

Анаеробна ферментация - от теория към практика

Красин Георгиев¹, Анелия Е. Кенарова², Деница Димитрова³

¹ЕАЕ Инженеринг ООД и ³Енергопроект ЕАД
София 1407, бул. „Джеймс Баучър“ 51, biogas@enpro.bg

²Биологически факултет, СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. „Драган Цанков“ 8, akenarova@abv.bg

Резюме. В доклада се очертават факторите, които влияят на процеса на анаеробно разграждане на органични отпадъци от селското стопанство. Такива са температура, химични и микробни характеристики на изходната суровина, разбъркване и т.н. Формулират се и показателите за ефективност на процеса. Така систематизираната информация може да се използва за анализ на реални инсталации, за оценка на патенти и за обосновка на технологията и конструктивните решения при разработка на нова инсталация. В същото време изясняването на взаимовръзката между биохимията и микробиологията на процесите и влиянието на факторите върху ефективността на процесите може да е обект на научни изследвания. По този начин факторите се обособяват като мост между научните изследвания и практическите дейности, необходими за разработване на инсталация за производство на биогаз.

Abstract. This report outlines the main factors that influence the process of anaerobic digestion (AD) of agricultural wastes, such as temperature, chemical and microbial characteristics of inputs, mixing, etc. Indicators for operational effectiveness of the process are formulated. This information could be used for systematic review of existing bioreactors and patents in the field, for the purpose of determination and substantiations of new technologies and bioreactor designs. At the same time, study of the biochemistry and microbiology of the AD as a background for clarification of the influence of the factors on the effectiveness of the processes could be subject of scientific research. So the factors could be considered as a bridge between scientific and practical research necessary for development of installation for biogas production.

Keywords: biogas, manure, agricultural wastes, anaerobic digestion, bioreactor, biogas technology, factors

Въведение

Настоящият доклад обобщава и допълва информация, събрана при осъществяване на проект „Пилотна промишлена инсталация за производство на биогаз“. Проектът е реализиран с финансовата помощ на Изпълнителната агенция за насърчаване на малките и средните предприятия към министъра на икономиката и енергетиката (ИАНМСП).

За анаеробната ферментация (анаеробно разграждане) при промишлени и лабораторни условия има разработени множество технологии и конструктивни решения, публикувани са патенти, касаещи както анаеробните процеси и микробиологията, така и елементите от конструкцията на инсталациите за производство на биогаз. За да може да се анализират и оценят публикуваните материали и да се осигури съвместна работа на инженери и микробиолози, е необходимо възприемане на систематичен подход.

За целта се разглеждат факторите, влияещи върху процеса на анаеробно разграждане, и показателите за работа на биореактора. Така техническите решения при създаване на нова инсталация могат да се обвържат с факторите (параметрите) и съответно с физикохимията и микробиологията на процеса.

Производството на биогаз се влияе от характеристиките на преработваната биомаса, от условията на средата и от условията на експлоатация на инсталацията.

1. Характеристики на входящата биомаса

Характеристиките на биомасата от животински екскременти се влияят най-вече от разреждането, съхраняването и практиките за разделяне и в по-малка степен от диетата на животните и други фактори.

1.1. Съдържание на сухо вещество

Проектните и работните параметри на системите за анаеробно третиране зависят главно от съдържанието на сухо вещество (СВ)

във входящата биомаса. Концентрацията на сухото вещество влияе непосредствено върху обема, конструкцията, характеристиките на биореактора и начина на манипулиране с биомасата (зареждане, източване, разбъркване). Концентрацията на СВ в обработваната биомаса ограничава възможните конструкции, както следва:

- Биомаса с ниски концентрации от суспендирано сухо вещество (<1-2%) най-ефективно се третира във високопроизводителни реактори с имобилизирана биомаса. Могат да се използват и лагуни с ниска степен на натоварване или конвенционални биореактори с рециклиране на активната утайка, която се връща обратно в реакционния съд и се предотвратява загуба на активна биомаса.
- Биомаса със средни концентрации на сухото вещество (3-10%) традиционно се обработва в биореактори с непрекъснато разбъркване, като е необходимо голямо хидравлично време на задържане (>15 дни при мезофилен режим на работа).
- Биореактори за сухо вещество с висока концентрация, до 35% (при смесване на животинските екскременти с други органични отпадъци). Предимствата им са по-голяма степен на натоварване, по-малко енергия за подгриване, по-малко вода като отпадъчен продукт [1].

