

УДК 662.767.3

Н.Б.Голуб, канд.хім.наук (Національний технічний університет України "КПІ", Київ)

Одержання біоводню (біометану) з відходів мікробіодоростей

Технологічна схема біотехнологічної переробки відходів біомаси мікробіодоростей, живильного середовища та виробництва біодизельного пального у газоподібні енергоносії (метан та водень) включає: стадії вирощування посівного матеріалу для деструкції органічної сировини та продукування водню; двостадійну анаеробну ферментацію рідких та твердих відходів; очищення енергоносіїв. За рахунок створення відповідних умов на стадіях процесу ферментації відбувається утворення асоціацій мікроорганізмів – деструкторів сировини та продуцентів водню. Розділення процесу на 2 стадії дозволяє підвищити швидкість перетворення органічної сировини та утворення енергоносіїв.

Ключові слова: біоводень, мікробіодорості, відходи, асоціація мікроорганізмів.

Технологическая схема биотехнологической переработки отходов биомассы микробиодорослей, питательной среды и производства биодизельного топлива в газообразные энергоносители (метан и водород) включает: стадии выращивания посевного материала для деструкции органического сырья и продуцирования водорода; двухстадийную анаэробную ферментацию жидких и твердых отходов; очистку энергоносителей. За счет образования соответствующих условий на стадиях процесса ферментации происходит образование ассоциации микроорганизмов – деструкторов сырья и продуцентов водорода. Разделение процесса на 2 стадии позволяет повысить скорость преобразования органического сырья и образования энергоносителей.

Ключевые слова: биоводород, микробиодоросли, отходы, ассоциация микроорганизмов.

Стрімке скорочення запасів викопного палива ставить завдання пошуку альтернативних відновлюваних екологічно чистих джерел енергії. Одним із перспективних напрямів є використання мікробіодоростей для одержання твердого, рідкого та газоподібного палива. Використання водоростей як альтернативи олійним культурам для одержання біодизельного пального базується на наступному: висока продуктивність; можливість контролю технологічного процесу культивування; можливість впливу на метаболізм з метою зміни кількісного та якісного складу продукту; використання газових викидів для вирощування; немає потреби у землях сільськогосподарського призначення [1].

При виробництві біодизельного пального з мікробіодоростей основними відходами є: високобілова макуха висушеної біомаси, сирий гліцерол, що утворюється в результаті реакції переетерифікації, відходи культуральної рідини та стічна вода. У перерахунку на суху речовину відходи біомаси водоростей містять: білків – більше 40%, залишків ліпідів – до 5%, вуглеводів – до 35%, зольних речовин – до 10%, вітаміни групи В, аскорбінову кислоту і філохінони (вітамін К)

[2]. Тобто тверді відходи водоростей можна використовувати для одержання газоподібного палива.

При виробництві біодизельного пального на тонну біодизелю утворюється 128 кг сирого гліцерину (за ціною 4 грн/кг). Гліцеролова фракція містить: 56% гліцерину, 4% метанолу, 13% жирних кислот, 8% води, 9% неорганічних солей, 10% ефірів, тобто її також можна застосовувати для виробництва газоподібних енергоносіїв [3].

Стоки виробництва біодизельного пального являють собою суміш гліцерину, метанолу, води, залишків каталізатора, вільних жирних кислот, моно-, ди- та тригліцеридів, що не вступили в реакцію, метилового естеру. ХПК стоків – 100000 мг/л і, відповідно, вони також можуть слугувати сировиною для одержання біогазу або водню [4].

Культуральна рідина після продукування біомаси водоростей містить до 300 органічних сполук, що відносяться до різних класів і можуть слугувати поживними речовинами для мікроорганізмів у процесі одержання газоподібного палива (водню, біогазу).

В анаеробних умовах асоціацією бактерій гліцерин ферментується в процесі алканогенезу в ацетат з подальшою трансформацією в метан [5, 6].

