

УДК 628.336

СТЕХИОМЕТРИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

канд. техн. наук, доц. Р.А. АНДРЕЕВА, Л.П. ШЕВЧЕНКО, д-р техн. наук, проф. Г.Н. АБАЕВ
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены стехиометрические расчёты и экспериментальные данные анаэробного сбраживания органосодержащих отходов и основных биополимеров (белка, жира, углеводов). Показана возможность организации стабильного производства биогаза с высокой концентрацией метана. С учётом стехиометрических расчётов и экспериментальных данных показано, что различные органические биополимеры и органосодержащие субстраты при анаэробном сбраживании могут стать не только источниками различного количества биогаза, но и различного его состава, а следовательно и различной теплотворности. Сброженный субстрат изменяет свой первоначальный состав и соотношение основных биогенных элементов: в нём уменьшается относительная доля водорода и кислорода. Отмечена целесообразность организации полной конверсии беззольного вещества отходов на последующей стадии – термохимической деструкции сброженных отходов (пиролиз или сжигание) с трансформацией потенциальной энергии несброженного органического вещества в пирогаз с высокой теплотворностью либо в тепло водяного пара или горячей воды.

Введение. Известно, что к крупнотоннажным органосодержащим отходам, которые могут быть полезно конвертированы в топливный газ (биогаз), относятся: постоянно образующиеся илы и осадки промышленных очистных сооружений; отходы сельского хозяйства (растительного и животного происхождения), пищевой и перерабатывающей промышленности; илы природного происхождения (сапропели); отходы леса и бытовые отходы.

Основная часть. К настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный и практический опыт анаэробного сбраживания в различных условиях вышеуказанных отходов (табл. 1), который позволяет сделать определённые выводы: сбраживаемая смесь должна иметь оптимальное значение активной реакции среды (7 ± 1 ед. рН); очевидно значительное ускорение ферментации при повышенных температурах в определённых пределах (мезо-, термофильный режимы); выход биогаза с единицы сухого беззольного вещества и доля в биогазе метана в значительной степени зависят от состава сбраживаемого субстрата.

Значения конверсии и выхода биогаза, изложенные в справочной литературе [1], приведены для отходов очистных сооружений неопределённого срока хранения. В реальных условиях всё большее значение приобретают прогнозирование и стабилизация процессов метанового сбраживания разнообразных органосодержащих смесей различного происхождения.

Целью данной работы является оценка с позиции стехиометрии и экспериментальных данных, потенциальной возможности стабильного производства биогаза с высокой долей метана от самых разнообразных отходов. В таблицах 1 и 2 приведен удельный выход биогаза и состав отходов растительного и животного происхождения по данным авторов статьи и других исследователей [2].

Таблица 1

Средний удельный выход биогаза от различного органосодержащего субстрата

Материал*	Средний выход биогаза, л/кг сухого орг. в-ва	Материал**	Средний выход биогаза, л/кг сухого орг. в-ва	Материал***	Средний выход биогаза, л/кг сухого орг. в-ва
Семена	620	Трава	415	Солома злаков	255
Ил речной	520	Ракита	405	Листва	250
Ил + сырой осадок очистных сооружений	500...700	Ботва картофеля	385	Навоз крупнорогатого скота	200
Цветы клевера	460	Конопля	380	Камыш	170
Водоросли	460	Смесь сельхозотходов	370	–	–
Ботва сахарной свеклы	450	Лен	360	–	–
Навоз свиной	445	Смесь зелёных культур	345	–	–
среднее	507,9	среднее	380,0	среднее	218,8

Данные столбцов с индексами *, **, *** – сведения для таблицы 2.

