

## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ БИОГАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Д-Р **Виктор КОВАЛЕВ**,  
Д-Р **Ольга КОВАЛЕВА**,  
Д-Р ХАБ. **Валентин БОБЕЙКА**,  
Научно-исследовательский центр  
«Прикладная и экологическая химия»,  
Государственный университет Молдовы

**П**ОЛУЧЕНИЕ БИОГАЗА ЯВЛЯЕТСЯ ВАЖНОЙ ЧАСТЬЮ ОБЩЕЙ КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ, ОСНОВАННОЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОССТАНАВЛИВАЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, С РАСЧЕТОМ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ И ЭКОНОМИИ НЕВОЗВРАЩАЕМЫХ ВИДОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ – НЕФТИ, УГЛЯ, ПРИРОДНОГО ГАЗА.

Развитие технологий анаэробного сбраживания жидких и твердых отходов предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции является одним из перспективных направлений в производстве биогаза из растительного сырья и органических отходов агропромышленного комплекса. Энергетическим материалом могут служить жидкие отходы винодельческого, спиртоперегонного, пивоваренного, дрожжевого и мясомолочного производств, твердые и жидкие отходы переработки различных видов зерновых культур, картофеля, сахарной свеклы, фруктов, овощей и др.

Биогаз – продукт анаэробного разложения органических веществ. Перечень органических субстратов, который можно использовать для производства биогаза, является огромным по сравнению с тем, который сейчас используется. Установлено, что 86% биогазового потенциала содержится в сельскохозяйственном сырье и лишь 8% – в промышленных и коммунальных отходах [1, 2].

Биогазовая технология – одна из древнейших, которая родилась из известного всем «болотного газа». Однако она находится все время в развитии. В мире действуют многие тысячи биогазовых установок, а в Китае они уже исчисляются миллионами. Только Молдова – в числе отстающих. Реально в Молдове в настоящее время действует только одна биогазовая станция в с. Колоница, построенная усилиями инженера В. Морару. Но она сейчас испытывает трудности, поскольку, пока она строилась, решением государственных структур животноводческая ферма была неоправданно приватизирована, лишив сырьевой базы для ее функционирования. Ранее построенная по правительственному гранту Голландии на АО «Avicola» в Вадул-луй-Водэ биогазовая станция закрыта из-за недостаточного понимания важности проблемы администрацией этой птицефабрики и отсутствия должного менталитета. Однако постепенно биогазовая технология находит в Молдове пути развития. Примером служит хозяйство в с. Фырлэден, где под руководством Т. Унгуряну завершается строительство метантенков суммарным объемом около 2,5 тыс. куб. м (м<sup>3</sup>).

В Молдове 32 спиртоперегонных производства (СП), начинает развиваться производство биоэтанола в качестве добавки для автомобиль-

ного транспорта. При производстве 1 л спирта ректификата образуется 10-13 л барды. Так, например, количество барды, планируемое на винзаводе «Agrovin-Bulboasa» может достигнуть 1500 м<sup>3</sup>/сутки или 30,0-35,0 тыс. м<sup>3</sup>/год. Ожидаемый выход биогаза – 3 млн. 300 тыс. м<sup>3</sup>/год.

Теоретические и практические основы биогазовой технологии, развитые нами на протяжении последних лет в творческом сотрудничестве со специалистами других научных школ Молдовы\*, позволили предложить новые конкурентоспособные решения, получившие более 30 патентов Молдовы. Практическая апробация этих технологий ранее осуществлена на пилотной биогазовой установке на винзаводе «Bardar».

Несмотря на кажущуюся простоту, это наукоемкая технология. Согласно теории решения творческих изобретательских задач, они решаются в сфере высокой науки с применением редко применяемых физических, химических и биохимических явлений и эффектов с привлечением знаний и достижений смежных наук и перебором сотен возможных сочетаний для поиска и выбора принципиально новых решений. Они относятся к 4-му классу классификации ТРИЗ. Последней нашей важной разработкой является принципиально новое направление по интенсификации процессов анаэробного биохимического сбраживания жидких отходов виноделия и спиртоперегонной промышленности, и увеличению выхода биометана почти до уровня его содержания в природном газе. В основе этой разработки лежит использование природных биологически активных веществ (БАВ) и микродобавок. Среди испытанных соединений наилучшие результаты были получены при использовании композиционной микродобавки типа «БИО-СТИМ», которая позволила увеличить скорость процесса анаэробного сбраживания в 2-3 раза, что влечет за собой соответствующее снижение капитальных затрат на строительство метантенков, а выход биометана повысился с 55-60% до 90-92%, что существенно увеличило его теплотворную способность для соответствующей когенерации тепловой и электрической энергии.

