

БИОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ CO₂ И ВОДОРОДА ПРИ МЕТАНОГЕНЕЗЕ



д-р Ольга КОВАЛЕВА*



д-р Виктор
КОВАЛЕВ**

*Институт химии АН Молдовы

**Научно-исследовательский центр «Прикладная и экологическая химия»
Государственный университет Молдовы

В последние годы к источникам изменения климата на планете относят возрастание выбросов «парниковых» газов и их воздействия на среду обитания. В связи с этим, важным становятся исследования различных техногенных процессов с целью их снижения выбросов CO₂ в атмосферу [1].

Среди этих процессов определенную значимость имеют биохимические процессы анаэробного сбраживания биомассы, связанные с газообразованием. Механизм этих процессов характеризуется сочетанием большого числа биогенных реакций, протекающих при биохимических превращениях органических веществ под действием консорциума микроорганизмов. Так, согласно современным воззрениям, образование биогаза протекает через 4 стадии. Первая из них включает фазу гидролизного расщепления сложных полимерных молекул (белков, липидов, полисахаров и др.) на более простые (аминокислоты, углеводы и другие мономеры). Вторая фаза ферментации протекает с дальнейшим разруше-

нием мономеров до более простых веществ – низших кислот и спиртов, аммиака и сероводорода. Третья, ацетогенная фаза протекает с образованием достаточно простых веществ – водорода (H₂), углекислого газа (CO₂), формата, ацетата. И наконец, четвертая метаногенная фаза приводит к формированию молекул метана (CH₄). Все эти фазы протекают последовательно в непрерывном процессе газообразования.

Практически, все указанные фазы можно разделить 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.

Выделяющийся на конечной стадии процесса биогаз, который в стандартных условиях метаногенеза, содержит главным образом 55-65 об.% метана и 45-50 об.% CO₂, является горючим и основой для когенерационного получения электрической и тепловой энергии, и для других целей. Однако высокое содержание в нем диоксида углерода существенно снижает калорийность биогаза и приводит к повышенным выбросам CO₂ в атмосферу.

Целью работы являлось повышение содержания биометана в составе биогаза за счет минимизации количества CO₂ в нем для повышения

калорийности и снижения его выбросов в атмосферу при утилизации биогаза.

На основе проведенных газохроматографических исследований было показано [2], что продуктами кислотогенной стадии являются водород, углекислый газ, этанол, ацетат и другие простые органические соединения. Образующийся в процессах ферментативного брожения водород в экосистеме играет важную роль в регулировании состава продуктов. Его образование протекает по следующей реакции: $\text{NADH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NAD}^+$. Особенно эффективно эта реакция протекает при конверсии углеводов, при этом пируват расщепляется до ацетата, CO₂ и H₂.

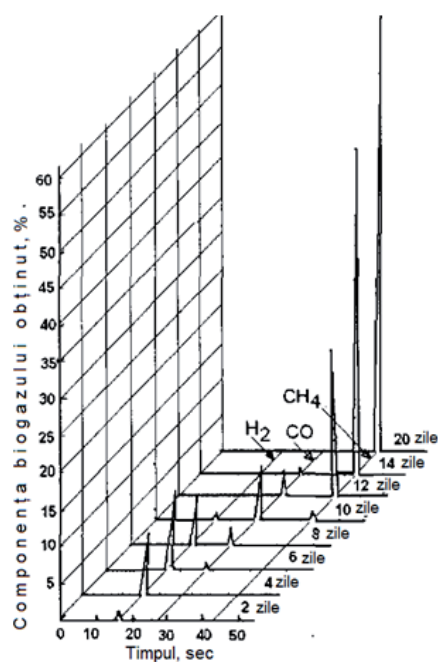
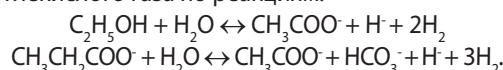


Рис. 1. Кинетика процессов начальных стадий формирования биогаза с течением времени анаэробного сбраживания спиртоперегонной барды: 1 – биоводород; 2 – монооксид углерода; 3 – биометан

Предложено универсальное химическое уравнение для кислотогенной стадии метаногенеза углеводов, включая полисахариды, где стадия гидролиза является лимитирующей, согласно схеме: $\text{полисахарид} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

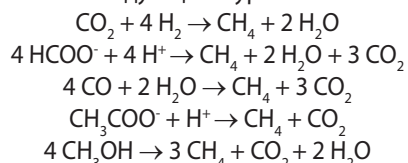
На ацетогенной стадии процесса бактерии типа *Methanobacillus omelianskii*, в анаэробных