Таблица 2

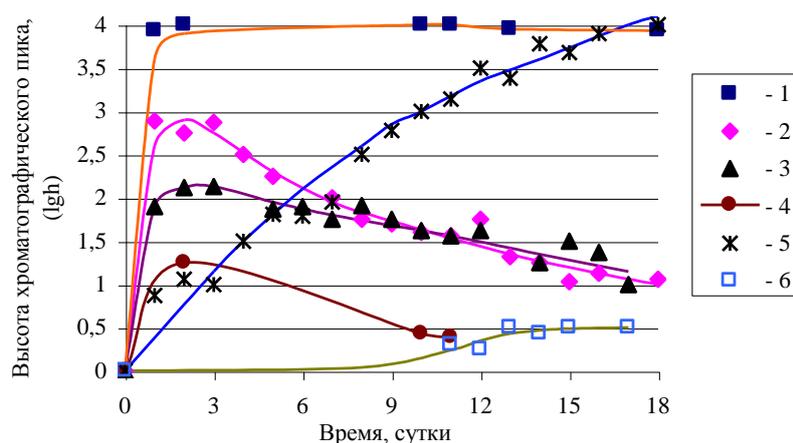
Средний биохимический состав сбраживаемого органического субстрата
(% от сухого беззольного вещества)

Компонент	Ил + сырой осадок очистных сооружений 1 : 1	Семена (злаки, бобовые)	Водоросли	Ботва картофеля	Травяная смесь	Древесные отходы	Подстилочный навоз крупнорогатого скота на соломе	Солома пшеницы, злаковые
Протеин	30...50	13...16	10...60	14...15	29...30	0,6...1,0	9...21	2,9
Жир, воска, масла	10...20	2...6	15...20	3...4	2...5	2...4,5	3...4	1,6
Лигнин	–	–	–	–	–	17...30	16...30	15...20
Углеводы:	10...15							
- клетчатка	–	2...14		23...24	27...50	45...46
- крахмал	–	50...70	25...30		3...40	10...30	–	
- пектин	–	–			4...5	–	–	
- целлюлоза	–	–			–	40...50	–	
См. таблицу 1	*	*	*	**	**	***	***	***

На рисунке представлены данные по кинетике выделения метана и водорода в составе биогаза, образующегося в процессе анаэробного сбраживания ($t = 35...55\text{ }^{\circ}\text{C}$; масса отходов 1,0 кг, в периодическом режиме, 20 суток) от отходов различного происхождения и, соответственно, различного состава. Отходы очистных сооружений включают:

- избыточную биомассу активного ила и сырые осадки очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода;
- городские бытовые отходы – смесь пищевых отходов в основном растительного происхождения (очистки овощей, отходы и кожура фруктов);
- подстилочный навоз крупнорогатого скота (КРС).

Обращает внимание, что в составе биогаза от городских бытовых отходов метан появился лишь после 7...9 суток и в относительно низких концентрациях, а развитие метанообразования сопровождается во всех опытах снижением концентрации водорода в составе биогаза.



Кинетика и состав биогаза (H_2 и CH_4) отходов различного происхождения и состава:

- 1 – отходы очистных сооружений (CH_4); 2 – навоз КРС (H_2); 3 – городские бытовые отходы (H_2);
4 – отходы очистных сооружений (H_2); 5 – навоз КРС (CH_4); 6 – городские бытовые отходы (CH_4)

Анализ данных, представленных в таблицах 1, 2 и на рисунке, позволяет сделать выводы, что материал сбраживания, содержащий достаточно высокий уровень всех трёх основных биохимических со-

единений (протеин, жир, углеводы – 1, 2 ряд), обеспечивает в 1,3...2,0 раза больший выход биогаза в сравнении с материалом, включающим в основном сложные углеводы (крахмал, клетчатка). Лигнин – практически не сбраживаемый субстрат.

Известно [3], что выход биогаза на 1 г распавшегося вещества составляет по жиру – 1,25 л; по углеводам – 0,79 л; по белку – 0,704 л. Максимальное содержание метана в составе биогаза дают белки (71 % об.) и жиры (68 % об.); углеводы – около 50 % об. Эти значения были получены на основе эмпирических данных сбраживания органосодержащих отходов.