Върху съдържанието на СВ може да се влияе чрез разреждане, разделяне или добавяне на пълнители за сгъстяване. Биомасата може да бъде разделена на твърда и течна фаза посредством различни техники като утаяване, механично филтриране, центрофугиране и пресоване.

1.2. Размер на частиците

Размерите на твърдите частици в обработваната биомаса ограничават избора на технология за преработка на биомасата. Раздробяването на сухото вещество според [2] се дели на грубо, фино и много фино. Високопроизводителните биореактори с имобилизирана биомаса [2], с вертикално протичане през утайка или с прегради [3] могат да работят само с много фино диспергирани частици или изцяло разтворена органична субстанция и следователно са неприложими за обработка на

животински отпадъци, освен ако не са подложени на сложна предварителна обработка или отделяне на частиците и обработка само на течната фаза.

Финото диспергиране на органичните частици увеличава многократно повърхността на материала и благоприятства неговото по-активно разграждане и съответно повишаване на количествата синтезиран биогаз. Най-добри резултати се наблюдават при размери на фибрите до 0,35 mm – добивът на биогаз се повишава с 20%. При размер на фибрите около 2 mm увеличението е ~ 16 %. В диапазона (5 ÷ 20) mm няма съществени различия [4].

1.3. Смесване на животинските екскременти с други органични отпадъци

Според стандартите за биореактори на американското министерство по земеделие [5] животинските екскременти трябва да съдържат само минимални количества органични материали от завивките или дълги сламки.

Причините за ограничаване на използването на смесена биомаса с разнороден произход са много. Основната е различният ферментационен цикъл на разнородните отпадъци – при растителните отпадъци той е неколкократно по-голям спрямо този за животинските екскременти. Друг проблем е хомогенизирането на биомасата и равномерното ѝ разпределяне по обема на реактора [6].

Практическият опит и резултатите от изследванията показват повишаване на ефективността на метаногенезата при смесване на различни типове органични отпадъци [7, 8]. Освен това биореакторите, работещи с биомаса с разнороден произход, не са толкова чувствителни към промени в състава на обработваната суровина както тези, работещи само с животински екскременти [6].

Добавянето на отпадъчни мазнини в биореактора води до повишаване на специфичния добив на биогаз и усвояването на органичната материя [7, 8, 9].

1.4. Биологична разградимост и основни характеристики на хранителния субстрат

Биологичната разградимост е важен параметър за биодостъпността на субстрата, използван за синтез на биогаз в биореакторите. Максималната биологична разградимост при анаеробни условия се определя от развитието на микроорганизмите в дългосрочен план и се измерва с добива на метан и степента на редуциране на органичната материя. Максималната биологична разградимост за екскременти от прасета, цитирана в литературата, е в диапазона 0.32 - 0.48 m³ CH₄/kg ОСВ [1, 10]. Това съответства на намаляване на количеството на органичното сухо вещество (ОСВ) от порядъка на 40-60 %. Тези параметри зависят главно от състава и биоразградимостта на захранващата смес. Биологичната разградимост на различни субстрати в [11] е дадена в табл. 1.

Таблица 1. Биологична разградимост за различни органични субстрати [11]

Субстрат	%	Субстрат	%
Хранителни отпадъци	82	Захарно цвекло/тръстика	52
Офис хартия	82	Слама от ориз	48
Свински екскременти	77	Бамбук	27
Пилешки екскременти	73	Вестници	22
Градински отпадъци	72	Борово дърво	5
Кравешки екскременти	60-54		

Отношение въглерод:азот. Хетеротрофните бактерии използват въглерода като източник на енергия и за синтез на клетъчни структури, докато азотът е само за конструктивни цели [12]. Най-ефективно използване на хранителния субстрат се постига при отношение въглерод:азот около 25/30:1 [12], като този показател се отнася за лесно до средно биологично разградимата органична материя. Отношението C/N в екскременти от крави е 20/25:1, като не се взима под внимание съдържанието на лигнин в тях, който е резистентен на биологично разграждане и до края на процеса остава практически слабо или почти непроменен [3]. При свински отпадъци критичното отношение C/N, над което азотът е ограничаващ фактор за развитието на бактериите, е 15/19:1 [1].

