

С. М. Найман, Ю. А. Тунакова, М. О. Найман

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИОГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ТАТАРСТАНЕ. БИОКОНВЕРСИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ключевые слова: биоэнергетика, биополимеры, метаногенез, биогаз, отходы, сельское хозяйство.

В работе приведен краткий обзор существующего положения в биоэнергетической отрасли в мире, России и отдельном субъекте РФ – Татарстане. Представлены механизмы биоконверсии природных полимеров в биогаз.

Keywords: Bioenergetics, biopolymers, biogas, methanogenesis, waste, agriculture.

The article adduces a short observation of the existing situation in the bioenergetical field of the world, Russia and especially of Tatarstan. Represents mechanism of bioconversion of natural polymers into biogas.

В предыдущем сообщении [1] мы рассматривали существующее положение в биоэнергетической отрасли. Ниже мы остановимся на химических процессах, приводящих к преобразованию биомассы в биотопливо.

Сырье для биогаза

Поставщиком энергии для биоэнергетической отрасли служит биомасса, которая, согласно [2], делится на первичную – неископаемый органический материал, прямо или косвенно произведенный путем фотосинтеза, и вторичную – продукты жизнедеятельности организмов и органические отходы, образующиеся в процессе переработки. И первичная, и вторичная биомасса являются сырьем в биоэнергетике. Это либо биологические ресурсы – специально выращенные для этих целей сельскохозяйственные культуры – рапс, кукуруза и др., либо отходы, содержащие органические вещества – сельскохозяйственные (растительные и животноводческие), отходы лесопромышленного комплекса (начиная от рубки деревьев, обработки древесины и заканчивая получением товарной продукции), отходы пищевой, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, бытовые отходы и осадки сточных вод.

Энергетические культуры (кукуруза, силос, рапс и др.) дают в 2-3 раза больший выход биогаза, чем отходы (табл. 1). Но для воспроизводства биоресурсов (первичной биомассы) как источника энергии требуются значительные финансовые, энергетические и трудовые затраты, увеличивающие себестоимость производства биогаза в среднем в два раза, выделение под посевы площадей, в подавляющем большинстве предназначенные для получения пищевой сельскохозяйственной продукции, поэтому здесь сложно говорить об экологической выгоде от экологического топлива. Воспроизводство же отходов (вторичная биомасса) идет постоянно и имеет тенденцию неуклонного роста. Особенно это касается сельскохозяйственных и бытовых отходов и осадков сточных вод. Так, на очистных сооружениях городов и крупных населенных пунктов количество осадка (выведенных из технологического процесса органических и минеральных веществ и комплекса микроорганизмов, выделенных при отстаивании и биологической очистке сточных вод [3]) составляет обычно 0,5-1 % объема очищаемых сточных вод [4],

а количество самих бытовых сточных вод в России выросло с 1 977 до 2 160 млн м³/год с 2005 по 2009 годы [5].

Переход животноводства на индустриальную основу и связанная с этим процессом концентрация животных на крупных фермах и комплексах обусловили резкое увеличение количества навоза и навозных стоков, которые должны утилизироваться, не загрязняя внешнюю среду [6]. И если говорят о неперспективности биоэнергетики в мире в целом, то это связано именно с нецелевым использованием сельскохозяйственных угодий, когда биологическое сырье используется не как пищевое, а как энергетическое. Поэтому при поисках альтернативных энергоисточников не следует затрагивать производство продуктов питания, а основное внимание сосредоточить на перспективной биомассе – органической части отходов.