Известно также, что конверсия беззольного вещества (a , %) практически не бывает равной 100 %, что закреплено понятием «предел сбраживания», которая рассчитывается следующим образом:

$$a = (0,92ж + 0,62у + 0,34б) \cdot 100, \quad (1)$$

где $ж$, $у$, $б$ – соответственно содержание жира, углеводов, белка на 1 г беззольного вещества [1].

В исследованиях нами было также установлено, что анаэробное сбраживание органосодержащих отходов в какой-то момент времени практически прекращается при невысокой конверсии органического вещества отходов.

Как любой микробиологический процесс, метаногенез может быть приостановлен в следующих случаях:

а) лимитирования по субстрату (потребляемыми биогенными элементами);

б) ингибирования процесса продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

Рассмотрим вероятность развития лимитирования по потребляемому субстрату, в качестве которого примем условно индивидуальные органические соединения (белок, жир, углеводы). В качестве белкового субстрата рассмотрим альбумин, жирового – растительное масло, углеводного – глюкозу (табл. 3).

Таблица 3

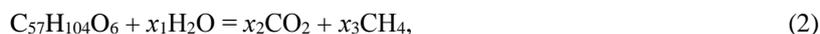
Структура и потенциальная теплотворная способность органических соединений

Органический субстрат	Брутто-формула	Соотношение основных биогенных элементов C : H : O	Теплотворность, МДж/кг	
			справочные данные	расчетные, по брутто-формуле
Жир (растительное масло)	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	C ₁ H _{1.82} O _{0.1}	38,9	39...40
Белок (альбумин)	C ₇₂ H ₁₁₂ N ₁₈ O ₂₂ S	C ₁ H _{1.56} N _{0.25} O _{0.3} S _{0.01}	23,7	24...25
Углевод (глюкоза)	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₁ H _{2.0} O ₁	17,2	16...17

Из данных таблицы 3 видно единообразие структуры основных биополимеров животных и растительных тканей. Они включают основные биогенные элементы: C, H, O, N (белок). Их отличие заключается в разной степени кислородонасыщенности молекул и, соответственно, потенциальной энергоёмкости. Максимально кислородонасыщенными соединениями являются углеводы. Соответственно, они легче и быстрее подвергаются анаэробному окислению. В процессе окисления углеводов (фосфорилирование на уровне субстрата) выделяется энергия, которая запасается в макроэнергических связях аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Жиры, являясь более восстановленными соединениями, труднее поддаются сбраживанию в сравнении с углеводами. Однако они, как было упомянуто ранее, дают максимальное количество биогаза с высокой долей в нем метана.

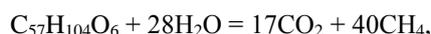
Рассмотрим стехиометрию анаэробного сбраживания выбранных индивидуальных соединений, приняв, что процесс идет до полного разложения органического вещества. Конечные продукты разложения – CH₄; CO₂; N₂; H₂S. Приростом микробной биомассы пренебрежем.

1. Жир (растительное масло):



где x_1 , x_2 , x_3 – стехиометрические коэффициенты, которые рассчитываются на основании баланса по C, H, O и решения соответствующих систем уравнений.

Уравнение (2) с учётом рассчитанных коэффициентов примет следующий вид:



а содержание основных газов в составе биогаза будет равно

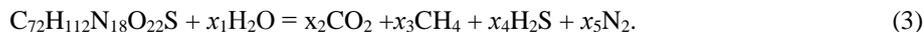
$$CO_2 = \frac{17}{17+40} \cdot 100 = 29,8 \%;$$

$$CH_4 = \frac{40}{17+40} \cdot 100 = 70,2 \%.$$

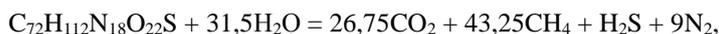
Выход метана, определяющего теплотворную способность биогаза, составит

$$\frac{40 \cdot 16}{884} = 0,72 \quad \text{кг/кг, или } 1,008 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ разложенного жира.}$$