По-голямото количество азот води до натрупване на странични азотсъдържащи метаболити, основно амоняк, с ясно изразен инхибиращ ефект върху микрофлората.

Отношение въглерод:фосфор. Отношението въглерод:фосфор трябва да е под 187:1 [3].

Други елементи. Най-често необходимите биогеенни елементи, като микро- и макроелементите, се съдържат в достатъчни концентрации в субстрата и не е необходимо тяхното допълнително внасяне за оптимизиране на състава му.

2. Технологични параметри

2.1. Време на задържане

Хидравлично време на задържане (време на престой, ферментационен цикъл или реципрочната стойност на скоростта на разреждане) – мярка за продължителността на престой на хранителния субстрат в реактора. Изчислява се като отношение на обема на биореактора и обема на денонощния разход на биомаса. Времето за престой определя продължителността на контакта между бактериите и хранителния субстрат и следователно възможността за тяхното оптимално развитие и висок синтез на биогаз. Преобразуването на ОСВ обаче е по-скоро функция на времето на задържане на сухото вещество, отколкото на хидравличното време на задържане.

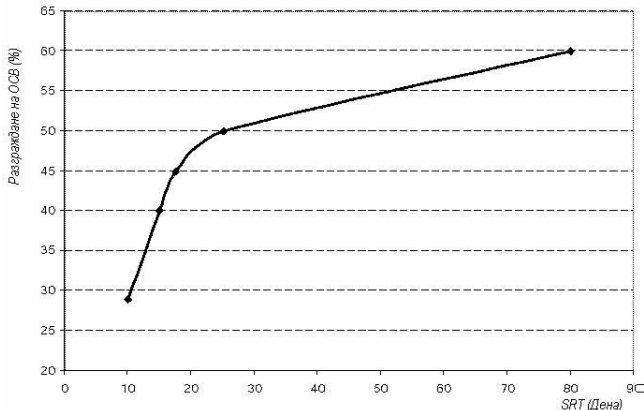
Време на задържане на СВ. Изчислява се като отношение на количеството на СВ, поддържано в биореактора, и количеството, отвеждано от него за ден.

В конвенционалните биореактори с пълно разбъркване или проточен тип хидравличното време на задържане и времето на задържане на СВ съвпадат. При биореакторите със задържане или връщане на биомасата времето на задържане на СВ може да превишава хидравличното време на задържане неколккратно, в резултат на което може да се постигне същата степен на преобразуване на СВ в газ при значително по-малък обем на биореактора.

Зависимостта на степента на преработка на ОСВ от времето на задържане за биомаса от кравешки екскременти се вижда на фиг. 1 [3].

За течна биомаса, подложена на анаеробна биодegradация в мезофилен режим, се препоръчват следните приблизителни стойности на времето на задържане според произхода на биомасата [13]:

- от крави: 20-30 дни,
- от прасета: 15-25 дни,
- от пилета: 20-40 дни,
- смес на животински екскременти с растителни материали: 50-80 дни.



Фигура 1. Разграждане на ОСВ за кравешки екскременти

2.2. Температура

Биологична метаногенеза е регистрирана при температури от 2°C (в морски утайки) до над 100°C (в геотермални области). В практиката метаногенезата се използва при външни (15 - 25°C), мезофилни (30 - 40°C) или термофилни (50 - 60°C) температури. Правени са изследвания и за психрофилно анаеробно разграждане (под 15°C). Най-общо на всеки 10°C повишаване на работната температура скоростта на процеса се удвоява до достигане на определена критична температура (около 60°C), над която настъпва бърз спад в активността на микроорганизмите.

Популациите, работещи в термофилната област, са генетично уникални, не оцеляват при по-ниски температури и са почувствителни към вариации на температурата извън оптималния им диапазон. Биореакторите, работещи при по-ниска

температура, са по-стабилни и изискват по-малко енергия за поддържане на процеса, но трябва да са с по-голям обем. Термофилните биореактори се нуждаят от по-малък обем, но имат по-големи енергийни нужди и са по-малко стабилни.