Выполнение задач Доктрины продовольственной безопасности РФ [7] по ускоренному развитию животноводства приведет к увеличению поголовья скота и птицы, которое будет сопровождаться значительным ростом количества сельскохозяйственных отходов. За 2008-2012 годы в России было введено, реконструировано и модернизировано 378 объектов по свиноводству, 264 объекта по мясному птицеводству, 372 объекта по производству крупного рогатого скота на убой и 1380 объекта молочного животноводства [8]. В РФ в 2012 г. поголовье КРС насчитывало около 20 млн голов, свиней – 18,8 [9], в Татарстане – 1,08 и 0,69, соответственно [10]. Отходов в агропромышленном комплексе (АПК) России ежегодно образуется 530 млн т, Татарстана – 25 млн т [11], отходов ЖКХ (ТБО и осадки сточных вод) – в России – 70 млн т, в Татарстане – 1,8 млн т. Ресурсы энергии, заключенной в биомассе отходов России, составляют: для лесопромышленного комплекса (ЛПК) – 48,47, АПК – 81,8, ЖКХ – 12,01 млн т у.т. [12], хотя экономический потенциал¹ значи-

¹ Экономический потенциал (ресурс) – это часть содержащейся в данном виде биомассы валового (теоретического) объема энергии, которую можно преобразовать в полезную энергию при существующем уровне развития технических средств и соблюдении экологических требований, причем это преобразование экономически целесообразно при конкретных условиях: данных ценах на ископаемое топливо, тепловую и электрическую энергию, оборудование, материалы, транспортные услуги, оплату труда и многие другие факторы. Оценивается в тоннах условного топлива (т у.т.).

тельно меньше – для отходов ЛПК – 15,9, АПК –

28,45, ЖКХ – 8,89 млн т у.т. [10].

Таблица 1 – Выход биогаза из различных видов субстрата

Биоферментируемый материал	Азот N, %	Соотношение углерода и азота C/N	Органическое вещество, %	Выход биогаза, м3/т субстрата	Выход биогаза, м3/т сухого вещества	Содержание метана в газе, %
<i>А. Навоз животных</i>						
КРС	1,7 - 1,8	16,6 - 25	20,3	60	200-300	60-65
Куриный	3,7 - 6,3	7,3 - 9,65	25	130	250-600	55-60
Конский	2,3	25	25,4	50	150-300	55-60
Свиной	3,8	6,2 - 12,5	25	65	300-500	60-70
Овечий	3,8	33	31,8	70	250-600	65-70
<i>В. Растительные сухие отходы</i>						
Кукурузные початки	1,2	56,6	83,5	400	450-550	50-60
Солома зерновых	1,0	49,9	83	350	200-350	59
Пшеничная солома	0,5	100 - 150	82	240	200-300	50-60
Кукурузный силос	0,8	50	82	350	380 - 460	59
Овсяная солома	1,1	50	81	270	290 - 310	59
Ячменная солома	0,5	70-80	81	250	250 - 300	59
Лен	0,62	55-65	87	300	360	59
Конопля	0,6	65-70	87	250	360	59
Листья подсолнечника	1,56	20	86,5	90	300	59
Клевер	1,97	20	22	300	430 - 490	55
Соя	1,3	33	83	330	350	
Люцерна	2,8	16,6 - 17		120	250	55
Свекольный жом	0,3 - 0,4	140 - 150	75	50	350-500	80-85
Картофельная ботва	0,3	25	65	150	420	55-75
<i>С. Другое</i>						
Трава	4	12	94-96	500	280-630	70
Опилки	0,1	200 - 500	98-99	260	300-350	55
Опавшая листва	1	50	90-95	170	210 - 290	58
Домашние отходы и мусор	1,9	28,6	80	100	600	50
Фекальные осадки	6-7,1	6-10	40-75	200	250-310	60-70
Твердый осадок сточных вод	1,7-6,5	7-12	50-70	250	310-740	70
Жир (чистый, 0 % влажности)	-	-	100	1300	1300	87
Жир из жироловок (жировая пульпа)	-	-	40	250	750	50
Отходы бойни (только кровь, каныга, мягкие ткани)	7-10	2	80	300-350	410-570	65