Барда СП представляет собой жидкую суспензию желтоватого цвета с влажностью 91,3%-91,6%, незначительным содержанием сухого ве-

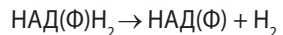
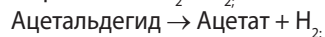
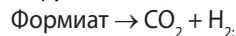
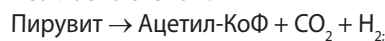
щества – 8,4%-8,8% и кислой реакцией среды (рН=5,4). Содержание общего углерода составляет 4,25% от сырой и 49,5% от сухой массы отхода. Отход характеризуется высокими показателями ХПК и БПК<sub>5</sub> – 28250 и 17800 мгО<sub>2</sub>/л соответственно. Исходная барда содержит аэробную гетеротрофную микрофлору. После нейтрализации и подщелачивания барда может быть использована как среда для культивирования метанообразующих бактерий.

Осадок сточных вод использовали в качестве источника метанообразующих микроорганизмов. Микробиологические исследования осадка сточных вод показали, что он является материалом со слабощелочной реакцией (рН=7,5), обладает повышенным содержанием органического вещества (в среднем 21,3%). Это обуславливает высокую численность бактерий, СО<sub>2</sub>-продуцирующую способность отхода и его дегидрогеназную активность. Установлено, что осадок сточных вод является биологически активным материалом, в микробном сообществе которого преобладают бактерии. Численность грибов незначительна. Содержание микробного углерода составляет 2,5 мгС/г осадка. Одна тонна отхода содержит в среднем 5,0 кг сухой микробной биомассы. Осадок сточных вод содержит метанообразующие бактерии в количестве 350 • 10<sup>3</sup> КОЕ\* / грамм.

Исследования начальной стадии развития процесса анаэробного брожения барды свидетельствуют о достаточно сложном сочетании различных биохимических редокс-процессов. Данные газохроматографических исследований количественного состава выделяющегося биогаза показали, что кинетика биохимического процесса в отсутствие БАВ после его инокуляции характеризуется первоначальным выделением водорода, содержание которого в выделяющемся газе постепенно возрастает до максимума 7-10% через 4-6 суток. Затем количество биоводорода начинает снижаться, и в составе биогаза появляется угарный газ (СО), содержание которого на 9-11 сутки процесса также проходит через максимум (около 7%). И только на третьей стадии процесса (через 10-12 суток), по мере снижения содержания Н<sub>2</sub> и СО, в составе биогаза появляется метан. После чего количество метана в газе

постепенно возрастает и через 16-20 суток стабилизируется на уровне 58-62%. При этом БПК в биореакторах понижается с 23200 до 2800.

Эти процессы, протекающие в анаэробных условиях на первоначальной ацетогенной стадии биохимических реакций, можно связать с образованием промежуточных продуктов брожения – пирувата, формиата, ацетальдегида и пиридиннуклеотидов (НАД(Ф)H<sub>2</sub>). В результате, консорциум микроорганизмов способен при брожении восстанавливать протоны, избавляясь от избытка восстановителя. Выделение водорода и CO<sub>2</sub> происходит вследствие их разложения согласно схемам:



При этом выделение водорода катализирует двумя ферментами: гидрогеназой и специфической СО-гидрогеназой, работающими вместе. В связи с этим, в отсутствии конечного акцептора электронов (кислорода, нитратов, нитритов и др.), начинает выделяться угарный газ (СО).

Для протекания этих реакций анаэробно-брожения консорциум бактерий использует органические соединения. Согласно известным данным, среди их представителей найдено 25% родов бактерий, таких как *Escherichia coli*, а также патогенные для человека бактерии *Salmonella*, представленных в определителе бактерий Берги. Наряду с выделением водорода часть невысвобожденной энергии, выделяемой в процессах брожения органического вещества, расходуется на образование других побочных продуктов, среди которых уксусная кислота, которая обуславливает некоторое смещение pH среды в кислую сторону.

