

УДК 621.181.7

Ю. В. КУРІС

Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя

## ТЕМПЕРАТУРНІ РЕЖИМИ МЕТАНОГЕНЕЗУ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ

*Рассмотрен температурный режим сбраживания органических веществ и условия активной метаногенерации. Установлено, что деградация органических веществ при метаногенезе осуществляется как многоступенчатый процесс, в котором углеродные связи постепенно разрушаются под действием разных групп микроорганизмов. Органические кислоты, которые образовались, за исключением уксусной и муравьиной, под действием особенной группы бактерий – ацетогенов, превращаются в уксусную и муравьиную кислоты, водород и др. В результате первых трех этапов - гидролитического, кислотного и ацетогенного, в среде накапливаются уксусная и муравьиная кислоты, метиловый спирт, метиламин, водород, окисел и двооксид углероду, аммиак, сероводород, окисел фосфора. Метанообразующие бактерии предъявляют к условиям своего существования значительно высшие требования, чем кислотообразующие – они нуждаются в абсолютно анаэробной среде и требуют более длительного времени для воссоздания.*

**Ключевые слова:** метаногенез, ацетогены, органические кислоты, гидролиз.

*Розглянуто температурний режим зброджування органічних речовин та умови активної метаногенерації. Встановлено, що деградація органічних речовин при метаногенезі здійснюється як багатоступінчатий процес, в якому вуглецеві зв'язки поступово руйнуються під дією різних груп мікроорганізмів. Органічні кислоти, що утворилися, за винятком оцтової і мурашикової, під дією особливої групи бактерій - ацетогенів - перетворюються на оцтову і мурашину кислоти, водень і ін. В результаті перших трьох етапів – гідролітичного, кислотного і ацетогенного – в середовищі накопичується оцтова і мурашина кислоти, метиловий спирт, метиламін, водень, оксид і двооксид вуглецю, аміак, сірководень, оксид фосфору. Метаноутворюючі бактерії пред'являють до умов свого існування значно вищі вимоги, ніж кислотоутворюючі - вони потребують абсолютно анаеробного середовища і вимагають тривалішого часу для відтворення.*

**Ключові слова:** метаногенез, ацетогени, органічні кислоти, гідроліз.

### Вступ

Згідно сучасним переконанням, анаеробне перетворення практично будь-якої складної органічної речовини на біогаз проходить через чотири послідовні стадії:

- стадія гідролізу складних біополімерних молекул (білків, ліпідів, полісахаридів і ін.) на простіші мономери: амінокислоти, вуглеводи, жирні кислоти і др.;
- стадія ферментації (бродиння) мономерів, що утворилися, до ще простіших речовин - нижчих кислот і спиртів, при цьому утворюються також вуглекислота і водень;
- ацетогенна стадія, на якій утворюються безпосередні попередники метану: ацетат, водень, вуглекислота;
- метаногенна стадія, яка веде до кінцевого продукту розщеплювання складних органічних речовин – метану.

### Основний матеріал

На першому етапі анаеробного зброджування відбувається ферментативне гідролітичне розщеплювання органічних речовин широким спектром гідроліз-ферментів, що виділяються в середу анаеробними бактеріями і отримали назву бактерій – гідролітиків. Під дією гідролітиків високомолекулярні з'єднання (полісахариди, жири, білкові речовини) трансформуються в низькомолекулярні. Останні під дією

кислотогенних бактерій (другий етап) перетворюються на летючі жирні кислоти, органічні кислоти, спирти, альдегіди, аміак, сірководень, двооксид вуглецю, водень і воду. Органічні кислоти, що утворилися, за винятком оцтової і мурашкової, під дією особливої групи бактерій – ацетогенів – перетворюються на оцтову і мурашину кислоти, водень і ін. В результаті перших трьох етапів – гідролітичного, кислотного і ацетогенного – в середовищі накопичується оцтова і мурашина кислоти, метиловий спирт, метиламін, водень, оксид і двооксид вуглецю, аміак, сірководень, оксид фосфору. Вказані з'єднання є основними субстратами для енергетичного обміну речовин особливої групи анаеробних бактерій, які вичають складний процес розпаду біополімерів в анаеробних умовах [1], схемний (рис. 1).