Биоконверсионные процессы

Анаэробное сбраживание является контролируемым микробным расщеплением жидких органических веществ в отсутствие кислорода с получением, в первую очередь, метана (40-70 %) и углекислого газа (30-60 %). Метан здесь – побочный продукт, производимый облигатными анаэробами при получении необходимой им энергии в результате окислительно-восстановительных реакций. При этом конечным акцептором электронов является не кислород, а углерод [13]. Практически все классы органических соединений промышленных и сельскохозяйственных отходов могут быть конвертированы в биогаз [14]. Обычно учитывается не только производство биогаза, но и содержание в нем самого ценного компонента – метана. Одни субстраты мо-

гут давать больший выход биогаза, но с меньшим количеством метана, а другие – наоборот. Sobotka et.al. [15] предложили для органического вещества животноводческих отходов эмпирически выведенные укрупненные молекулярные формулы: навоз КРС: коровий/кроме коровьего – $CH_{1,773}O_{0,830}N_{0,056} / CH_{1,820}O_{0,880}N_{0,042}$; навоз свиной – $CH_{1,655}O_{0,767}N_{0,0634}$; птичий помет – $CH_{1,864}O_{0,909}N_{0,113}$.

Теоретический выход метана из трех основных классов биоорганических веществ составляет [16]:

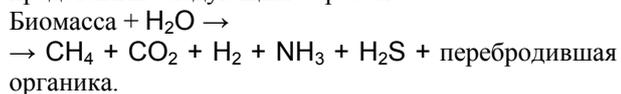
0,41 – 0,48 м³ CH₄/кг углеводов;
0,44 – 0,53 м³ CH₄/кг белков;
до 1 м³ CH₄/кг липидов.

Количество и соотношение белков, жиров и углеводов являются самыми важными показателями качества отходов, применяемых для производства биогаза. Соотношение этих биополимеров в составе органического вещества отходов колеблется, в зависимости от источника, в следующих пределах:

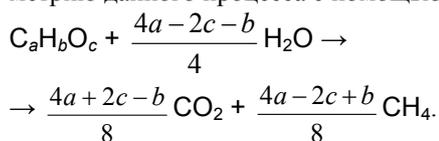
- навоз КРС – 71-75 % углеводов, 22-26 % белков, 3 % липидов;
- навоз свиней – 70 % углеводов, 24 % белков, 6 % липидов;
- помет птицы – 55 % углеводов, 41 % белков, 3 % липидов [17];
- ТБО – 59-71 % углеводов (легко- и трудноразалагаемых), 12-15 % белков, 1-2 % липидов [18];
- осадок сточных вод – 3-4 % углеводов, 27-28 % белков, 35-36 % липидов [19].

Колебания в составе субстрата влияют на скорость процесса и выход биогаза. Время расщепления меняется от бесконечно большого (деградация лигнина) до нескольких недель (целлюлоза), ДНЕЙ (гемицеллюлозы, жиры, белки) и часов (низкомолекулярные сахара, летучие жирные кислоты, спирты). Поэтому древесная биомасса без предварительной подготовки не подходит для производства биогаза в связи с высоким содержанием лигнина [20-22], который практически не подвержен конверсии в анаэробных условиях и тем самым снижает биодegradабельность субстрата. Разложение лигнина является окислительным процессом, и анаэробные микроорганизмы, способные разрушать природный лигнин, практически неизвестны, хотя в бескислородных осадках морских и пресных водоемов в конце 1980-х годов и были обнаружены низкие скорости анаэробного биологического превращения самого лигнина или его низкомолекулярных компонентов в CO_2 и CH_4 [20]. Вероятнее всего разложение высокомолекулярного лигнина может происходить только в аэробных условиях. В настоящее время ведутся поиски микроорганизмов, способных разлагать лигнин или хотя бы так изменять, чтобы другие организмы могли его затем окислить.