Одна из основных биохимических реакций, связанных с выделением водорода в результате так называемой *шифт*-реакции, основана на конверсии образующегося в промежуточных биохимических условиях угарного газа (СО), с молекулами воды в одну стадию по уравнению:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , используя эту реакцию для дополнительного получения энергии. По мере развития биохимического процесса количество выделяющегося СО в составе биогаза сокраща-

ется, вплоть до его полного отсутствия, в результате его взаимодействия с молекулами воды, и начинает выделяться только водород. Затем, по мере развития биохимического процесса и развития метаногенных микроорганизмов и их жизнедеятельности происходит метаногенная трансформация CO<sub>2</sub> и водорода с молекулами воды  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , и с другими промежуточными соединениями с выделением метана, выход которого становится преобладающим.

Механизм энергетических процессов метаногенов еще не расшифрован, но общие принципиальные положения установлены. Получение энергии, по крайней мере при окислении H<sub>2</sub>, сопряженном с восстановлением CO<sub>2</sub>, связано с функционированием электрон-транспортной системы, включающей дегидрогеназы, переносчики электронов и редуктазы. В качестве дегидрогеназ идентифицированы гидрогеназа и формиатдегидрогеназа.

Учитывая характер влияния БАВ на дегидрогеназную активность, были проведены исследования процессов в присутствии ингибирующих метаногенные процессы добавок на стимулирующий характер процессов биохимического выделения биоводорода. Это представляет практическую важность для развития биоводородной энергетики.

Согласно полученным экспериментальным данным, в присутствии добавок некоторых соединений тритерпеноидного ряда, содержание водорода в течение первых 10 суток нарастало и достигло значений 67,8 и 40,2%. Однако, выделение водорода не приводит к снижению БПК. Оценка баланса количества выделенного водорода и элементов органических соединений в биомассе явно свидетельствует в пользу того, что отщепление водорода происходит не столько вследствие их биохимического расщепления и минерализации органических веществ, но, главным образом, с участием атомов водорода молекул воды в этом процессе.

Объяснение механизма действия БАВ с изопреноидной молекулярной структурой, по видимому, связано с селективным ингибированием деятельности метаногенных бактерий, которые снижают активность дегидрогеназы. В связи с этим водород, который в отсутствие БАВ

используется метаногенами на выделение метана, переориентируется на процессы его выделения в молекулярном виде.

Ингибирующая способность предложенных терпеноидных соединений в качестве стабилизаторов биоводородного процесса заключается в сильной ненасыщенности их молекул, структура которых характеризуется наличием в их молекулах двойных связей (до 2-3 в молекулах монотерпеноидов, до 7-8 – в тетратерпеноидах (каротеноиды)). Другой особенностью является разнообразие циклических структур: от 1 цикла до 5-6 циклов в структуре их молекул в различных сочетаниях: сочлененных, конденсированных, трех-, пяти- и гексачленных цикла, и гетероциклов, содержащие кислород.

Еще одной особенностью молекулярного строения тритерпеноидов является сочетание в одной и той же молекуле различных функциональных групп и структурных группировок, как, например, спирокетальная группировка в стероидных сапогенинах. Благодаря такому разнообразию химических структурных элементов, соединения предложенные нами БАВ из класса растительных веществ терпеноидной природы выполняют роль переносчиков кислорода и электронов в биохимических процессах, а также проявлению мембранотропной активности, способствующей 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, которые в процессах метаногенного брожения приостанавливают функционирование гидрогеназ и ингибируют процесс метаногенеза, что приводит к переориентации процесса метанообразования на конверсию CO и H<sub>2</sub>O для выделения молекулярного биоводорода. В связи с этим, только 15-20% биомассы используется в биоводородной технологии.

Так как основным источником получаемого биоводорода является вода, до 80% биомассы не используется в этом процессе. Поэтому с практической точки зрения становится выгодным проводить биохимический процесс брожения в две стадии: на первой стадии в отдельном биореак-

торе осуществлять стабилизированный процесс получения биоводорода, а на второй, в следующем биореакторе, для более полного использования энергии биомассы, переключить его работу на метаногенный биохимический процесс для получения биометана по известной технологии.

Таким образом, вводимые в биомассу барды БАВ из класса растительных веществ изопреноидной природы избирательно снижают активность дегидрогеназы, ингибируют работу метаногенных микроорганизмов и предотвращают вероятность трансформации процесса ферментации в метаногенез. В этих условиях процесс ферментации избирательно переключается на реакции, связанные с биохимическим взаимодействием первоначально образующегося CO с молекулами воды по схеме:  $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ , а также и других реакций, которые обуславливают преимущественное выделение биоводорода. При этом за счет торможения процессов метаногенеза практически происходит полное прекращение выделения метана. Источником получаемого водорода является главным образом вода, и в меньшей степени – органический субстрат. В суммарном биохимическом процессе в этих условиях не используемый метаногенами водород молизуется и выделяется в свободном молекулярном виде (H<sub>2</sub>) в повышенных количествах. Более того, в этих условиях более интенсивно начинает работать часть консорциума микроорганизмов, ответственных за реакции биохимического выделения водорода, способствуя повышению общей эффективности этих процессов.