Слід зазначити, що між стадіями гідролізу і бродіння немає чіткої межі, оскільки зазвичай мікроорганізми, що володіють гідролітичною активністю, використовують продукти гідролізу розщеплених ними з'єднань для свого зростання.



Рис. 1. Примітивна схема метаногенезу

На рис. 2 представлена схема метаногенезу, яка відображає потоки вуглецю при деградації складних органічних речовин. Ключовою реакцією, що визначає швидкість всього процесу, є реакція перетворення ацетату в метан при збродженні відходів, що містять полімери, лімітуючою є і стадія гідролізу.

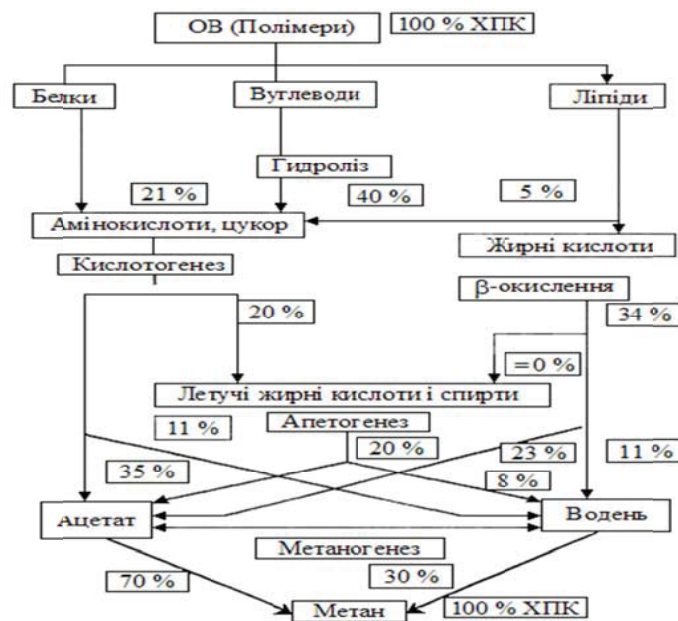


Рис. 2. Повна схема метаногенезу

Весь цей складний комплекс перетворень здійснює велика кількість мікроорганізмів, по деяких оцінках – до декількох сотень видів [2–11], серед яких переважають бактерії. Кількісний і якісний склад мікрофлори сильно залежить від складу зброджуваних органічних речовин і умов, які створюються в навколишньому середовищі. Проте, переважаючими групами мікроорганізмів є гідролітичні, бродильні, синтрофні і метанові, послідовно здійснюючі перераховані вище стадії анаеробного бродіння, при використанні різних субстратів деякі з них показані на рис. 3.

Метаноутворюючі бактерії пред'являють до умов свого існування значно вищі вимоги, ніж кислотоутворюючі – вони потребують абсолютно анаеробного середовища і вимагають тривалішого часу для відтворення.