Болшинството биореактори работят при мезофилни условия. Мезофилният режим на работа е най-предпочитаният [1] поради възможността за контролиране на температурните флукуации (което е невъзможно при работа при външна температура) и по-малки разходи за енергия спрямо термофилното разграждане, по-доброто обезмирисяване на биомасата, т.е. по-слабото отделяне на меркаптани от биореактора [3]. Термофилната метаногенеза се практикува в случаи, когато намаленият размер на биореактора и ефективното унищожаване на патогени оправдава по-високите енергийни нужди и допълнителните усилия за осигуряване на стабилна работа.

Флукуациите в температурата също влияят силно върху анаеробното разграждане. Американските стандарти [5] регламентират дневните вариации на температурите да са под $0,5^{\circ}\text{C}$. Допустимата скорост на изменение на температурата зависи от температурния диапазон, в който работи биореакторът, и е, както следва [13]:

- психрофилна област: $\pm 2^{\circ}\text{C/h}$;
- мезофилна област: $\pm 1^{\circ}\text{C/h}$;
- термофилна област: $\pm 0,5^{\circ}\text{C/h}$.

Вижда се, че в термофилната област е необходим по-прецизен контрол на температурата.

Влиянието на температурата зависи и от концентрацията на сухото вещество - при високи концентрации (над 10% органичен субстрат) е допустим по-висок диапазон за вариации [14].

2.3. рН

Бактериите от всички етапи на метаногенезата са с оптимални за тяхното развитие стойности на рН около неутралния или слабо алкален пункт. Най-чувствителни на промяната на рН са метаногенните бактерии, чиято активност спада драстично при понижаване на рН под 6.5. При стойности на рН под 5.0 се намалява активността и числеността и на останалите групи

бактерии. Оптимален диапазон на рН за протичането на ефективен процес на синтез на метан е 7.0-7.2, но задоволителни количества на газ се получават и при по-широк интервал (6.6-7.6). рН на биореактора е функция на концентрацията на леснолетливите мастни киселини, които се образуват в хода на процеса, бикарбонатната алкалност на системата, протеините и количеството на образувания въглероден диоксид. При добро балансиране на хранителния субстрат и нормално протичане на метаногенезата не се налага коригиране на рН, то се поддържа сравнително стабилно около неутралния пункт. При подкисляване на системата един от вариантите за връщане към нормални условия е да се спре подаването на свеж хранителен субстрат до изчерпване на образувания органични киселини от метаногенните бактерии или да се използват буферни агенти (калциев или натриев карбонат).

2.4. Разбъркване

Смята се, че разбъркването е необходимо за оптималното разграждане на органичния субстрат, като се подобрява контактът между субстрата и бактериалните клетки и се отстраняват продуктите на техния метаболизъм, които проявяват инхибиращ ефект върху бактериалната активност [1, 13, 14]. Разбъркването се практикува и за разрушаване на повърхностните слоеве от кора и пяна (образуването им е характерно за определени входящи суровини), изравняване температурата в целия обем на реактора, задържане на твърдите частици в суспендирано състояние и равномерното разпределение на микробните популации. Конвенционалните биореактори осигуряват разбъркване, което се осъществява посредством механично бъркане, рециклиране на течността или рециклиране на газа.

Изследванията през последните години [1, 3] са показали, че метаболизмът на определени компоненти се забавя при разбъркване. Едно от обясненията за това забавяне е, че консорциумите от микроорганизми, съществувайки на групи, нарушават оптималната си подредба при разбъркването. Следователно прекомерното или прекалено честото разбъркване действа неблагоприятно на процеса. При достатъчно високо

съдържание на СВ, за да няма разделяне на субстрата на слоеве, или при субстрат, съдържащ основно разтворена субстанция, не е нужно да има разбъркване.