Это открывает новое направление в биогазовой технологии. В результате повышается производительность процесса биохимического получения молекулярного биоводорода и увеличивается его выход в составе биогаза. Использование органического субстрата сельскохозяйственных отходов для этой цели, включая барду от процессов дистилляции виноматериалов и спиртоперегонки, удешевляет процесс его биохимического получения. Стабилизация процесса выделения водорода в этом случае может быть достигнута поддержанием концентрации предложенных БАВ на заданном уровне.

Необходимо отметить такую особенность биоводородной технологии: выделяющийся мо-



лекулярный водород в биореакторе блокирует работу микроорганизмов, что при разработке биореакторов требует принятие мер по интенсификации процессов массообмена, массопереноса и непрерывного отвода повышенных количеств биоводорода из реакторов.

Получаемый биоводород (с его 50-70%-ным содержанием в биогазе, остальное преимущественно – CO<sub>2</sub>), может использоваться в своем исходном состоянии без специальной подготовки как эффективное энергетическое средство для получения тепловой и электрической энергии с помощью промышленных когенерационных установок, как газовое топливо в автомобильном транспорте, так и в качестве сырьевой базы в химической промышленности. Получаемый биоводород также можно использовать для различных целей, в том числе для топливных элементов для энергоснабжения жилых комплексов.

Однако, поскольку развитие промышленной биоводородной технологии в мире находится на начальной стадии, для более широкого его применения необходимо предусмотреть разработку смежных технологий его использования, таких как его очистка от примесных газов, система хранения, способ транспортировки и др.

---

\*Работа выполняется по Международному проекту STCU №5832. Авторы благодарят докторов наук Д. Унгуряну (Технический университет Молдовы), В. Ненно (Государственный университет Молдовы), И. Сеньковскую (лаборатория микробиологии Института почвоведения и агрохимии им. Н. Димо АН Молдовы) за участие в проведении экспериментальных работ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. UNGUREANU, D. COVALIOV, V. *Perfecționarea proceselor de obținere a biogazului în sisteme anaerobe de epurare a apelor uzate*. In: Intellectus, nr.1, 2007, p. 69-71
2. ДУКА, Г., ГАИНА, Б., КОВАЛЕВА, О., КОВАЛЕВ, В. *Экологически чистое винодельческое производство*. Ch: I.E.P, Știința, 2004, -432 p.
3. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О., ДУКА, Г., ГАИНА, Б. *Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия*. Ch: I.E.P, Știința, 2007, -344 p.

4. *Produse vinicole secundare, cap. IX*. În red.: Gheorghie Duca. Ch: I.E.P, Știința, 2011, -352 p.

#### РЕФЕРАТ

Получение биогаза является важной частью общей концепции устойчивого развития, основанной на использовании восстанавливаемого растительного сырья, с расчетом частичной замены и экономии невозобновляемых видов энергетических ресурсов – нефти, угля, природного газа. Развитие технологий анаэробного сбраживания жидких и твердых отходов предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции является одним из перспективных направлений в производстве биогаза из растительного сырья и органических отходов агропромышленного комплекса.

#### REZUMAT

Producția de biogaz este o componentă importantă a conceptului general de dezvoltare durabilă bazată pe utilizarea materiei prime vegetale, având drept miză înlocuirea parțială și economisirea resurselor energetice non-regenerabile – petrol, cărbune și gaze naturale. Dezvoltarea tehnologiei de fermentare anaerobă a deșeurilor solide și lichide la întreprinderile de prelucrare a produselor agricole constituie o direcție de mare perspectivă în sectorul de producere a biogazului din materia primă vegetală și deșeuri organice existente în cadrul complexului agro-industrial.

#### ABSTRACT

Production of biogas is an important part of the overall concept of sustainable development, based on the use of renewable raw plant material, calculating the partial replacement and saving of non-renewable types of energy resources - oil, coal and natural gas. The development of the technology for anaerobic fermentation of liquid and solid waste of the agricultural product processing enterprises is one of the promising areas in the production of biogas from raw plant material and organic waste of the agro-industrial complex.