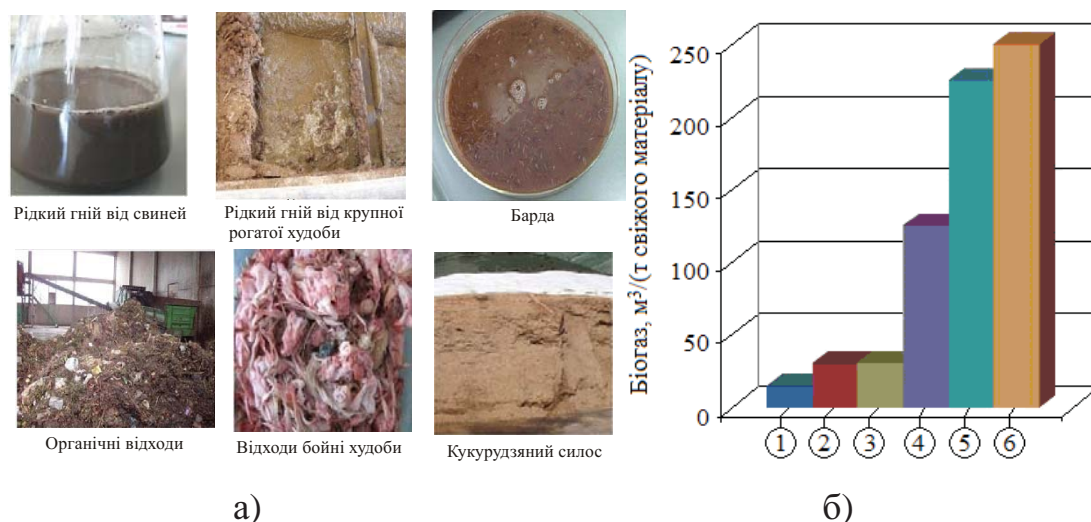


Рис. 3. Загальний вигляд відходів (а) та вихід біогазу з різних субстратів (б):  
 1 – рідкий гній від свиней; 2 – рідкий гній від крупної рогатої худоби;  
 3 – барда; 4 – органічні відходи; 5 – кукурудзяний силос;  
 6 – відходи бойні худоби

Необхідні умови для активного утворення метану приводяться в таблиці 1.

Таблиця 1

Необхідні умови для активної метанової ферментації

Показники	Оптимальні значення	Граничні значення
Загальна лужність (по CaCO <sub>3</sub> )	1300...5000	1000...3000
Кислотність	6,9...7,2	6,4...7,8
Температура, °C	31...35	30...37
Виробництво метану, м <sup>3</sup> /кг	1,0...1,1	1,0...1,5

У метаногенном співтоваристві між групами мікроорганізмів існують тісні і складні взаємозв'язки, у тому числі і зворотні. Зважаючи на субстратну специфічність метаногенів, їх розвиток неможливий без трофічного зв'язку з бактеріями попередніх стадій. У свою чергу, метанові бактерії, використовуючи речовини, що продукуються первинними анаеробами, визначають швидкість реакцій, здійснюваних цими бактеріями. Діяльність співтовариства можна розглядати як єдине ціле, регуляція в якому має аналогії в багатоклітинних організмах.

На рис. 4 представлена запропонована Г. А. Заварзіним схема, що детально описує трофічні зв'язки між різними групами мікроорганізмів і їх взаємні регуляції при анаеробній деградації органічних речовин метановим біоценозом [10]. Первинні анаероби здійснюють розкладання органічних речовин до попередників метану: водню і вуглекислоти, ацетату, метанолу, метиламідів, форміату.

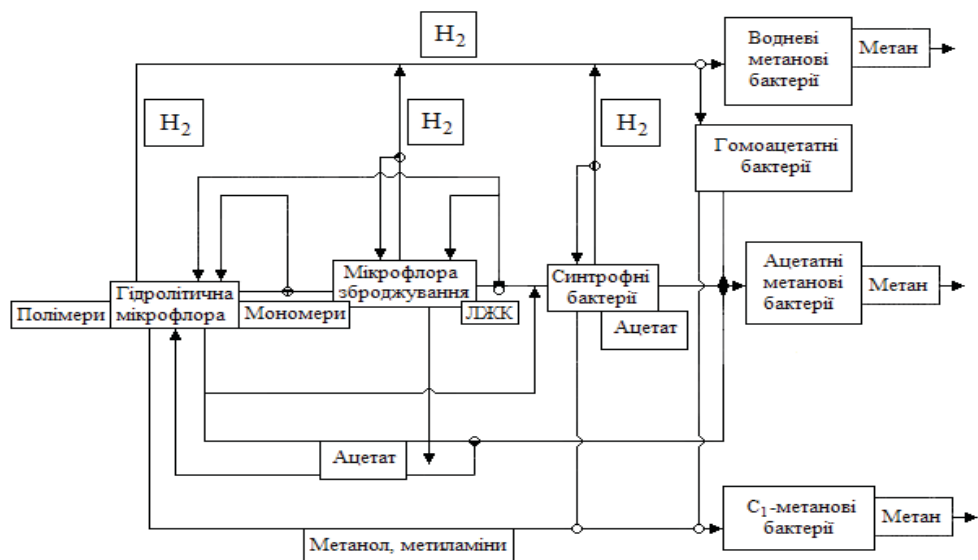


Рис. 4. Схема дії мікробного співтовариства (по Заварзіну)