У роботі [7] встановлено, що мезофільні метаногенні мікроорганізми при асиміляції гліцерину в анаеробних умовах здатні продукувати оксид карбону (IV) і метан. При цьому при обмеженні основних мінеральних компонентів у середовищі продукція біогазу бактеріальною культурою зростала на кілька десятків відсотків. За використання відходів виробництва біодизельного пального з високою концентрацією гліцерину (15-18%) селекціонована асоціація мікроорганізмів продукувала 979 мл біогазу з 1 мл гліцерину при швидкості подачі субстрату в біореактор 4 кг/добу [3]. Попередня оцінка застосування гліцерину як додаткового субстрату (додавання в кількості 6% до суміші свинячого гною і рослинних відходів) виявила збільшення продуктивності метаногенних бактерій на 19% [8].

Таким чином можна стверджувати, що наявні дані по розробці технології одержання метану вказують на ефективність застосування гліцерину як єдиного джерела вуглецю або компонента, який додається до традиційних субстратів, і дозволяють запропонувати схему його включення в технологію виробництва біогазу [9]. Переробка відходів та розробка енергозберігаючих технологій одержання енергоносіїв є актуальною проблемою.

Мета роботи: розробка технологічної схеми переробки відходів культивування мікробіодоростей та виробництва біодизельного пального у біоводень. Для досягнення мети вирішувались наступні задачі:

- одержання асоціацій мікроорганізмів для деструкції високополімерних органічних речовин та одержання водню;
- встановлення технологічних параметрів процесу продукування водню (біометану).

Процес одержання газоподібних енергоносіїв при бродінні поділяється на дві стадії:

- ферментативний гідроліз складних нерозчинних органічних речовин з утворенням більш простих розчинних органічних речовин;
- продукування біогазу або водню.

Розділення процесів деструкції біополімерів та утворення водню (біогазу) дозволяє зменшити тривалість процесу, збільшити кількість сировини, що перетворюється, і підвищити вихід енергоносія,

оскільки оптимальне значення рН процесу деструкції – 4-6, а утворення біогазу чи водню – 7-8.

Одержання посівного матеріалу для процесу деструкції полімерних речовин. Узятий із компосту посівний матеріал вноситься до інокулятора, в якому знаходиться ферментативно оброблена біомаса водоростей з концентрацією 30-50 г/л та стоки культуральної рідини. Посівний матеріал вноситься у кількості 0,4 г/г сухої біомаси [10]. При підвищенні концентрації субстрату можливе різке зниження значення рН середовища нижче 4, що призводить до уповільнення процесу росту бактерій та їх загибелі. Вирощування угруповання мікроорганізмів відбувається в анаеробних умовах при температурі $35\pm 5^\circ\text{C}$, при перемішуванні 100-150 об/хв, рН – $5\pm 0,5$. Проведення процесу за таких умов призводить як до прискорення руйнування біополімерних сполук, так і до загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів.

Одержання посівного матеріалу для продукування водню. На стадії одержання енергоносіїв процес одержання водню може перейти на процес одержання біогазу. В роботі [11] було показано, що оптимальну суміш воденьпродукуючих мікроорганізмів можна одержати за використання вихідного посівного матеріалу, який взято з проточних водойм на глибині 1 м під шаром мулу 0,2 м. У цьому випадку в суміші мікроорганізмів відсутні сульфатредукуючі мікроорганізми, що є споживачами водню і, відповідно, знижують вихід як біогазу, так і водню. Для знешкодження метаногенних мікроорганізмів посівний матеріал та субстрат попередньо обробляється парою протягом 30 та 60 хвилин відповідно. Посівний матеріал вирощують за використання відходів біомаси мікробіодоростей в анаеробних умовах при температурі $35\pm 5^\circ\text{C}$, при перемішуванні 100 об/хв, рН – 6,5-7,5. Для повного знешкодження метаногенних мікроорганізмів у інокуляторі на початку процесу залишають повітря, оскільки метаногенні мікроорганізми чутливі до наявності кисню у кількості 0,03%.