2. Белок (альбумин):



Решив систему уравнений, определили стехиометрические коэффициенты, с которыми уравнение (3) примет следующий вид:



при этом состав биогаза будет следующим:

$$CO_2 = \frac{26,75}{26,75 + 43,25 + 1 + 9} \cdot 100 = 33,43 \%;$$

$$CH_4 = \frac{43,25}{26,75 + 43,25 + 1 + 9} \cdot 100 = 54,06 \%.$$

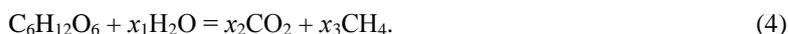
$$H_2S = 1,3 \%;$$

$$N_2 = 11,3 \%.$$

Выход метана на разложенный белок составляет

$$\frac{43,25 \cdot 16}{1612} = 0,429 \text{ кг/кг, или } 0,6 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

3. Углеводы (глюкоза):



С учётом рассчитанных стехиометрических коэффициентов уравнение (4) примет вид:



состав биогаза:

$$CO_2 = 50 \%; CH_4 = 50 \%.$$

Выход метана на разложенную глюкозу составит

$$\frac{3 \cdot 16}{180} = 0,266 \text{ кг/кг, или } 0,372 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Таким образом, на основе стехиометрических расчётов показано, что 100 % разложение жира (масла) дает самый высокий выход метана – 1 м³/кг при его содержании в составе биогаза 70,2 %; на втором месте по производительности метана стоят белки – 0,6 м³/кг (54,06 % CH₄ в составе биогаза); на третьем – углеводы – 0,37 м³/кг (50 % CH₄ в составе биогаза).

С учётом вышеприведенных аналогичных эмпирических данных наблюдается некоторое расхождение с данными стехиометрических расчётов, в частности по жиру и белку.

В окружающей среде расщепление органических соединений в анаэробной среде происходит на сложных смесях, включающих, как правило, все вышерассмотренные биополимеры, и биохимический состав сбраживаемых субстратов значительно варьирует (см. табл. 2), что в значительной степени влияет на выход и состав биогаза. Кроме того, известно, что вынос основных биогенных элементов (С, Н, N, О, S и др.) развивающимися аэробными и анаэробными организмами из питательного субстрата осуществляется в соответствии с элементным составом развивающейся клеточной массы. В таблице 4 приведен элементный состав аэробных и анаэробных микроорганизмов, участвующих в основных круговоротах углерода, водорода, кислорода, азота, серы и других элементов окружающей среды.

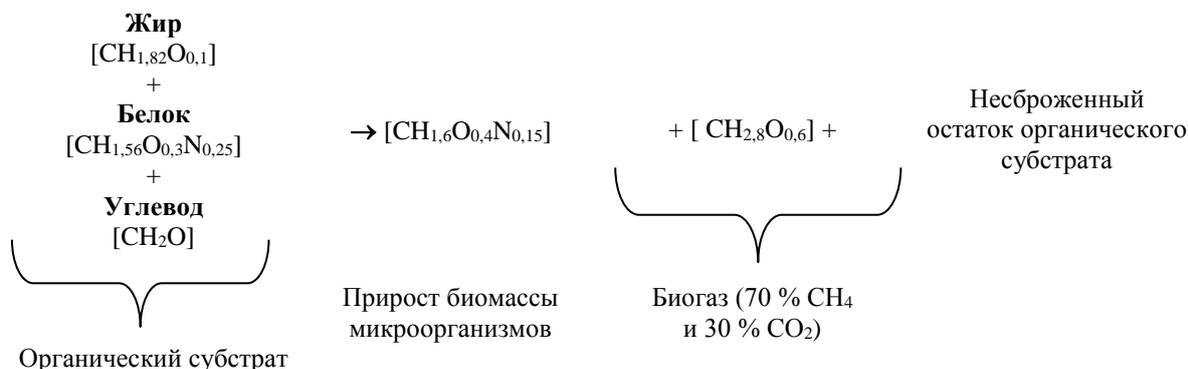
Таблица 4

Элементный состав и соотношение основных биогенных элементов микроорганизмов

Микроорганизмы	Соотношение основных биогенных элементов	Источники информации
Плесневые грибы, бактерии	CH _{1,5} O _{0,5} N _{0,14}	Яковлев С.В., Карюхина Т.А. [4]