Зважаючи на субстратну специфічність метаногенів, їх розвиток без трофічного зв'язку з бактеріями попередніх стадій неможливий. У свою чергу, метанові бактерії, використовуючи речовини, що продукуються первинними анаеробами, визначають можливість і швидкість реакцій, здійснюваних цими бактеріями. Центральним метаболітом, що здійснює регуляторну функцію в метаноутворюючому співтоваристві, є водень. За рахунок підтримки низького парціального тиску водню в системі стає можливим його міжвидове перенесення, що міняє метаболізм первинних анаеробів у бік утворення безпосередніх попередників метану. Якщо водень з системи не видаляється, то утворюються більш відновлені продукти – летючі жирні кислоти і спирти. Метаболізм цих з'єднань здійснюється синтрофними бактеріями, для життєдіяльності яких скріплення водню, що утворюється метановими бактеріями, необхідне.

Перша фаза процесу анаеробного розкладання органічних сполук здійснюється гідролітичною і бродильною мікрофлорою. Основними природними полімерами є полісахариди, в першу чергу целюлоза, ксилан, крохмаль, пектин, а також білки, пептиди, нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди.

В цьому відношенні найбільш сприятливими є стоки, розчинені органічні речовини, що містять тільки. Якщо ж стоки містять зважені речовини, то їх гідроліз може стати лімітуючою стадією всього процесу анаеробної обробки [12].

Стосовно обробки гною і гнойових стоків, в яких завжди є зважені речовини, це означає, що у всіх випадках гідроліз є лімітуючою стадією.

Група ацетатвикористовуючих метаногенов є найбільш важливою для метаногенезу з органічних субстратів, оскільки при зброджуванні гною з ацетату, як проміжного продукту, утворюється більше 70 % метану. Розкладання ацетату з утворенням метану і вуглекислоти здатні здійснювати представники тільки двох пологів Метаносарцина і Метанотрікс. Метаносарцини схильні до вищих концентрацій ацетату і, як правило, виявляються в метантенках з високою швидкістю процесу, але не з глибоким зброджуванням субстрату. Метанотрікси мають велику спорідненість до ацетату і здатні використовувати його в концентраціях в 5 разів нижче, ніж метаносарцина. Ацетат, також як і водень, грає важливу регуляторну роль в співтоваристві.

Метаногенне співтовариство функціонує з найбільшою швидкістю при збалансованій чисельності бактерій в різних групах. Найбільша швидкість процесу досягається, коли чисельність метанових бактерій достатня для підтримки низької концентрації водню і ацетату. Швидкість росту метанових бактерій на порядки нижча, ніж первинних анаеробів. Особливо поволі ростуть ацетатвикористовуючі метанотрікси. У мезофільного

метанотрікса час подвоєння 200...300 годин, у термофільного - приблизно в 5 разів менше. Зате первинні анаероби мають високу швидкість росту: чисельність гідролітиків подвоюється за 10...20 годин, а зброджувальників - за годину. Поволі ростуть синтрофні бактерії, їх час подвоєння оцінюється приблизно о 100 годині.

Мікрофлора бродіння або необлігатні протонівідновлювальні бактерії споживають продукти гідролізу і мономірні з'єднання, присутні в початковому субстраті. Ця мікрофлора не здібна до гідролізу і використовує тільки низькомолекулярні речовини, часто присутні в малій концентрації. Продукти обміну у бактерій двох перших груп приблизно одні і ті ж: водень, вуглекислота, летючі жирні кислоти, спирти, ацетат. По утворюваних продуктах ця перша фаза бродіння, здійснювана первинними анаеробами, отримала назву кислотогенною або водневою.

Розкладання летючих жирних кислот і спиртів здійснюють синтрофні або протонівідновлювальні бактерії. Продуктами життєдіяльності синтрофних асоціацій є ацетат і метан, що утворюється з водню і вуглекислоти метановими бактеріями.

При проходженні зброджуваної маси по технологічній лінії відбувається розвиток необхідної мікрофлори. У мікрофлорі гною міститься необхідний набір мікроорганізмів для розвитку метаногенеза.