Одержання посівного матеріалу для продукування біогазу. Для одержання біогазу вихідну суміш мікроорганізмів можна брати з діючих метантенків водоочисних споруд або компосту.

При цьому не потрібно проводити попередню обробку інокуляту. Вирощування посівного матеріалу, як і у випадку одержання водню, відбувається за використання гідролітичних відходів мікроводоростей в анаеробних мезофільних умовах, рН=7,3-7,7. Концентрацію вихідного субстрату в реакторі у процесі бродіння можна підвищити за використання гранульованого мулу. Для підвищення ступеня грануляції у реактор додають тверді частинки мікроводоростей або активоване вугілля, що слугує центрами для нарощування гранул активного мулу.

Біотехнологічний процес одержання енергоносіїв. Для прискорення процесу ферментації пропонується використання двох ферментерів. Відходи твердої біомаси мікроводоростей після віджиму олії поміщають у перший реактор, де відбувається деструкція полімерних сполук. Для створення заданої концентрації субстрату (30-50 г/л у перерахунку на суху речовину) до реактора подається стічна вода після процесу одержання енергоносіїв. Бактерії переважно родів *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* і *Clostridium* виділяють у середовище екзоферменти, за участю яких здійснюється гідроліз і переведення твердих нерозчинних сполук у розчинний стан. При цьому біля 20% органічних речовин твердої сировини перетворюється в оцтову, 15% – у пропіонову, 65% – в інші проміжні сполуки [12]. Перебіг стадій гідролізу й кислотоутворення призводять до накопичення летких кислот і зниження рН середовища до 5-6, що сприяє деструкції сировини. В той же час таке значення рН призводить до загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів. Процес проводять у мезофільних анаеробних умовах (35±5°C), при перемішуванні 100 об/хв, час утримання – 24-48 годин.

Суміш розчинних сполук, твердих залишків та активного мулу перекачують до відстійника. Оскільки процес деструкції відбувається в анаеробних умовах, то приріст біомаси незначний. Частину активного мулу із залишками біомаси повертають до першого реактора. Надлишок мулу та біомаси подається на ущільнювач та муловий майданчик, або пакується і використовується як високоякісне добриво.

Рідину з відстійника переносять у змішувач, у який додають гліцеролову фракцію з технологічного процесу одержання біодизельного пального у співвідношенні 15:1, стічні води виробництва біодизельного пального та відходи культуральної рідини. Додавання гліцеролової фракції до гідролізату твердих відходів біомаси мікроводоростей дозволяє збільшити вихід метану у біогазі до 75-80% (водню до 65%). При концентрації органічної речовини більше 60 г/л у перерахунку на глюкозу в зоні анаеробного реактора відбувається збільшення парціального тиску водню. У такому випадку може відбуватись реакція:



що призводить до закиснення середовища і зменшення виходу водню. У випадку утворення біогазу зниження значення рН до 6 призводить до загибелі метаноутворюючих мікроорганізмів. При підвищенні концентрації водню в зоні реактора метаболічні процеси зміщуються в бік утворення пропіонової та інших жирних кислот з довгим ланцюгом, лактату або етанолу з пірвіноградної кислоти, що призводить до зменшення виходу водню.

Також у змішувачі проводять стадію нейтралізації розчину до значення рН=7,5 у випадку одержання біогазу та 7 у випадку одержання водню. Нейтралізація відбувається за використання розчину соди, що одержано при очищенні водню або біогазу.

Рідкі відходи надходять до біореактора. Подача відходів може здійснюватись або знизу, або зверху реактора. При неперервній подачі сировини зверху збільшуються енергетичні витрати на перемішування. Активний мул може знаходитись у зваженому або гранульованому станах. За використання гранульованого стану активного мулу підвищується вихід біогазу та кількісні характеристики переробки сировини. При цьому майже не відбувається виносу активного мулу із зони реактора. Також збільшення виходу біогазу спостерігається за використання іммобілізованих мікроорганізмів.