условиях расщепляют спирты и жирные кислоты с образованием уксусной кислоты, водорода и углекислого газа по реакциям:



На метаногенной стадии процесса брожения метаногены завершают сложный процесс распа-

да органических веществ в анаэробных условиях. Протекающие при этом процессы могут быть представлены следующими уравнениями:



Под влиянием большого количества метаногенов, таких как *Mb.formicicum* и *Ms.barkeri*, CO_2 восстанавливается до CH_4 , при этом выход биометана из биомассы возрастает с 3,5 до 6,4-8,7 г/моль, соответственно. Водород в этих процессах является важнейшим метаболитом при анаэробной деградации органических веществ. Метаногены и другие водородные консументы, удаляя водород, дают возможность другим ферментативным микроорганизмам более полно окислять субстраты и получать дополнительную энергию.

Таким образом, приведенный краткий обзор процессов биометаногенеза свидетельствует о сложности анаэробного расщепления орга-

нических веществ, конечным результатом которого является образование метана и углекислого газа. Они протекают при совместном действии трех основных видов бактерий – ферментативных, ацетогенных и метаногенных. Рассмотрение молекулярных механизмов внутриклеточного синтеза открывает возможности разработки и внедрению новых эффективных технологий по промышленному производству биогаза как нетрадиционного и воспроизводимого источника энергии.

Вместе с тем, наблюдаемое повышенное остаточное содержание CO_2 в составе биогаза дает основание предположить о недостаточном балансовом количестве водорода для его более эффективной биохимической трансформации CO_2 в CH_4 . В связи с этим, для повышения эффективности биохимического процесса нами был предложен метод дополнительного ввода молекулярного электролизного водорода в метаногенный процесс для восполнения его недостающего количества по отношению к избытку CO_2 в составе биогаза.

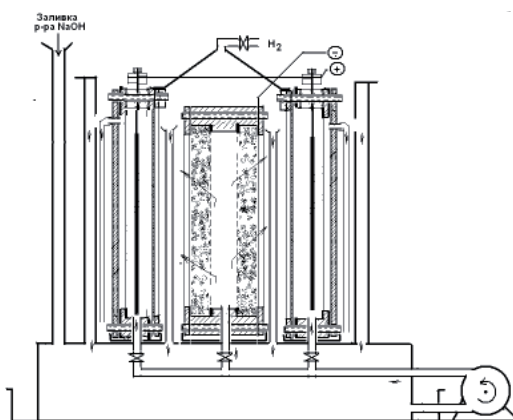


Рис. 2. Схема водородного электролизера с проточными 3D-электродами и его общий вид



Для реализации этого метода был разработан эффективный способ электрохимического получения водорода из воды, и соответствующие электролизеры (рис.2.) с использованием проточных объемно-пористых электродов (ОПЭ), обладающих более чем на два порядка больше удельной активной поверхностью по отношению к их плоскости (ссылка). Для этого использовали новые пористые материалы, так наз. пенометаллы различных типов, выпускаемые про-

мышленностью. Их использование позволило снизить удельную плотность тока почти в 1,5 раза, и составить 0,3-0,5 А/дм². Другим усовершенствованием этих процессов является разработка метода модифицирования поверхности таких электродов нанесением тонкого равномерного слоя сплавами никеля с молибденом, вольфрамом или рением. Предложенный способ включает бестоковый редокс-процесс химико-каталитического равномерного оса-

дения металлических сплавов на сложно-профилированные поверхности, в частности, на поверхности ОПЭ. Достоинством этих покрытий является низкое перенапряжение выделения водорода на их поверхности, которое по отношению к чистому никелю снижается с 0,6-0,65 В до 0,04-0,05 В, близкой к величине платинового электрода. Это, в свою очередь, обеспечивает снижение напряжения на электродах в 1,5-2 раза по отношению к стандартным электродным материалам, и составляет 2,5-3 В.

Эти инновационные усовершенствования электрохимических процессов позволяют существенно снизить энергетические затраты и сделать процессы биогазовой энергетики более дешевой и доступной [4]. Описываемый комплексный подход новой электрохимической водородной технологии в сочетании с метаногенной трансформацией газообразного диоксида углерода от процессов анаэробного сбраживания биомассы, позволяют увеличить выхода биометана за счет существенного снижения CO_2 .