Метаногенні співтовариства природних екосистем розвивалися і склалися в процесі еволюції, і пристосування до змінних умов відбувається за тривалі проміжки часу. У штучних спорудах для анаеробної обробки відходів також відбувається розвиток метаногенного співтовариства, яке врешті-решт стає спеціалізованим для даного субстрату і фізико-хімічних умов середовища.

Тому основною вимогою до технологічних схем і конструктивних вирішень біогазових установок повинна бути їх здатність забезпечити збалансований розвиток метаногенного співтовариства.

Стосовно анаеробної обробки гною, що має широкі межі зміни фізико-механічних властивостей і складу, це може бути досягнуто при застосуванні наступних схем і конструктивних вирішень реакторів.

При обробці підстилкового або напіврідкого гною з вологістю менше 90 %, проходження стадії гідролізу має першорядне значення. Для її здійснення заздалегідь розбавляють гній водою або рідкою фракцією збродженого гною.

Основною передумовою безперешкодного протікання процесу бродіння органічних відходів з високим вмістом сухої речовини є повне занурення твердих частинок в рідину. Як ця рідина може бути використана гнойова рідота, рідка фракція збродженого гною або вода з добавкою закваски.

Найбільш ефективно зброджування підстилкового гною досягається при застосуванні схеми з рециркуляцією рідини, що отримується після розділення збродженого гною на фракції [13].

Технологічний процес здійснюється таким чином. Спочатку запуску біогазової установки твердий гній завантажують в метантенк і розбавляють водою до вологості 90...91 %, при якій виходить найбільше газовиділення. Надалі воду не додають.

Під час бродіння, сухе органічні речовина розпадаючись, перетворюється в біогаз; при цьому відбувається поступове зниження кількості сухої речовини і, отже, підвищується вологість зброджуваного гною. У подальшому після додавання твердого гною у необхідній кількості і розподіли його рівномірно за всім обсягом метантенка, вологість зброджуваного гною знижується до первинної.

Для зброджування рідкого гною з метою поліпшення умов проходження стадій гідролізу, доцільно застосовувати попередній нагрів гною (рис. 5). Згідно схеми, гній заздалегідь нагрівається в установці для контактного нагріву до температури вибраного режиму зброджування витримується в проміжній ємкості і тільки тоді подається в метантенк. Цим методом здійснюється потрібна підготовка гною до зброджування і виключається можливість негативної дії на життєдіяльність метаноутворюючих

бактерій, оскільки температура гною, що поступає, приймається рівній температурі гною в метантенке [14]. В цьому випадку застосування попереднього нагріву дозволяє забезпечити ефективне проведення гідролізу початкового гною і підготувати його для використання синтрофними і метаногенними бактеріями. В результаті досягається значне підвищення інтенсивності бродіння і, отже, виходу біогазу.

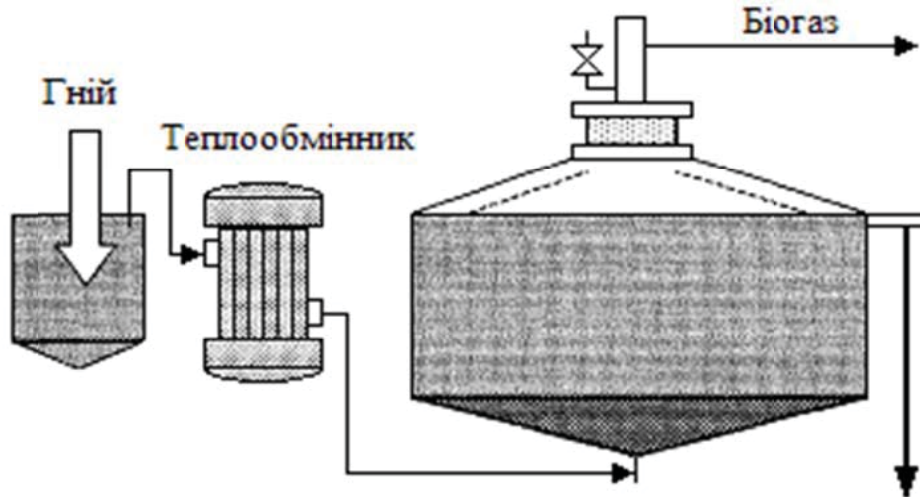


Рис. 5. Схема виробництва біогазу з попереднім нагрівом

При зброджуванні напіврідкого і рідкого гною останню обставину має першорядне значення, оскільки компенсувати втрати активної біомаси можна завжди шляхом збільшення тривалості обробки. У такому гної є достатня концентрація органічних речовин для розвитку нових синтрофних і ацетатвикористовуючих бактерій.