Для покращення масообмінних характеристик біореактор оснащений мішалкою. Для збереження гранул та зменшення виносу активного

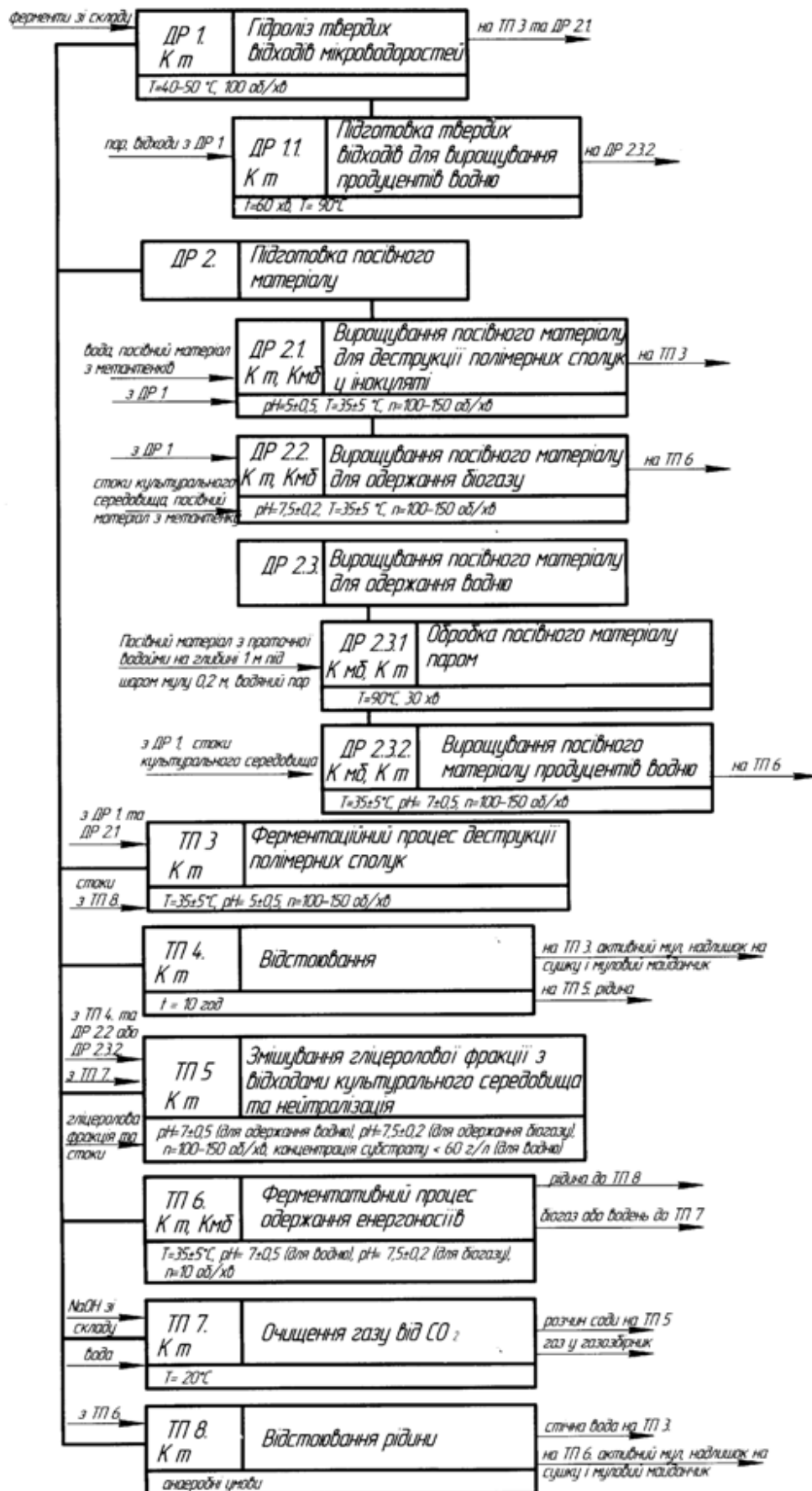


Рис. 1. Технологічна схема одержання енергоносіїв (біогаз, водень).