Микроорганизмы активного ила	$\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,4}\text{N}_{0,20}$	Яковлев С.В., Карюхина Т.А. [4]
Микроорганизмы активного ила	$\text{CH}_{1,8}\text{O}_{0,4}\text{N}_{0,20}$	Голубовская Э.К. [5]
Сырой осадок (1-й отстойник) хоз. бытовые стоки	$\text{CH}_{1,9}\text{O}_{0,3}\text{N}_{0,10}$	Яковлев С.В., Карюхина Т.А. [4]
Микроводоросли	$\text{CH}_{1,1}\text{O}_{0,3}\text{N}_{0,13}$	Голубовская Э.К. [5]
Биомасса микроорганизмов	$\text{CH}_{1,77}\text{O}_{0,49}\text{N}_{0,16}$	Иванов В.Н., Стабникова Е.В. [6]

Среднее соотношение основных структурообразующих элементов гипотетической микробной клетки составит $\text{CH}_{1,6}\text{O}_{0,4}\text{N}_{0,15}$, а сложный процесс анаэробного сбраживания можно схематично представить следующим образом:



Сопоставив относительный элементный состав органического субстрата и гипотетической микробной биомассы, видно, что ни одно из представленных индивидуальных соединений органического субстрата не обеспечивает балансовое элементное поступление микробной клетки. Кроме того, очевидно, что анаэробное сбраживание сопровождается выносом с биогазом относительно углерода значительно большего количества водорода, чем это имеет место в органическом субстрате. Значителен вынос с биогазом и кислорода, т.е. состав органосодержащего субстрата в процессе сбраживания меняется (уменьшается относительная доля в нём водорода и кислорода).

Нетрудно рассчитать, что конструктивный обмен микробной массы обеспечат приблизительно равные доли основных рассмотренных органических субстратов (белок, жир, углеводы). Очевидно также, что энергетический обмен обеспечивается преимущественно углеводами.

Природные органические субстраты, как правило, не содержат равные доли основных биополимеров. Растительная биомасса (фотоавтотрофы) чаще включает большую долю углеводов – продуктов фотобiosинтеза, а животные массы (гетеротрофы) – белок- и жироподобные соединения. Поэтому глубина анаэробного разложения органического субстрата будет определяться степенью обеспеченности микробных клеток по всем основным биогенным элементам, но при лимитировании хотя бы по одному биогену процесс будет затухать.

В естественных условиях окружающей среды распад органических соединений идёт непрерывно, а его интенсивность определяется условиями процесса (обеспеченность биогенными элементами, температура и пр.). В экспериментах, результаты которых приведены ниже, использовались органосодержащие отходы очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода (ОАО «Нафтан»), которые обезвоживались на промышленной центрифуге и далее складировались в отвалах завода. Помимо того, что они подвергались минерализации в процессе хранения на открытой площадке, их отличало наличие нефтепродуктов. Анаэробное сбраживание проводилось в лабораторном анаэролизаторе в периодическом режиме при температуре, равной 55 ± 1 °С. Масса отходов составляла $1,0 \pm 0,1$ кг, продолжительность сбраживания – 21 сутки. Величина конверсии беззольного вещества составила через три недели всего 16...19 % (CH_4 – 65...73 % об.). Невысокую конверсию можно объяснить предварительной стабилизацией органического вещества в процессе хранения отходов и наличием плохо сбраживаемых в анаэробных условиях нефтепродуктов. В следующей серии экспериментов данные отходы смешивались в различных соотношениях с предварительно измельченными растительными отходами и затем сбраживались в вышеприведенных условиях.