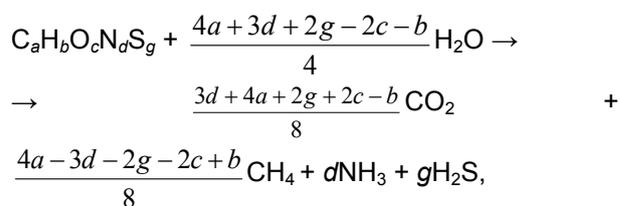
Выход метана прямо пропорционален степени разрушения органического вещества [23]. В целом процесс биоконверсии природных биополимеров в низкомолекулярные соединения можно представить следующим образом:



Buswell & Mueller (1952) описали стехиометрию данного процесса с помощью формулы [15]:



Однако эта формула не включала влияние химически связанного азота, который негативно действует на анаэробный процесс. Поэтому Boyle (1979) была предложена модифицированная формула с учетом других элементов [24, 25]:



где a, b, c, d, g — количество грамм-молей соответствующего химического элемента.

Водорода и сероводорода в составе биогаза может образовываться 0-1 и 0-3 %, соответственно.

Эта цепь биологических процессов (рис. 1) последовательно, через ряд трофических связей, осуществляется смешанной микрофлорой, включающей метанобактерии *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanospharea*, *Methanothermus* и др. [20, 26]. Благодаря значительному видовому разнообразию метаногенного биоценоза, для получения биогаза можно использовать практически все виды жидких и твердых органических отходов. Длительность всего процесса лимитируется самой продолжительной первой стадией – гидролизным расщеплением биополимеров под действием экзоферментов, выделяемых во внешнюю среду аэробными микроорганизмами. Анаэробные условия создаются на последующих стадиях брожения благодаря потреблению кислорода кислотообразующими бактериями. Вода необходима не только как полноценный участник биохимических реакций, но и для размножения микроорганизмов и их распределения по поверхности твердого вещества.

Для наибольшей скорости метаногенерации численность бактерий в разных группах должна быть сбалансирована. Сами микроорганизмы нуждаются как в азоте, так и в углероде, ассимилирующих в их клеточную структуру. Поэтому одним из наиболее важных факторов, влияющих на метановое брожение и выделение биогаза, является соотношение углерода и азота в перерабатываемом сырье. Если соотношение C/N чрезмерно велико, то недостаток азота будет служить лимитирующим фактором для метаногенеза. Если же это соотношение слишком мало, то образуется такое большое количество аммиака, что он становится токсичным для бактерий. Самые оптимальные условия – при соотношении C/N = 10-30 (табл. 1). Большое количество азота содержится в большинстве пищевых отходов, сочной биомассе травянистых растений, навозе и птичьим помете. Избыток углерода содержится в древесных отходах, бумаге, одревесневших частях сорняков, соломе, картофельной и помидорной ботве. Для достижения оптимального соотношения C/N и, соответственно, высокой продукции биогаза практикуется смешивание сырья, например, навоз от разных видов животных, или навоз с растительными отходами. При этом происходит увеличение выхода биогаза на 5-11 %. Для каждого вида субстрата или смеси субстратов необходимо производить расчет соотношений веществ. Самый большой выход биогаза дают отходы, в составе которых доминируют жиры. Но при этом для поддержки метаногенерации в реактор дозируются питательные вещества и микроэлементы. Кроме того, жирные кислоты, обра-

зующиеся как побочные продукты при разложении жиров и масел, могут препятствовать всему процессу разложения из-за понижения рН смеси.

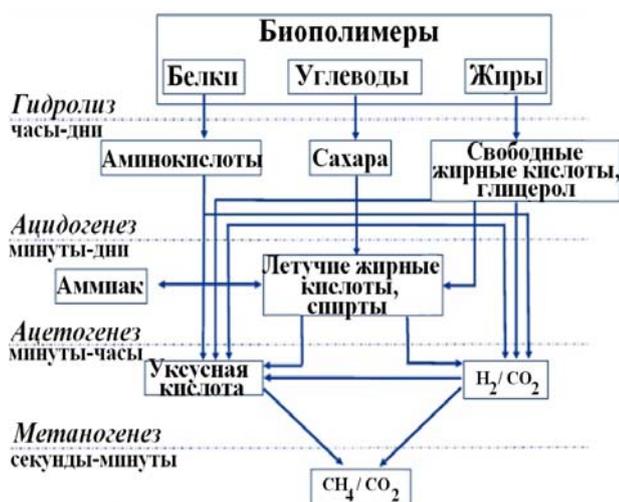
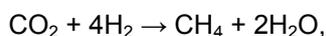