Проте для зброджування гнойових стоків і продуктів їх обробки (фугату, мулу, опадів відстійників), у складі яких є незначна кількість органічних речовин, необхідні реактори, що використовують принцип утримання активної біомаси (анаеробні біофільтри або контактні реактори з рециркуляцією осаду). У цих реакторах збалансований розвиток метаногенного співтовариства забезпечується за рахунок різних насадок, що утримують біомасу або пристроїв для її рециклу (рис. 6) [15, 16].

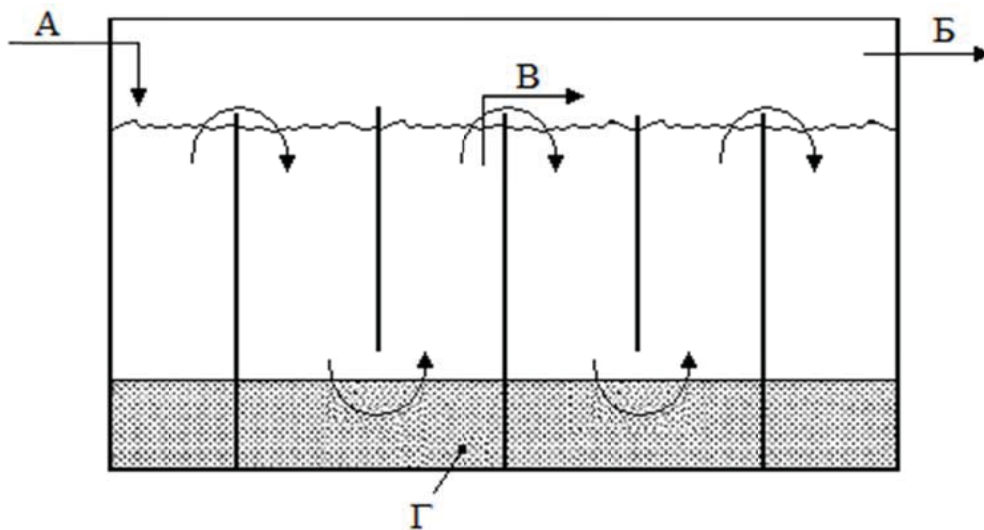


Рис. 6. Схема анаеробного біофільтру: А – початковий гнойовий стік; Б – біогаз; В – очищений стік; Г – завантажувальний матеріал

Як такі матеріали можуть бути використані склотканина, флізелін, капронове волокно або різні наповнювачі, такі як пластмасові ґрати, сітки або керамзит. Проте питання застосування найбільш ефективного матеріалу до цих пір не досліджене.

Анаеробний біофільтр представляє по суті справи анаеробний реактор послідовного витіснення з перегородками, в якому поміщені пристрою для утримання біомаси. Освітлений стік, проходячи послідовно через 4 секції, в яких розташовані носії, зброджується, внаслідок чого виходить біогаз і очищений від органіки стік. Це також одне з перспективних рішень для отримання біогазу в технологіях очищення гнойових стоків, яке до цих пір не досліджене [15, 16].

Застосування розглянутих вище технологій для отримання біогазу з гною різного вигляду і складу дозволяє забезпечити оптимальний зміст летючих жирних кислот (50...500 мг/л), необхідний для активної збалансованої життєдіяльності мікробного співтовариства в реакторах при певних температурних режимах. Технологічне устаткування для здійснення такої технології наведено на рис. 7.