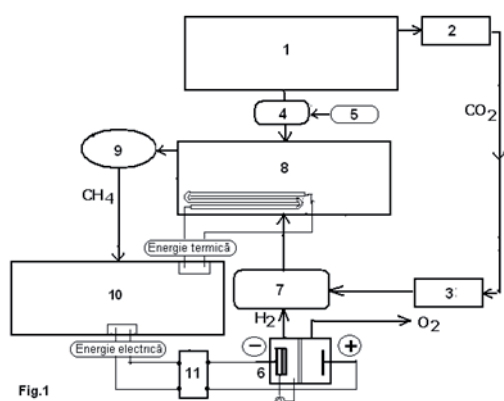


Рис. 3. Схема процесса биохимической трансформации CO_2 в CH_4 [пат. MD. №2795 и №4389]: 1 – установка аэробной ферментации сырья; 2 – газгольдер CO_2 ; 3 – компрессор, 4 – сборник барды; 5 – дозатор стимулирующей микродобавки; 6 – электрохимический реактор водорода; 7 – смеситель-дозатор газов; 8 – метаногенный биореактор; 9 – газгольдер биометана; 10 – когенерационная установка; 11 – выпрямитель

Решение проблемы биохимической утилизации углекислого газа во многом представляется важной для получения дополнительного источника метана в качестве топливного газа и снизить непроизводительные выбросы CO_2 в атмосферу [5-17].

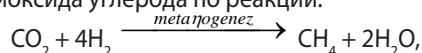
Предложенный нами процесс может осуществляться по схеме, представленной на рис.3. Углекислый газ, образующийся в ферментационном реакторе 1 в результате анаэробного сбраживания биомассы брожения сахаросодержащего сырья, отводится в газгольдер-ресивер 2 для сжижения в углекислотном компрессоре 3, и затем дозируется в смеситель 7 для смешения с водородом, генерируемым в электрохимическом реакторе 6, заполненном щелочным раствором, который с помощью насоса циркулирует через объемно-пористый электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника постоянного тока. В качестве противозэлектрода (анода) может быть использован углеграфитовый электрод, либо титан, плакированный диоксидом рутения (ОРТА), обладающий высоким перенапряжением выделения кислорода, с тем, чтобы вести процесс электролиза в пассивной области Фладе-потенциалов снизить вероятность его выделения в этом процессе.

Барда, образующаяся при ферментационном брожении в смеси с диспергированным навозом и/или птичьим пометом отводится в сборник 4, куда дополнительно вводится с помощью дозатора 5 микродобавка стимулятора в микроколичестве 0,01-0,001 г/дм³ в биомассу для анаэробного сбраживания, которая после смешения поступает в анаэробный биореактор 8, снабженный теплообменником для создания термофильных условий брожения. По мере достижения заданной температуры термофильного брожения включается подача углекислого газа, смешенного с водородом из смесителя 7 в анаэробный биореактор 8, и установления оптимальных режимов его работы для получения на выходе максимального содержания биометана в составе выделяемого биогаза.

Выделяющийся биогаз через газгольдер 9 отводится на когенерационную установку 10 для когенерации тепловой и электрической энер-

гии, частично используемой для питания электролизера б постоянным током от выпрямителя 11 и электрохимического получения водорода.

Биохимический процесс метанообразования характеризуется сложной совокупностью вышеописываемых реакций при сбраживании биомассы с образованием промежуточных газообразных продуктов, включая моно- и диоксид углерода, водорода, взаимодействие которых приводят к выделению биометана. Дополнительно вводимый в реакцию смесь молекулярный диоксид углерода (CO₂) в этих условиях становится дополнительным источником углерода, а газообразный водород (H₂) обеспечивает баланс компонентов для протекания биохимического процесса анаэробной трансформации диоксида углерода по реакции:



условия которой способствуют еще большему повышению выхода и общего содержания метана в составе биогаза.

Дополнительное введение в биомассу фитостимулирующей микродобавки, обладающей биологической активностью, повышает развитие жизнедеятельности микроорганизмов, увеличивает энергию и скорость роста консорциума метаногенных бактерий, интенсифицирует метаногенный процесс, повышая скорость и время протекания биохимических реакций, что улучшает технологические показатели, обеспечивающие повышение выхода биогаза и содержания в нем биометана, при этом снижение времени анаэробного сбраживания, соответственно, снижает капитальные и эксплуатационные затраты на строительство биореакторов.

Важным также является то, что вводимые в метаногенный процесс газообразные CO₂ и H₂ в процессе их барботации через слой биомассы не только увеличивают массообменные процессы и массоперенос, но под воздействием находящихся в ней ферментов – дегидрогеназы, каталазы и других, являющихся известными катализаторами биохимических процессов, активируют молекулы этих газов и, соответственно, ускоряют и повышают эффективность их взаимодействия с образованием молекул метана.