Результаты экспериментов приведены в таблице 5. В контрольных вариантах (1, 2, 6) сбраживались отдельно отходы очистных сооружений и растительные отходы, в опытных – их смесь в различных соотношениях. Конвертирование беззольного вещества стабилизированных отходов очистных сооружений (избыточная биомасса активного ила и сырой осадок) и свежей растительной биомассы было близким (около 16...19 %), а их смеси – 26...30 %, т.е. в $\approx 1,5$ раза выше. Содержание метана было минимальным (≈ 24 % об.) в биогазе от растительной биомассы и максимальным (≈ 65 ...73 % об.) – в биогазе от отходов очистных сооружений. Таким образом, проведенные эксперименты обнаружили следующее:

- субстрат различного биохимического состава при метановом сбраживании дает биогаз с различной долей метана;
- частично стабилизированные оганосодержащие отходы возможно инициировать на развитие метаногенеза;
- эффективность брожения (величина конверсии) смеси отходов зависит от соотношения в нем основных органических компонентов.

Таблица 5

Состав отходов различного происхождения и их смесей,
технологические показатели метаногенеза

Вид отходов	Состав, % масс.		Добавка растительных отходов, % от орг. в-ва	Показатели сбраживания			
	влага	органика		конверсия орг. в-ва, %	объём биогаза, л	% CH ₄ в биогазе	выход биогаза, м ³ /кг орг. в-ва
Очистных сооружений	91,06	5,77	0	15,9	6,9	73	0,13
Очистных сооружений	86,06	8,21	0	18,6	9,5	65	0,11
Очистных сооружений + растительные отходы	92,55	4,83	35	29,5	7,9	63	0,15
Очистных сооружений + растительные отходы	70,11	11,48	53	30	16,3	31	0,09
Очистных сооружений + растительные отходы	63,39	10,62	64	26	11,8	42	0,08
Растительные отходы	78,96	18,49	100	16	3,8	24	0,02

Аналогичные результаты были получены и в длительных экспериментах (более 100 суток) в контактно-режиме анаэробного сбраживания отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан». Периодически в них вводилось определённое количество смеси растительных отходов. Мониторинг состава выделяющегося биогаза и его количество позволил установить, что нарушение экспериментально установленных оптимальных доз растительной добавки к массе отходов очистных сооружений резко ухудшает процесс метанообразования. В составе биогаза начинают преобладать CO₂ и H₂, а pH смеси отходов значительно снижается (смесь подкисляется).

Выход биогаза на загружаемое органическое вещество составил: на отходах очистных сооружений 0,24...0,36 г/г, а при введении растительных отходов – 0,43...0,62 г/г, при содержании CH₄ в биогазе в среднем 52...66 % об.

На основании вышеизложенного экспериментально была установлена возможность инициирования слаборазвивающегося процесса метаногенеза при использовании приёма подбора композиции сбраживаемых субстратов. Можно предположить, что затухание скорости анаэробного процесса и, соответственно, не полное конвертирование беззольного вещества в реальном интервале времени обусловлено лимитированием по основным биогенным элементам анаэробной микробной биомассы. В частности, лимитирование возможно по азоту и кислороду. Источником первого в составе органического субстрата служит белок, а второго – углеводы. Сбраживание углеводов, кислородонасыщенного субстрата, сопровождается фосфорилированием на уровне субстрата и запасом энергии в макроэргических связях АТФ, которая затем может использоваться микроорганизмами при конвертировании жирных кислот, жиров, требующих высоких энергетических затрат, но обеспечивающих высокий уровень CH₄ в биогазе.