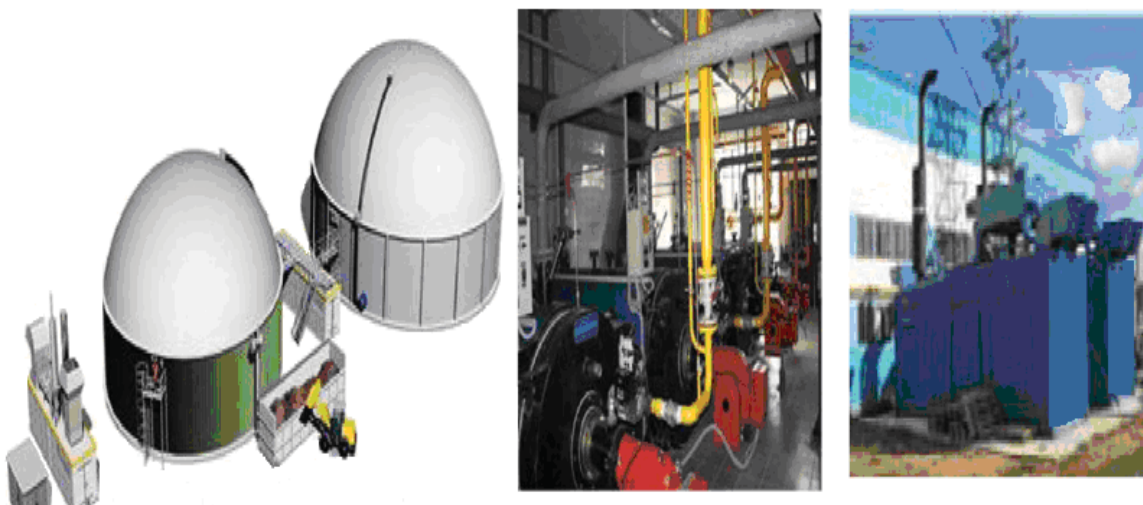


Рис. 7. Технологічне устаткування

У практиці анаеробної обробки гною зазвичай застосовують два режими метаногенезу: мезофільний при 35...40 °С і термофільний при 50...55 °С. У цих межах знаходиться температурний оптимум розвитку більшості представників основних груп мезофільних і термофільних анаеробних бактерій, що беруть участь в розкладанні складних органічних речовин з утворенням метану в рубці жуйних, шлунково-кишковому тракті моногастричних тварин, метантенках, мулах прісноводних водоймищ, ґрунті.

При зброджуванні свіжого гною КРС спонтанною мікрофлорою виявляються два чіткі максимуми утворення метану при 37...40 °С і 50...52 °С. Активні термофільна і мезофільна мікробні асоціації з гною КРС можуть бути отримані достатньо легко при дотриманні строгого анаеробіозу, постійності температури в умовах періодичного процесу, коли порція свіжого субстрата подається після того, як спостерігається помітне зниження швидкості утворення метану.

Для мезофільного співтовариства з гною КРС оптимальною є температура 39...40 °С, при цьому швидкість утворення метану на 20...30 % вища, ніж при 35 °С. Це підтверджується навіть при дослідженні проб зброженої маси з метантенков, що постійно працюють при температурі 35 °С.

Тому вибір температурного режиму зброджування не слід пов'язувати з умовами активної метаногенерації. Він може бути зроблений на основі порівняння технічних

показників виробництва біогазу (продуктивності і витрат теплової енергії на забезпечення процесу). Як такий критерій може бути кількість додаткової товарної енергії, отриманої при обробці гною рівного об'єму з однаковими властивостями при різних температурних режимах, – термофільном, мезофільном або психрофільном.

