation of sorghum and cellulose*. Biomass and Bioenergy, 1991, 1, 47-53.

11. LINDEBOOM, R.E.F., WEIJMA, J., van LIER, J.B. *High-calorific biogas production by selective CO₂ retention at autogenerated biogas pressures up to 20*

bar. Environmental Science and Technology, 2012, 46, 1895-1902.

12. LINDEBOOM, R.E.F., FERRER, I., WEIJMA, J. & van LIER, J.B., *Silicate minerals for CO₂ scavenging from biogas in Autogenerative High Pressure Digestion*, Water Research, 2013, 47, 3742-3751.

13. Brevet MD Nr. 4376. Reactor combinat de presiune înaltă pentru obținerea biogazului. Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D. Publ. BOPI Nr. 10/2015.

REZUMAT

Îmbunătățirea performanței energetice a biogazului: Partea 2. Aspecte tehnologice de gestionare a procesului metanogenezei. Sunt prezentate rezultatele cercetării și conceptul științific și tehnic dezvoltat, cu o descriere a diferitelor procese fizico-chimice și biochimice și noi soluții care îmbunătățesc potențialul energetic al tehnologiei biogazului pentru fermentarea anaerobă a biomasei. A fost elucidat rolul hidrogenului și al condițiilor cinetice în procesele de metanogeneză pentru a crește randamentul biometanului în biogaz.

Cuvinte-cheie: metanogeneză, rolul hidrogenului, substanțe biologice active.

ABSTRACT

Improving the Energy Characteristics of Biogas: Part 2. Technological Aspects of Methanogenesis Process Control. The research results and the developed scientific-technical concept are presented, with the description of various physicochemical and biochemical processes and new solutions that contribute to increasing the energy potential of biogas technology for anaerobic fermentation of biomass. The role of hydrogen and kinetic conditions of methanogenesis processes to increase the yield of biomethane in biogas composition is shown.

Keywords: methanogenesis; role of hydrogen; biologically active substances.