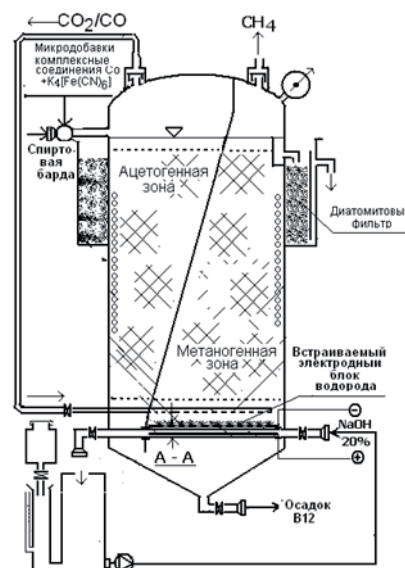


Рис.4. Общая схема комбинированного биореактора со встроенным проточным водородным электролизером для получения биометана и микробиологического синтеза витамина B12 (Патент МД № 4156)

Этот принцип реализуется в предложенном нами комбинированном анаэробном реакторе (рис.4) для микробиохимического получения витамина B₁₂ в составе белково-витаминных кормовых добавок к рационам питания животных, птиц в качестве активного противоязвенного препарата. Особенностью его конструкции является разделение с помощью наклонной перегородки ацетогенной зоны биореактора, в которой преимущественно выделяются оксиды углерода (CO, CO₂), от метаногенной зоны, где происходит биохимическое формирование метана (CH₄). Это позволяет направить эти газообразные оксиды углерода в зону их смешения с электролизным водородом, и затем - в метаногенную зону, что способствует повышению выхода биометана.

Дозируемые микродобавки соединений кобальта и железа на ацетогенной стадии проявляют каталитические свойства, способствуя ускорению биохимических процессов и более полному протеканию реакций гидролиза и ацето-

генеза с увеличением выхода оксидов углерода. На стадии метаногенеза в этих условиях обеспечивается повышение эффективности протекания биохимических реакций метаногенного процесса сбраживания биомассы и увеличения выхода биометана в составе биогаза с 60% до 90-92%. При введении в состав сбраживаемой биомассы микродобавок ферроцианида калия и тартрат-аммониевого комплекса кобальта в обрабатываемой среде протекает микробиологический синтез важного медикаментозного средства - цианкобаламина (витамина В₁₂), который до последнего времени получить химическим синтезом не удалось. Одновременно с этим, в процессе анаэробного сбраживания протекает взаимодействие смеси оксидов углерода и водорода по реакции общего вида: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, что повышает выход биометана в составе биогаза с 60-65% до 85-89 % в сброженном концентрате, с его более высоким содержанием и высоким выходом; увеличивая выход, так и формированию витамина В₁₂.



Рис. 5. Общий вид многофункционального пилотного биогазового реактора на заводе компании В.Т.ЕСТ&СО (бывш. завод «Alimentarmaș», Кишинев)

Таким образом, совокупность новых инновационных технических решений позволит производить выбор наиболее приемлемых решений для конкретных интенсифицированных условий культивирования микроводорослей и увеличить развитие их биомассы по крайней мере в 2-3 раза и использовать ее в качестве эффективных белковых кормовых добавок для животных.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. КОВАЛЕВА, О., КОВАЛЕВ, В. *Снижение выбросов CO₂ от процессов брожения и его утилизации*. Intellectus, nr. 2, 2016, p.109-116.
2. КАЛЮЖНЫЙ, С.В., ПУЗАНКОВ, А.Г., ВАРФОЛОМЕЕВ, С.Д. *Биогаз: Проблемы и решения*. Москва, ВИНТИ, т.21, т.1988.
3. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О., ДУКА, Г., ГАИНА, Б. *Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия*. Кишинев, Типогр. USM, 2007, -344с.
4. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О., ДУКА, Г., ИВАНОВ, М. *Совершенствование электрохимических процессов для водородной энергетики*. Revista «Проблемы региональной энергетики» 2011, nr.1, p.1-16.
5. Brevet nr. 4130. *Instalație pentru epurarea combinată a biogazului*. / Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Nenzo V. Publ. BOPI, 10, 2011.
6. Brevet MD nr. 2767. *Procedeu și instalația pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat din biogaz* / Covaliov V., Ungureanu D., Covaliova O., Suman I., Duca Gh. Publ. BOPI, 7, 2005.
7. Brevet MD nr. 67Y, s2008 0017, *Instalație pentru epurarea biogazului cu regenerarea bioxidului de carbon* / Covaliova O., Covaliov V., Ungureanu D., Duca Gh., Nenzo V. Publ. BOPI, 8, 2009.
8. Brevet MD nr.105 Y s2009 0002 din 2008.12.30 *Instalație pentru purificarea continuă a biogazului* /
9. Covaliov V., Nenzo V, Sliusarenco V., Covaliova O. Publ. BOPI 11/2009.
10. Cerere nr. a2014-0021 A2 2014.03.04 *Instalație pentru purificarea biohidrogenului din gaze de impurități*. Publ. BOPI, 12/2015.
11. Brevet MD nr. 4372, 2014-0022 2014.03.04. *Instalație pentru cultivarea microalgelor* / Covaliov V., Moraru Iu., Covaliova O., Sliusarenco V., Nenzo V., Bobeică V. Publ. BOPI 3/2016.