Рис. 1 – Анаэробное превращение органических веществ [27]

Непосредственный процесс метаногенеза анаэробной ферментации органики, согласно современным представлениям, может идти двумя путями – расщеплением жирных кислот или восстановлением углекислого газа. Значение рН при этом должно находиться в диапазоне 6,8-8,0 – большая кислотность замедлит формирование биогаза, в том числе и из-за того, что углекислый газ пойдет не только на получение метана согласно реакции метаногенерации



но и, ввиду избытка протонов, на образование углекислоты. Кроме того, в кислой среде летучие жирные кислоты не диссоциируют и оказываются токсичными для метаногенов [26].

Температура является одним из ключевых факторов качества и количества продуцируемого микроорганизмами газа. Микроорганизмы должны, во-первых, жить, во-вторых, размножаться, и в-третьих, активно функционировать. При 5-15 °С микроорганизмы выживают, но не функционируют. При повышении температуры начинается брожение [28]. Слишком высокая температура приводит к разрушению и гибели микроорганизмов. Метаболическая активность и репродуктивная способность бактерий находятся в прямой функциональной зависимости от температуры [29]. Лучший выход биогаза с достаточно высоким содержанием метана достигается, если температура в ферментируемой органике находится в диапазоне 32-35 °С (мезофильный режим), при более низких и более высоких значениях температуры (психрофильный и термофильный режимы, соответственно) содержание двуокиси углерода в общем объеме выделяющихся газов увеличивается за счет сокращения доли метана, и качество биогаза падает.

Для потребителя биогаза наибольший интерес представляют мезофильные и термофильные бактерии, ферментирующие органику при большом выходе газа.

Мезофильная ферментация, менее чувствительная к изменениям температурного режима на пару градусов от оптимального диапазона, требует меньших затрат энергии на обогрев органического материала в биореакторе. Ее минусы, по сравнению с термофильной ферментацией, в меньшем выходе газа, большем сроке полной переработки органического субстрата (около 25 дней), разложенный в результате органический материал может содержать вредоносную флору, т.к. невысокая температура в биореакторе не обеспечивает 100 %-ой гибели патогенных микроорганизмов и потери всхожести семян сорных трав.

Сейчас исследуются и возможности производства биогаза при низких температурах [30], что актуально для климатических условий средней полосы России и, в частности, Татарстана.

В следующих сообщениях будут рассмотрены биогазовые технологии, их экологические и экономические аспекты.

