

УДК 621.181.7

А. Ю. МАЙСТРЕНКО, д-р техн. наук, профессор

Ю. В. КУРИС, канд. техн. наук, доцент

В. Н. ВЛАСЕНКО, старший преподаватель

Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

В связи с истощением ископаемых природных ресурсов, возникла необходимость в альтернативных, желателно возобновляемых источниках энергии. В данной статье представлены результаты исследований в области анаэробного сбраживания, влияние отдельных факторов на метанообразование.

Ключевые слова: *ацетогенез, ацидогенез, биогаз, гидролиз, метаногенез, протеин, полисахариды*

У зв'язку з виснаженням викопних природних ресурсів, виникла необхідність в альтернативних, бажано поновлюваних джерелах енергії. У даній статті представлені результати досліджень в області анаеробного зброджування, вплив окремих чинників на метанооброзование.

Ключові слова: *ацетогенез, ацидогенез, биогаз, гідроліз, метаногенез, протеїн, полісахариди*

Введение

Возникновение и обострение экологических проблем, рост цен на отдельные энергоресурсы обусловили значительный интерес к использованию технологии биоконверсии органических отходов для получения энергии.

Тот факт, что животные плохо усваивают энергию растительных кормов и, что более половины этой энергии используется непроизводительно уходит в навоз, позволяет рассматривать последний не только как ценное сырье для органических удобрений, но и как мощный возобновляемый источник энергии.

В последние годы положение в сельском хозяйстве с энергетическим сырьем принципиально изменилось. Острый дефицит энергии, обусловил ускоренное осуществление научно-исследовательских программ, направленных на практическое использование дополнительных местных ресурсов топлива. При таких обстоятельствах проблематика по переработке навоза в биогаз выдвигается опять на передний план. Причины, ведущие к обновлению интереса к анаэробному сбраживанию, выходят за рамки, ограниченные исключительно энергетическим обоснованием.

Основная часть (Body)

Переход животноводства на индустриальную основу и, связанная с этим процессом концентрация животных на крупных фермах и комплексах обусловили резкое увеличение навозных стоков, которые должны утилизироваться, не загрязняя окружающую среду.

Один из путей рациональной утилизации навоза и навозных стоков животноводческих ферм – их анаэробное сбраживание, которое обеспечивает обезвреживание навоза и сохранение его как удобрения при одновременном получении локального источника энергии – биогаза.

Интерес к получению только биогаза сменился пониманием значения этого процесса для экологии, как энергосберегающего процесса обработки навоза и очистки навозных стоков.

К настоящему времени в мире разработано и построено более тысячи крупных промышленных установок для переработки навоза сельскохозяйственных животных в биогаз. В Украине такие установки пока не получили широкого распространения, за исключением нескольких опытно-промышленных установок, разработанных в соответствии с государственными программами. Этими же программами, составленными на основе

предварительных испытаний биогазовых установок, предусматривалось замещение жидкого топлива биогазом.

Однако ожидаемого замещения пока не состоялось. Причин довольно много. Это и недостаточная изученность процесса, отсутствие научно-обоснованных методов построения технологических линий для производства биогаза, отсутствие данных об энергетическом балансе биогазовых установок и их эффективности, а также в том, что программы были составлены без учета фактических условий и возможностей применения анаэробного сбраживания на фермах. Анализ литературных источников показывает, что биогазовые установки разрабатывались без учета их использования в технологических линиях утилизации навоза, а получение биогаза рассматривалось без взаимосвязи с параметрами установок и температурой окружающей среды. В результате возникли явные противоречия между теорией процесса анаэробного сбраживания навоза с получением биогаза и методами построения и расчета технических средств для его осуществления. Применяемые методики основаны на использовании эмпирических моделей и не дают полного представления об энергобалансе производства биогаза.

Имеющиеся сведения о затратах энергии на собственные нужды процесса в сопоставлении с энергией полученного биогаза носят конкретный характер и не могут быть использованы для оценки энергобаланса производства биогаза из навоза с различными физико-механическими свойствами в различных природно-климатических зонах.

Отсутствие достоверных данных об энергетическом балансе биогазовых установок и методов экономической оценки не позволяет объективно судить об их эффективности, что сдерживает вовлечение в народное хозяйство страны энергетического потенциала навоза сельскохозяйственных животных.

Биогаз представляет собой газовую смесь, которая образуется из органических субстанций в результате анаэробного и микробиологического процессов. Он состоит из 50–70% метана (CH_4), 30–40% углекислого газа (CO_2) и небольшие количества сероводорода (H_2S), аммиака (N_2), водорода (H_2) и оксида углерода (CO) [1-2]. Содержание энергии в биогазе напрямую зависит от количества метана. В связи с достаточно высоким содержанием последнего, биогаз можно использовать в качестве источника энергии для производства электричества и тепла. Содержание энергии в биогазе напрямую зависит от количества метана. Из одного м^3 метана можно получить почти десять (9,94) киловатт-часов электроэнергии. Если предположить, что в биогазе содержится 60% метана, то из одного м^3 биогаза можно получить около шести киловатт-часов электроэнергии [1-2].

При этом немаловажно, что биологическое образование метана - это естественный природный процесс, который протекает везде, где во влажной, без доступа кислорода среде, под действием метанобразующих бактерий разлагается органический материал. Например, в желудочном тракте животных, компостных ямах или на рисовых полях.

Образование биогаза

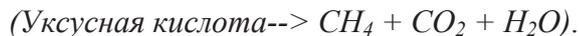
Насегодняшний день установлено, что деградация органических веществ при метаногенезе осуществляется, как многоступенчатый процесс, в котором углеродные связи постепенно разрушаются под действием различных групп микроорганизмов. Согласно современным воззрениям, анаэробное превращение практически любого сложного органического вещества в биогаз проходит через четыре последовательных стадии (рис. 1):

Гидролизная фаза. Во время протекания этой фазы, в результате жизнедеятельности бактерий, устойчивые субстанции (протеины, жиры и углеводы) разлагаются на простые составляющие (например, аминокислоты, глюкоза, жирные кислоты).

Кислотообразующая фаза. Образованные во время предыдущей фазы простые составляющие разлагаются на органические кислоты (уксусная, пропионовая, масляная), спирт, альдегиды, водород, диоксид углерода, а также такие газы как аммиак и сероводород. Этот процесс протекает до тех пор, пока развитие бактерий не замедлится под воздействием образованных кислот.

Ацетогенная фаза. Под воздействием ацетогенных бактерий, из образованных во время рассмотренной выше фазы кислот, вырабатывается дополнительно уксусная кислота.

Метаногенез. Уксусная кислота разлагается на метан, углекислый газ и воду



Водород и углекислый газ (CO_2) преобразуются в метан и воду

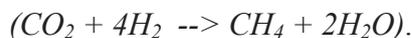


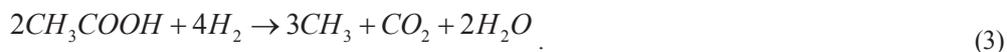
Рис. 1. Схема образования биогаза

В метаногенном сообществе между группами микроорганизмов существуют тесные и сложные взаимосвязи, в том числе и обратные, реакции протекают одновременно, при чем метанобразующие бактерии предъявляют к условиям своего существования более высокие требования, чем кислотообразующие. Ввиду субстратной специфичности метаногенов, их развитие без трофической связи с бактериями предыдущих стадий невозможно.

Весь этот сложный комплекс превращений осуществляет большое непрогнозируемое количество микроорганизмов, по некоторым оценкам - до нескольких сотен видов бактерий. Количественный и качественный состав микрофлоры весьма сильно зависит от состава сбраживаемых органических веществ и условий, которые создаются в окружающей среде, брожение осуществляется путём протекания нескольких тысяч химических реакций, повлиять на ход каждой из которых практически невозможно. Возможно лишь представить детальную схему метаногенеза, отражающую потоки углерода при деградации сложных органических веществ [3, 4].

Скорость гидролиза полисахаридов зависит от их типа. Крахмал гидролизуется относительно легко, в то время как целлюлоза в сочетании с лигнином может разлагаться очень медленно или не разлагаться совсем. Образовавшиеся моносахариды подвергаются дальнейшему разложению под действием ферментов до пируватов, а затем - до различных продуктов,

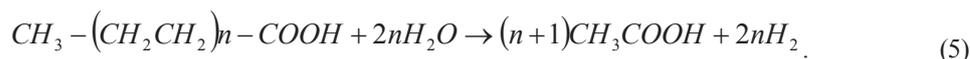
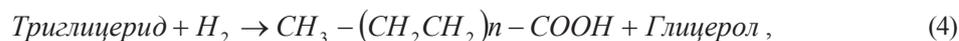
основным из которых являются уксусная кислота и водород. Затем под действием других микроорганизмов происходит превращение этих продуктов в диоксид углерода и метан:



Метаногенные организмы очень легко поддаются самоотравлению, в результате чего прекращается рост и происходит накопление диоксида углерода, водорода, ацетатов и пропионатов.