мулу із зони реактора у разі надходження сировини у нижню зону реактора перемішування здійснюється зі швидкістю 10 об/хв. Час утримання – доба. При періодичному надходженні сировини, як і при подачі зверху, перемішування здійснюється зі швидкістю 100 об/хв. Перемішування сировини також відбувається бульбашками утвореного біогазу. Процес проводиться в анаеробних умовах за температури $35\pm 5^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,5\pm 0,2$ для одержання біогазу і $7\pm 0,5$ для одержання водню. Зниження значення рН середовища призводить до інгібування ферменту гідрогенази і, відповідно, зниження продукування водню, одночасно пригнічується ріст та розмноження бактерій-продуцентів водню.

У випадку одержання водню його концентрація в зоні реактора повинна залишатись низькою, оскільки її підвищення зміщує метаболізм бактерій у бік синтезу етанолу, бутанолу, лактату та легких жирних кислот. При цьому процес одержання водню переходить у метаногенез. Тому в зоні реактора необхідно підтримувати низький парціальний тиск водню.

Водень (біогаз) надходить до газозбірника через систему очищення. Газ пропускають через концентрований розчин лугу для очищення від CO_2 . Розчин соди, що одержали, поступає у змішувач для нейтралізації середовища до $\text{pH}=7$ після першого ферментера. Газ із концентрацією водню 97-99% надходить до газозбірника. Метан може безпосередньо подаватись до котельні.

Підігрів реакторів до оптимальної температури росту та розмноження бактерій ($35\pm 5^\circ\text{C}$) здійснюється за допомогою температури газових викидів підприємства.

Стічна вода надходить до відстійника. Активний мул повертається в зону реактора, надлишковий – до ущільнювача, після чого зберігається на муловому майданчику та використовується як добриво.

Стічна вода надходить до першого ферментера для створення заданої концентрації субстрату. Таким чином вода повертається у процес і не потребує устаткування для очищення перед скиданням до природних водойм.

Технологічна схема одержання енергоносіїв наведена на рис. 1.

Висновки. 1. Схема використання відходів виробництва біодизельного пального за використання мікрободоростей для одержання енергоносіїв (водню або біогазу), що пропонується, є енергозберігаючою, оскільки процес не потребує високих температур і тиску. Забезпечення оптимальної температури у реакторах ($35\pm 5^\circ\text{C}$) відбувається за рахунок температури газових викидів підприємства.

2. Застосування двостадійного процесу ферментації для підвищення виходу енергоносіїв зменшує тривалість процесу, що значно знижує витрати енергії. Утилізований CO_2 , що виділяється на стадії одержання енергоносіїв, використовується у процесі нейтралізації середовища перед другою ферментативною стадією.

3. У схемі пропонується замкнений цикл використання води. Стоки культурального середовища вирощування мікрободоростей подаються до другого ферментера для одержання енергоносіїв. Стоки виробництва біодизельного пального та одержання біогазу або водню надходять до першого ферментера для створення заданої концентрації органічної речовини у зоні реактора.

4. Використання відходів виробництва біодизельного пального за використання мікрободоростей дозволяє одержувати біогаз із концентрацією метану 75-80% (водень до 65%). Коефіцієнт перетворення органічної сировини – 90%.

1. Голуб Н. Б. Водорості як сировина для одержання біодизельного пального / Н.Б. Голуб, В.Ю. Бунча // Відновлювана енергетика. – 2010. – №2. – С. 79–86.