2.5. Токсични вещества (инхибитори)

Метаногенезата е чувствителна към няколко групи инхибитори, в това число алтернативни акцептори на електрони (кислород, нитрати и сулфати), сулфиди, тежки метали, халогенирани въглеводороди, летливи киселини (свързани с претоварване при зареждане или токсични компоненти), високи нива на амоняк (свързани с азота в зарежданата биомаса) или токсични компоненти в зарежданата биомаса. Потискането на метаногенезата се вижда по намаляването на производството на метан и повишаването на концентрацията на летливите органични киселини. Инхибиращият ефект зависи от различни променливи, вкл. рН, хидравличното време на задържане, температурата и отношението на концентрацията на токсичната субстанция към концентрацията на бактериалната маса. Популациите на метаногенните бактерии обикновено се влияят от драматични промени на средата им, но могат да се адаптират към принципно токсични концентрации на много компоненти.

Концентрации на летливите органични киселини над 2000 mg/l са показателни за начало на дисбаланс. Биореакторите могат да се приспособят към доста високи концентрации на киселини – до 10 000 mg/l. Това е свързано с нивото на алкалност, което се влияе от амоняка и бикарбоната.

Забележимо забавяне на метаногенезата се наблюдава при концентрации на азота около 1700 mg/l амониев азот ($\text{NH}_4\text{-N}$) [13]. Въпреки това при наличие на достатъчно време метаногените са в състояние да се приспособят към доста по-високи концентрации на $\text{NH}_4\text{-N}$, от порядъка на 5000-7000 mg/l, при условие че амонякът ($\text{NH}_3\text{-N}$) не превишава 200-300 mg на литър субстрат [13].

Граничните концентрации на различни инхибитори на синтеза на метан се дават в литературата, например [13] – в mg/l - Cu: 10-250, Ca: 8000, Na: 8000, Mg: 3000, Ni: 100-1000, Zn: 350-1000, Cl: 200-2000, сулфиди (S): 200, цианиди: 2.

За понижаване на концентрациите на инхибиторите често се прилага разреждане на входящия субстрат с вода.

2.6. Пространствено разделяне на отделните етапи на биохимичния процес

Установено е, че оптималните условия за отделните етапи на анаеробното разграждане се различават. Затова често се предлага провеждане на отделните етапи на разграждането в различни съдове или поне в пространства, разделени с прегради [1, 3, 13].

3. Показатели за работата на биореактора

3.1. Показатели за ефективност

Степента на усвояване на органичната субстанция се определя като отношението на количеството биогаз, получено от единица маса подаден субстрат, и максималното количество биогаз, което се получава в лабораторни условия с реактор за дълбочинно култивиране, работещ при оптимални условия. В практиката и публикациите този показател се заменя от следните показатели:

Специфично производство на газ. Производството на биогаз/метан спрямо внесената органична материя обикновено се изразява като обем газ (m^3) за единица маса (kg) ОСВ или ХПК (химическо потребление на кислород).

Предпочита се отчитане на производството на метан пред това на биогаз, защото промените на рН в биореактора могат да предизвикат промени в освобождаването на въглероден диоксид, които нямат връзка с енергийната ефективност на продукта.

Редуциране на ОСВ, %. Този показател може да се разглежда като алтернативен на предходния. Редуцирането на ОСВ се изчислява като единица минус отношението на съдържанието на ОСВ на изхода на биореактора към съдържанието на ОСВ на входа.

Полученото количество биогаз зависи повече от състава на отпадъците (биологичната разградимост), отколкото от ефективността на процесите.

3.2. Показатели за производителност

Определя се като максимална поддържана скорост на реакцията, която може да се изрази по няколко начина:

Степен на натоварване. Степента на натоварване представлява отношение на концентрацията на зарежданото ОСВ към времето на задържане. Изразява се също и като маса на подаваната органична материя (ОСВ или ХПК) в единица обем от реактора за единица време (например $\text{kg ОСВ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$).

Интензивност/скорост на производство на газ. Скоростта на производство на метан е мярка за кинетиката на процеса и се определя като обем метан от единица обем биореактор за денонощие ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Този параметър е произведение от степента на натоварване ($\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) и производството на биогаз (m^3/kg).

3.3. Стабилност на биохимичната реакция

За стабилността на процесите може да се съди индиректно по следните показатели:

Съдържание на метан в биогаза. Съдържанието на метан в биогаза е добър индикатор за стабилност. При нормални обстоятелства стойността му е функция на отношението Н/С на биологично разградимата фракция и обикновено е в диапазона 50-60% (Owens & Chynoweth, 1993, цитирано в [1]).