### Список літератури

1. Майстренко О. Ю. Біогазові установки та методи їх розрахунку: Міжнародна конференція «Nauka I Inowascja 2009» / О. Ю. Майстренко, Ю. В. Куріс, О. В. Ряснова // Poland. – 2009. – С. 6–14.
2. Майстренко, О. Ю. Розробка математичної моделі процесів розвитку мікроорганізмів в рамках біоенергетики біомаси / О. Ю. Майстренко, Ю. В. Куріс, Ю. С. Калінцева // Фаховий журнал “Новини Енергетики”. Київ, – № 2. – 2010. – С. 32–39.
3. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование // М.: РХД, 2004. – 288 с.
4. Габайдуллин М. Р., Сиразетдинов Б. Р., Сиразетдинов Т. К. Динамическая модель развития микроорганизмов в закрытом контейнере // Сборник тезисов международной конференции "Моделирование та оптимізація складних систем". – Киев, 2001. – Т1. – С. 112-114
5. Гвиннер Э. Годовые ритмы: общая перспектива // Биологические ритмы, т. 1, 1984, М.: Мир, С. 44–54.
6. Денисова Ю.К., Недорезов Л.В. Об одной модификационной модели Ферхюльста динамики численности изолированной популяции // Биоразнообразие и динамика экосистем Северной Евразии: информационные технологии и моделирование (УІТА'2001) –Новосибирск, 2001.
7. Шевелуха В. С., Калашникова Е. А., Воронин Е. С. и др. Сельскохозяйственная биотехнология: Учебн / Под редак. В. С. Шевелухи – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2003. – 469 с.
8. Ткаченко С. Й., Степанов Д. В. Теплообмінні та гідродинамічні процеси в елементах енергозабезпечення біогазової установки: Монографія / Вінниц. нац. техн. ун-т. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2004. – 132 с.
9. Куріс Ю. В. Систематизация существующих биогазовых установок и пути повышение выработки биоэнергетического топлива в анаэробном реакторе / Ю. В. Куріс, А. Ю. Майстренко, С. И. Ткаченко // Профессиональный журнал “Промышленная электроэнергетика”. Киев, – № 6. – 2009. – С. 15–21.
10. David J., Steward D., Badger M., Boque M. J. Crops and energy Production. – In: Anaerobic digestion 1981. Proc. 2nd Intern. symp. anaerobic digestion. Travemünde, 6–11 Sept., 1981, Amsterdam etc., 1982. – 429 p.
11. Design and Construction of Biogas Digesters in Rural Areas of China. The Sth UN-DP-FAO-China International Biogas Training Course, April 1986, hengdu, Sichuan Province.
12. Grundew I. Anaerobic digestion of farm wastes. Current stade of evelopment in UK agriculture. – Livestock Waste. Renewable Resource, 1980, vol. 2, p. 126–128.
13. Баадер В., Доне Е., Брайндерфер М. Биогаз: теория и практика. (Пер. с нем. и предисловие М.И.Серебрякого). М. Колос, 1982. – 148 с.
14. Куріс Ю. В. Підвищення теплотехнічних та технологічних показників спалювання біогазу в теплогенеруючому обладнанні: Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук, НУХТ, Київ, 2007. – 130 с.
15. Schulz, T. J.; Barnes, D. The stratified facultative lagoon for the treatment and storage of high strength agricultural wastewaters. 1988. Centre for Wastewater Treatment, School of Civil Engineering, The University of New South Wales, Po Box 1, Kensington, N.S.W. 2033 Australia, (unpublished).
16. Гюнтер Л. И., Гольдфраб Л. Л. Метантенки. – М.: Стройиздат, 1991. – 28 с.



**ТЕМПЕРАТУРНІ РЕЖИМИ МЕТАНОГЕНЕЗУ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ  
СХЕМИ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ**

Ю. В. КУРІС

*The temperature condition of зброджування of organic matters and condition of active метаногенерації is considered. It is set that degradation of organic matters at метаногенезе is carried out as a multi-stage process in which carbon copulas gradually collapse under the action of different groups of microorganisms. Organic acids which appeared, except for vinegar and мурашкової, under the action of the special group of bacteria - ацетогенів - grow into vinegar and ant acids, hydrogen and other As a result of the first three stages - гідролітичного, acid and ацетогенного - in an environment accumulates vinegar and ant acids, methyl alcohol, метиламін, hydrogen, oxide and to the двооксид carbon, ammonia, sulphuretted hydrogen, oxide of phosphorus. Metanoutvoryuyuchi of bacterium produce considerably higher requirements to the terms of the existence, than кислотоутворюючі - they need absolutely anaerobic environment and require more great while for a recreation.*

Поступила в редакцію 16.11 2012 г.