2. *Промышленная микробиология: Учеб. Пособие для вузов по спец. "Микробиология" и "Биология"* / З.А. Аркадьева, А.М. Безбородов, И.Н. Блохина и др.; Под ред. Н.С. Егорова. – М.: Высш. шк., 1989. – С. 638.

3. *Hutňan M. Anaerobic treatment g-phase – by-product of biodiesel production* / M.Hutňan, I.Bodík, T.Petheřová // Proc. 34th Intern. Conf. of SSCHE, Tatransk'e Matliare, Slovakia, 2007.

4. <http://enviro-npz.livejournal.com/4692.html> Очистка сточных вод с производства метилового эфира (биодизеля) / Лахардов С.

5. *Cirne D.G. Anaerobic digestion of lipid-rich waste — effects of lipid concentration* / D.G. Cirne, X. Paloumet, L. Bjurnesson // Renew. Energy. – 2005. – No. 32. – P. 956–975.

6. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502623102 Loss of the *trp* operon in *Methanosarcina* blocks growth on

methanol, but not methanogenesis, and reveals an unknown methanogenic path way / Welander P., Metcalf W.

7. <http://aiche.confex.com/aiche/2006/techprogram/P64103.HTM> Biogas production using glycerol, the biodiesel by-product, as the carbon source / Hartenbower B., French W., Hernandez R.

8. *Amon Th.* Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation / Amon Th., Amon b., Kryvoruchko V. // 2nd Intern. Conf. On Greenhouse Gases and Animal Agriculture, (Zurich, Switzerland, 2006) / 1293. – P. 217–220.

9. *Дирина Е.Н.* Проблемы перспективы разработки биотехнологии утилизации отходов производства биодизеля из растительного сырья / Е.Н. Дирина, А.Ю. Винаров,

В.А. Быков // Сельскохозяйственная биология. – 2008. – №3. – С. 24–32.

10. *Bio-methane* and Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production // J.H. Reith, R.H. Wijffels, H. Barten. – Dutch Biological Hydrogen Foundation. – 2003. – P. 167. ISBN: 90-9017165-7.

11. *Голуб Н.Б.* Культивування мікроорганізмів для одержання біоводню при анаеробному розкладі целюлози / Н.Б.Голуб, Д.І.Жураховська // Відновлювана енергетика. – 2012. – №2. – С.81–87.

12. *Малашенко Ю.Р.* Биология метанобразующих и метаноокисляющих микроорганизмов // Ю.Р.Малашенко, Ю.Хайер, У. Бергер, В.А.романовская, Ф.В.Мучник. – К.: Наукова думка, 1993. – 255 с.

ХІІІ МІЖНАРОДНА СПЕЦІАЛІЗОВАНА ВИСТАВКА ЕНЕРГЕТИКА В ПРОМИСЛОВІСТІ-2015

ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНЕ, СВІЛТОТЕХНІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ, КАБЕЛІ, ПРОВІДИ, ЛІНІЇ
ЕЛЕКТРОПЕРЕДАЧ, АВТОМАТИЗАЦІЯ, КІПІА, ЕЛЕКТРООБЛАДНАННЯ УСТАНОВОК, МАШИН,
ЕНЕРГЕТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ

ХІІІ МІЖНАРОДНИЙ ФОРУМ
ПАЛИВНО-ЕНЕРГЕТИЧНИЙ КОМПЛЕКС УКРАЇНИ:
СЬОГОДЕННЯ ТА МАЙБУТНЄ



МІЖНАРОДНИЙ ВИСТАВКОВИЙ ЦЕНТР
Україна, 02660
Київ, Броварський пр-т, 15
М "Лівобережна"
тел./факс: (044) 201-11-57
e-mail: lyudmila@iec-expo.com.ua
www.iec-expo.com.ua
www.tech-expo.com.ua

ОРГАНІЗАТОРИ:
Міністерство енергетики
та вугільної промисловості України
Міжнародний виставковий центр

Технічний партнер: *Rent Media*

22-24
вересня