Белки разлагаются в реакторах до аминокислот и олигопептидов, которые могут дезаминироваться до аммиака или войти в состав живой биомассы. Может также произойти расщепление небелковых азотистых соединений до кислот, диоксида углерода и аммиака.

Жиры расщепляются вследствие гидролиза на глицерол и жирные кислоты. Уксусная кислота и водород, образовавшиеся в результате разложения жирных кислот, превращаются в метан под действием метаногенных бактерий:



В анаэробных условиях, при отсутствии такого окислителя, как кислород, разрушение ароматических веществ происходит более сложно, в многоэтапном процессе при участии различных ферментов. Одним из наиболее существенных факторов, определяющих скорость ферментативной реакции, является концентрация субстрата (или субстратов) и продукта (продуктов) (рис 2). При постоянной концентрации фермента скорость реакции постепенно увеличивается, достигая определенного максимума, когда дальнейшее увеличение количества субстрата практически не оказывает влияния на скорость ферментативной реакции. В таких случаях принято считать, что субстрат находится в избытке, а фермент полностью насыщен, т. е. все молекулы фермента связаны с субстратом.

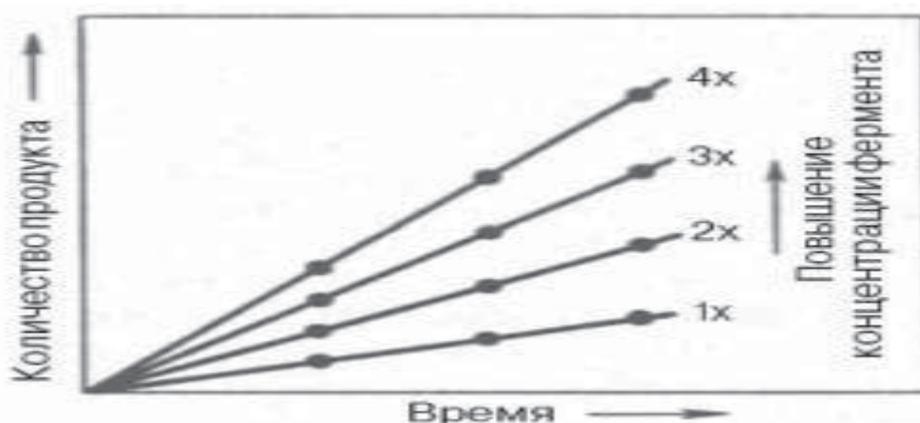


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации фермента в присутствии насыщающих концентраций субстрата

Ограничивающим скорость реакции фактором в последнем случае становится концентрация фермента. Именно при этих условиях определяют величину максимальной скорости (V_{max}) и значения константы Михаэлиса (K_m).

Скорость любой ферментативной реакции непосредственно зависит от концентрации фермента. Существующая линейная зависимость между этими величинами, когда скорость реакции прямо пропорциональна количеству присутствующего фермента, справедлива только в определенных условиях, например в начальный период ферментативной реакции, так как в этот период практически не происходит обратной реакции, а концентрация продукта оказывается недостаточной для обратимости реакции. Именно в этом случае скорость реакции (точнее, начальная скорость реакции v) будет пропорциональна концентрации фермента. Как было отмечено, фермент является одной из реагирующих молекул в химической реакции и при взаимодействии с субстратом образует промежуточный фермент-субстратный комплекс, который далее подвергается распаду на продукт и свободный фермент:



Если упростить это уравнение, исключив промежуточный ES-комплекс:



то в уравнениях для скоростей прямой и обратной реакций обязательным компонентом является концентрация фермента:

$$v_{+1} = k_{+1}[E] \cdot [S], \quad (8)$$

$$v_{+2} = k_{-1}[E] \cdot [P]. \quad (9)$$

Однако в уравнениях для константы равновесия (K_{eq} или K_p) концентрация фермента уже не имеет значения:

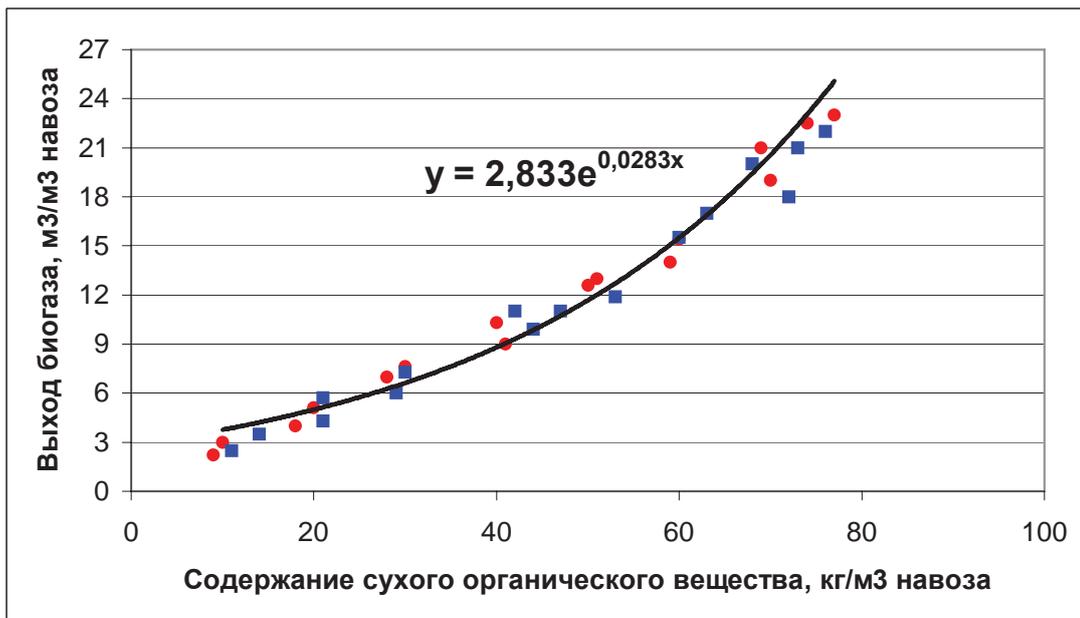
$$K_p = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{[E] \cdot [P]}{[E] \cdot [S]} = \frac{[P]}{[S]}. \quad (10)$$

Как видно, константа равновесия (K_p) ферментативной реакции не зависит от концентрации фермента. Определяя скорость и направление химической реакции, фермент тем не менее не оказывает влияния на конечные (равновесные) концентрации реагирующих молекул и продуктов, определяющих величину константы равновесия.

Результаты различных исследований [5, 6, 7] позволяют сделать вывод, что технология анаэробной переработки твердого навоза с разбавлением его жидкой фракцией сброженного осадка позволяет повысить выход биогаза на 50...80 %, по сравнению с технологией переработки жидкого навоза, снизить затраты энергии на подогрев исходного навоза до температуры брожения в 1,3–2 раза, в зависимости от влажности исходного твердого навоза.

Хотя одним из существенных факторов, влияющих на показатели биогазовой установки являются природно-климатические условия животноводческих ферм, наибольшее влияние на тепловой баланс оказывает содержание сухого органического вещества (СОВ) в сбраживаемой биомассе. Авторами данной работы были проведены соответствующие экспериментальные исследования, на биоэнергетической установке ПЖК комбината ОАО «Запорожсталь» описанной в работах [1, 2, 5]. Усреднённые результаты данных исследований представлены на рисунке 3.

По результатам, проведенным исследованиям можно сделать следующие выводы, что при содержании СОВ 20 кг/м³ и менее биогазовые установки имеют сравнительно малый выход биогаза, следовательно, отрицательный тепловой баланс.



□ - ночные часы, ◇ - дневные часы

Рис. 3. Результаты экспериментальных исследований зависимости выхода биогаза от содержания сухого органического вещества

Максимальный выход биогаза имеют установки, работающие в мезофильном режиме, в которых содержание СОВ составляет 80 кг/м^3 в утренние часы. В этом случае расходы энергии на собственные нужды составляют 20...22 %. Можно сказать, что в осеннее и весенние времена года наиболее выгодный тепловой баланс имеют установки, перерабатывающие навоз с содержанием СОВ более 40 кг/м^3 . В зимние периоды года коэффициент расхода энергии на собственные нужды может превысить 50 % даже при сбраживании навоза с СОВ 80 кг/м^3 .

На основании математических вычислений и обработки полученных экспериментальных данных было выведено экспоненциальное уравнение количества выхода биогаза от содержания сухого органического вещества, которое имеет вид:

$$y = 2,833 \cdot e^{0,0283 \cdot x} \quad (11)$$

Результаты этих исследований имеют существенную практическую значимость и должны учитываться при разработке, введении в действие и эксплуатации биогазовых установок.

Аналитического метода определения оптимальной продолжительности реагирования навоза пока нет, а имеющиеся рекомендации сводятся к тому, что "обработку навоза следует прекратить, когда наступит резкое уменьшение газовыделения". В этом случае имеет место субъективная оценка указанного момента, в результате чего и нет единого мнения о максимальной продолжительности обработки.