Органични киселини, рН, алкалност. Съдържанието на органични киселини, рН и алкалността са взаимосвързани параметри, които влияят на работата на биореактора. В условия на претоварване и наличие на инхибитори метаногенните бактерии не могат да асимилират водорода и органичните киселини с бързината, с която се произвеждат. В резултат се получава натрупване на киселини, изчерпване на буфера и понижаване на рН. Ако не се вземат мерки посредством контрол на рН и намаляване на подаването на хранителен субстрат, рН ще падне до стойности, при които ферментацията спира.

Нормалното отношение на летливи мастни киселини към алкалност е 0.1. Повишаването на отношението до 0.5 е показателно за инхибиране на процеса, а отношение 1.0 или нагоре е свързано с неговото пълно стопиране.

Натрупването на някои мастни киселини, вкл. пропионова киселина и киселини с по-голяма молекулна маса, предизвиква спиране на процеса в биореактора. Натрупването на киселините е резултат от съществуващата възможност за протичане на

алтернативен на метаногенезата път за усвояване на водорода (определя се от биохимията на процеса). Полезни показатели, основани на този принцип, са отношенията на тези киселини към оцетната киселина и концентрациите на летливите iso-мастни киселини.

В [15] като мярка за стабилността на процеса като цяло се посочва концентрацията на летливи мастни киселини, която от своя страна се влияе от температурата, нивото на амоняка и скоростта на зареждане.

Заклучение

Обобщени са факторите, влияещи върху процеса на анаеробно разграждане. Разгледани са показателите за работа на биореактор. С помощта на така систематизираната информация могат да се анализират реални инсталации, да се оценяват патенти и да се обосновава технологията и конструктивните решения за нова инсталация.

Представеният подход е използван при разработване на „Пилотна промишлена инсталация за производство на биогаз“ и обосновка на приетите конструктивни решения. При това се осигурява целенасочена и съвместна работа едновременно на инженери и учени.

Литература

1. Chynoweth, D.P., A. C. Wilkie, J. M. Owens, *Anaerobic Processing of Piggery Wastes: a Review, ASAE Annual International Meeting, 1998.*
2. Roos and Moser, *A Manual for Developing Biogas Systems at Commercial Farms in the United States, EPA-AgSTAR Handbook, Second Edition.*
3. Dennis A. Burke P.E., *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook, Environmental Energy Company, 2001.*
4. Angelidaki, I., B.K. Ahring, *Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure, Water Science and Technology, 2000, Vol 41, No 3, pp 189–194.*
5. *USDA-NRCS Biogas Interim Standards.*

6. Семинар "Биогаз, екология и обща селскостопанска политика - Шведският опит", май **2006**.
7. Biogas Handbook, Al Seadi, Teodorita; Finsterwalder, Tobias; Köttner, Michael; Prassl, Heinz; Rutz, Dominik; Volk, Silke; BiG>East project, Draft **2008**.
8. Николов, Л., И. Симеонов, Д. Каракашев, Е. Чолакова, Д. Гълъбова, Анаеробна деградация на сложни смеси от органични отпадъци, *Екологично инженерство и опазване на околната среда*, **2004**, №3, с. 42-52.
9. Z. Mladenovska, S. Dabrowski, B.K. Ahring, Anaerobic digestion of manure and mixture of manure with lipids: biogas reactor performance and microbial community analysis, *Water Science and Technology*, **2003**, Vol 48, No 6, IWA Publishing.
10. Hashimoto, A. G. (1984). Methane from swine manure: effect of temperature and influent substrate concentration on kinetic parameter (k). *Ag. Wastes*, 9, 299-308.
11. Lu Aye, Biogas for Development, EWB Biogas Workshop, **2005**.
12. WASTE DIGESTER DESIGN, University of Florida, Civil Engineering Laboratory.
13. Biogas Digest (Volume I - IV), GTZ-GATE, Eschborn, Germany, **1999**.
14. Uri Marchaim, Biogas processes for sustainable development, FAO, **1992**.
15. Dimitar Karakashev, et al., Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors, *Applied and Environmental Microbiology*, **2005**, January.