11. Brevet MD nr. 3647. *Filtru pentru înlăturarea impurităților mecanice din lichide*. Covaliova Olga, Covaliov Victor, Duca Gheorghe, Ungureanu Dumitru. Publ. BOPI, 7, 2008.

12. Brevet MD Nr 171, s2009 0162 *Gazometru umed de capacitate variabilă. Rezervor de gaz umed de capacitate variabilă* / Covaliov V., Ungureanu D., Covaliova O., Sliusarenco V., Publ. BOPI, nr. 3, 2010.

13. Brevet MD nr. 3928. *Instalație pentru colectarea și purificarea biogazului* / Covaliov V., Covaliova O., Nenno V., Ungureanu D. Publ. BOPI 6/2009.

14. Hotărârea de acordare nr. 2542, 2015-0095 din 2016.03.02. *Instalație combinată pentru extragerea selectivă a CO₂ din biogaz pentru cultivarea microalgelor* / Covaliov V., Morari Iu., Covaliova O., Timofte N.

15. Brevet MD nr. 4389 (MD) *Procedeu de obținere a boimetanului* / Covaliova O., Covaliov V., Ioneț I., Bobeică V., Ungureanu D. Publ. BOPI 12/2015.

16. Brevet MD nr. 4156. *Bioreactor combinat pentru obținerea adausului nutritiv vitaminizat și metanului* / Covaliov V., Covaliova O., Ungureanu D., Nenno V., Bobeică V., Duca Gh.. Publ. BOPI, 10/2010

17. КОВАЛЕВ В., ДУКА Г., КОВАЛЕВА О. Монография. «ЗЕЛЕНАЯ ЭНЕРГИЯ: Инновационные экобиотехнологии и комбинированные биореакторы». (Антология изобретений). Кишинев, Типогр. USM, 2017, (в печати).

РЕФЕРАТ

Биохимическая трансформация CO₂ и водорода при метаногенезе. Представлена теоретическая интерпретация биогазовых биохимических процессов и обоснован комплексный инновационный подход по снижению выбросов CO₂, образующегося в процессах брожения биомассы, который в присутствии электролитического водорода в анаэробных условиях транс-

формируется в биометан. Это существенно снижает содержание углекислого газа в продуктах анаэробного сбраживания биомассы, но и повышает калорийность биогаза, а также позволяет снизить воздействие вредных выбросов на окружающую среду.

REZUMAT

Transformarea biochimică a CO₂ și a hidrogenului în procesul de metanogeneză. În lucrare este prezentată interpretarea teoretică a proceselor biochimice de formare a biogazului și este fundamentată o abordare inovațională complexă în vederea reducerii emisiilor de CO₂, care se formează în procesele de fermentare a biomasei. În prezența hidrogenului electrolitic și în condiții anaerobe, gazul respectiv se transformă în biometan. Acest fapt face posibilă reducerea esențială a dioxidului de carbon în produsele de fermentare anaerobă a biomasei, sporind, totodată, valoarea calorică a biogazului, ceea ce permite să fie diminuat impactul toxic asupra mediului ambiant.

ABSTRACT

Biochemical transformation of CO₂ and hydrogen during methanogenesis. A theoretical interpretation is given of the biochemical biogas formation processes and a complex innovative approach is justified on CO₂ emissions reduction, which is resulted from biomass digestion processes. This gas, in the presence of electrolytical hydrogen, under anaerobic conditions is transformed in biomethane. This allows of decreasing essentially the carbon dioxide contents in the products of biomass anaerobic digestion, at the same time raising the caloric value of biogas. The impact of toxic emissions on environment is thus also decreased.