Избыток углеводов в субстрате (в составе растительных отходов), особенно в первую фазу сбраживания (кислую), в силу значительно большей скорости превращения сахаров в сравнении с белками и жирами сопровождается резким увеличением в составе биогаза H₂, CO₂ и подкислением сбраживаемой смеси (pH < 5,0 ед.). Углекислота переходит в связанную и недоступную для микроорганизмов форму, а процесс метанообразования щелочной фазы затормаживается.

Организация технологии устойчивого процесса производства биогаза с высокой долей метана возможна при специальной подготовке сбраживаемой смеси. Подготовленный субстрат должен содержать не только высокую концентрацию органического вещества, но и быть сбалансированным по основным биогенным элементам. Суммарное количество метана, которое может быть образовано на данном органическом субстрате, определяется его составом. Получить максимум метана (возможного по субстрату) в составе биогаза можно ускоренно, используя общепринятые приёмы – повышение температуры (термофильный режим), перемешивание. Специальными технологическими приёмами можно инициировать и

первую стадию сбраживания – кислотную, и вторую – щелочную. С учётом подбора состава сбраживаемого субстрата и добавок в процессе брожения можно не только устранять лимитирование по субстрату, но и снижать ингибирование субстратом на первой и второй стадиях процесса анаэробной ферментации.

На основании полученных результатов проведенного исследования можно сделать следующие **выводы**:

1) с учётом стехиометрических расчётов и экспериментальных данных показано, что различные органические биополимеры и органосодержащие субстраты при анаэробном сбраживании могут стать источниками не только различного количества биогаза, но и различного его состава, и различной теплотворности. Сброженный субстрат изменяет свой первоначальный состав и соотношение основных биогенных элементов – в нём уменьшается относительная доля водорода и кислорода;

2) в реальных условиях хранения (складирование) органосодержащих отходов процессы разложения беззольного вещества продолжают развиваться (с небольшой скоростью). Это приводит к относительной стабилизации состава органического вещества (равновесию) и изменению концентрации его компонентов в сравнении с исходными значениями;

3) при лимитировании процесса анаэробного сбраживания по основным биогенным элементам, источником которых служат в основном биополимеры (белок, жир, углеводы), наблюдается затухание ферментации при неполной конверсии органического субстрата. С учётом того, что в органических отходах и органических субстратах практически нет необходимого микробным клеткам балансового соотношения по основным биогенным элементам, процессы анаэробной ферментации затухают, не достигнув 100 %-ной конверсии беззольного вещества. В этой связи очевидна целесообразность организации полной конверсии беззольного вещества отходов на последующей стадии – термохимической деструкции сброженных отходов (пиролиз или сжигание) с трансформацией потенциальной энергии несброженного органического вещества в пирогаз с высокой теплотворностью либо в тепло водяного пара или горячей воды;

4) производство биогаза с высокой долей метана возможно при специальной подготовке и технологии сбраживания органосодержащих отходов, учитывающей сбалансированность потребления микроорганизмами основных биогенных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Строительные нормы и правила. Канализация, наружные сети и сооружения: СНиП 2.04.03-85 / Гос. Комитет СССР по делам строительства. – М., 1986. – С. 55 – 57.
2. Баротфи, И.П. Энергосберегающие технологии и агрегаты на животноводческих фермах / И.П. Баротфи, М. Рафай. – М.: Агропромиздат, 1988. – 186 с.
3. Гюнтер, Л.И. Метантенки / Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольфарб. – М.: Стройиздат, 1991. – 127 с.
4. Яковлев, С.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина. – М.: Стройиздат, 1980. – С.17 – 18.
5. Голубовская, Э.К. Биологические основы очистки воды / Э.К. Голубовская. – М., Высш. шк., 1978. – 271 с.
6. Иванов, В.Н. Стехиометрия и энергетика микробиологических процессов / В.Н. Иванов, Е.В. Стабникова. – Киев, Наукова думка, 1987. –149 с.

Поступила 10.06.2008