Эффективное производство биогаза возможно лишь в случае, когда суммарная энергия полученного биогаза будет значительно превышать расходы энергии на его производство, т. е. должно выполняться условие получения биогаза, которое в общем виде может быть представлено как:

$$m_{\text{бм}} = m_{\text{бз}} - \frac{q}{w} \quad (12)$$

где: $m_{\text{ом}}$ - количество товарного биогаза (после учета затрат), м^3 ;

$m_{\text{бе}}$ - общее количество полученного биогаза, м^3 ;

q - расход энергии на собственные нужды установки, кДж ;

w - теплотворная способность биогаза, $\text{кДж}/\text{м}^3$.

Выводы

1. Многие страны мира, в том числе и Украина, располагают значительными потенциальными возможностями производства биогаза из навоза сельскохозяйственных животных [5].

2. Отсутствие обобщающих данных об энергетическом балансе биогазовых установок и методов экономической оценки их не позволяет объективно судить об их эффективности, что сдерживает вовлечение в народное хозяйство страны огромного энергетического потенциала миллионов тонн навоза сельскохозяйственных животных.

3. Необходимо проанализировать всевозможные соотношения теплоты при анаэробном сбраживании биогаза с широким диапазоном содержанием объемной доли метана в нем, и большинства иных видов топлив (без учета КПД). Проанализировать состав биогаза, полученного при анаэробном распаде углеводов, жиров или белков, а также их предел распада.

4. Особое внимание обращено на соотношение массы воды и органического вещества, на основании экспериментальных данных выведено экспоненциальное уравнение (11). При этом показано, что технология анаэробной переработки твердого навоза с разбавлением его жидкой фракцией сброженного осадка позволяет повысить выход биогаза на 55-70% и снизить затраты энергии на технологический процесс в 1,2-1,7 раза в зависимости от влажности; что позволит считать данный способ весьма эффективным.

5. В свою очередь одним из эффективных направлений энергетического использования биомассы, является изучение технологии органической переработки отходов биомассы, осуществляемая в биоэнергетическом реакторе, с целью представления обобщенных данных для оценки работы биогазовых установок и представления методов их экономической оценки.

6. Обосновать эффективное производство биогаза которое возможно лишь в случае, когда суммарная энергия полученного биогаза будет значительно превышать расходы энергии на его производство (12).

Список литературы

1. Курис Ю. В., Крючков Е. Н. Анализ энергетического баланса производственно - животноводческого комплекса ЗАО “Запорожсталь” с использованием биоэнергетической установки // Сборник конференции «Биотехнология: Образование, наука», – НТУ КПИ. – 2003. С. 141–143.

2. Курис Ю. В., Степанов Д. В., Ткаченко С. И., Хажмурадов М. А., Карнацевич Л. В. Увеличение эффективности дальнейшего использования и сжигания биогаза: «Достижения и перспективы». // Фаховий журнал “Энергетика и электрификация”. г. Киев, – №12. – 2006. – С. 67–79.

3. Баадер В., Доне Е., Брайндерфер М. Биогаз: теория и практика. (Пер. с нем. и предисловие М. И. Серебрякого). М. Колос, 1982. – 148 с.

4. Первая в Украине международная конференция «Энергия из биомассы»: Тез. докл., Киев, 23–26 сент. 2002 г. – Киев, 2002. – 314 с.

5. Курис Ю. В., Ткаченко С. И. Анализ эффективности мирового энергетического и экологического использования биомассы // Фаховий журнал “Промышленная электроэнергетика”. г. Киев, – № 5. – 2008. – С. 35–41.

6. Курис Ю. В., Нестеренко А. В. Методи зниження екологічних викидів нетрадиційних джерел енергії. // Матеріали міжвузівської наукової конференції ЗГПА “Сучасні екологічні проблеми – III” – м. Запоріжжя, – 2006. – С. 39–43.

7. Курис Ю. В., Майстренко А. Ю., Нестеренко А. В., Степанов Д. В. Социальные

и экономические аспекты в области альтернативной энергетики.// Фаховий журнал “Промышленная электроэнергетика”. г. Киев, – № 4. – 2007. – С. 45–48.

EFFICIENCY OF METHODS OF INCREASE OF RECEIPT OF BIOPOWER FUEL

A. Ju. MAJJSTRENKO, Dr. Sci. Tech., Pf.
Ju. V. KURIS, Cand. Tech. Sci., associate professor
V. N. VLASENKO, senior teacher

With the rapid depletion of conventional energy sources, the need to find alternative, but preferably renewable energy is becoming increasingly acute. In this article, we present the results of research in the field of anaerobic digestion.

Keyword: *acetogenesis, acidogenesis, biogas, hydrolysis, methanogenesis, protein, polysaccharide*

Поступила в редакцию 21.01 2010