Литература

1. Найман С.М., Найман М.О., Тунакова Ю.А. Возможность применения биогазовых технологий для переработки органических отходов в Татарстане. *Биоэнергетика // Вестник Казан. технол. ун-та*. 2013. Т.16, №14. С. 154-156.
2. ГОСТ Р 52808-2007 Нетрадиционные технологии. Энергетика биоотходов. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2008. – 15 с.
3. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М.: Стандартинформ, 2008. – 5 с.
4. Васильев В.А., Филиппова Н.В. Справочник по органическим удобрениям. 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Росагропромиздат, 1988. – 255 с.
5. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году». – М.: НИИ-Природа, 2010. – 288 с.
6. Demirbas, A. Biogas potential of manure and straw mixtures // *Energy Sources. Part A*, 2006, 28, p. 71–78.
7. Доктрина продовольственной безопасности Российской Федерации. Утв. Указом Президента РФ от 30 января 2010 г. N 120 // *Российская газета* № 5100 от 03.02.2010.
8. Министерство сельского хозяйства РФ. 25.04.2012 // Официальный интернет-портал. – <http://www.mcx.ru/news>.
9. Основные показатели сельского хозяйства в России в 2012 году: Стат.бюллетень. – М.: Росстат, 2013. – 66 с.
10. Татарстан в цифрах 2012: краткий статистический сборник. – Казань: Татарстанстат, 2013 – 73 с.
11. Справочник по ресурсам возобновляемых источников энергии России и местным видам топлива /показатели по территориям / Под ред. Безруких П.П. – М.: ИАЦ Энергия, 2007. – 272 с.
12. Биоэнергетика России в XXI веке. – М.: РЭА: ФГБУ РЭА МИНЭНЕРГО РФ 2012. – 37 с.
13. Богданов Г.О., Сологуб Л.И., Влизло В.В., Янович В.Г., Антоняк Г.Л., Лучка И.В. Биохимические и физиологические предпосылки уменьшения эмиссии метана жвачными животными // *Сельскохозяйственная биология*, 2010, № 4, с. 13-24.
14. Варфоломеев С.Д. Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты // *Вестник Российской академии наук*, 2009, т. 79, № 7, с. 595-604.

15. Sobotka M., Votruba J., Havlík I., Minkevich I. G. The mass-Energy balance of anaerobic methane production // *Folia Microbiologica* 1983, Vol. 28, Issue 3, p. 195-204.
16. Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels // *Prog Energy Combust Sci*, 2007, 33, p. 1–18.
17. Корзникова М.В. Стратегические аспекты устойчивого управления отходами животноводства и птицеводства в целях минимизации негативного воздействия на окружающую среду: автореф. дис. канд. биол. наук. – Москва: РУДН, 2006. – 37 с.
18. Витковская С.Е. Твердые бытовые отходы: антропогенное звено биологического круговорота. – СПб.: АФИ, 2012. — 132 с.
19. Винокурова Т.Е. Интенсификация обезвоживания осадка станции биологической очистки с помощью электроосмоса: автореф. дис. канд. техн. наук. – Н. Новгород: НГАСУ, 2007. – 25 с.
20. Саловарова В.П., Козлов Ю.П. Эколого-биотехнологические основы конверсии растительных субстратов. - 2-е изд. – М.: Изд. дом «Энергия», 2007. – 544 с.
21. Biogas – an introduction (2nd ed.). Gülzow, Germany: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2009. – 26 p.
22. Perspectives for biogas in Europe. Floris van Foreest, December 2012. – Oxford: OIES. 2012. – 54 p.
23. Биомасса как источник энергии / Под ред. С. Соуфера, О. Заборски. – М.: Мир, 1985. – 368 с.
24. Кожухарь В.Я., Миронов Д.В., Стратулат Е.А.. Эмиссия свалочного газа из полигона твердых бытовых отходов “Дальницкие карьеры” // Труды Одесского политехнического университета, 2004, вып. 2 (22), с. 227-230.
25. Бабаев В.Н., Горох Н.П., Коринько И.В. Энергетический потенциал метанообразования при мезофильном анаэробном разложении органической составляющей отходов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011, 4/6 (52), с. 59-65.
26. Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И. Метаногенез: биохимия, технология, применение. // Ученые записки Казанского государственного университета, 2010, т.152, кн. 2, с. 178-191.
27. Lettinga G., Hulshoff Pol L.W., Zeeman G. Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment. Lecture notes. – Wageningen, The Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1996.
28. Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М. Биогаз: теория и практика. – М.: Колос, 1982. – 148 с.
29. Аксенов В.В., Резепин А.И. ресурсосберегающая технология переработки отходов АПК. // Ползуновский вестник, 2011, №2/1, с.76-80.
30. Гаазе З. В. Производство биогаза при низких температурах // Аграрная наука Евро-Северо-Востока, 2012, № 6, с. 68-70.

© С. М. Найман – канд. биол. наук, проф. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ; Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru; М. О. Найман – студ. КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ.