

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКТОРА СО СЛОЕМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТАНОГЕННЫХ БАКТЕРИЙ ПРИ АНАЭРОБНОМ БРОЖЕНИИ НАВОЗА

Аннотация

Исследована эффективность использования процесса со слоем выщелачивания и иммобилизации микро-организмов при температуре $40\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ в мезофильном режиме для анаэробного брожения навоза крупного рогатого скота (КРС). Анализирована производительность реактора с иммобилизационным устройством с точки зрения специфического выхода метана и кинетики процесса брожения навоза. Результаты показали, что максимальное процентное содержание метана в биогазе достигается на седьмой день (68%). Использование предлагаемого реактора позволяет исключить процедуру измельчения сырья и перемешивания дополнительного сосуда для подкисления/гидролиза сырья. Рециркуляция ферментационной среды и иммобилизация микроорганизмов в полимерных носителях в реакторе дает возможность инициировать мета-ногенез в течение 1-2 дней и сократить время гидролитического удержания (ВГУ) за счет образования биопленки.

Ключевые слова: анаэробное брожение, биогаз, навоз КРС, иммобилизация микроорганизмов, метан.

Кілт сөздер: анаэробты ашу, биогаз, ірі қара мал қиы, микроағзалар иммобилизациясы, метан

Keywords: anaerobic fermentation, biogas, the manure of cattle, immobilization of microorganisms, methane.

Биомасса является перспективным сырьем для анаэробного сбраживания с получением ценного источника энергии – биогаза и высокоэффективного комплексного органического удобрения. В экологической системе все растения и животные принадлежат биомассе, богатые углеродом, но еще не являющимся ископаемым материалом. Кроме того, питательные вещества, экскременты и биологические отходы в домашних хозяйствах, аграрном секторе и промышленности также являются биомассой.

Одной из ведущих стран в развитии технологий альтернативных и возобновляемых источников энергии, в том числе переработки биомассы с получением биогаза, удобрений и кормовых добавок является Германия, где до 60% тепла и энергии вырабатываются на основе возобновляемых источников [1].

Непрерывное развитие различных биогазовых технологий привело к усовершенствованию конструкций биореакторов для увеличения выхода метана из расширяющихся ассортиментов сырья. Очевидным способом повышения производительности реакторов и снижения ВГУ является увеличение плотности, т.е. иммобилизация микроорганизмов [2].

Основными методами обогащения биореакторов микроорганизмами являются иммобилизация биомассы на носителях, фиксированных в реакторе, на свободно плавающих объектах в реакторе, которые удаляются, а потом обратно загружаются, а также разделение биомассы и обратная загрузка биомассы.

Иммобилизованные микроорганизмы оказались более устойчивыми, чем взвешенные микроорганизмы в реакторе брожения. Они образуют связные системы, называемыми хлопьями, которые являются достаточно большими, чтобы оставаться на дне реактора без промывания чистой водой. Возможно, они растут еще лучше в иммобилизованном состоянии, чем в рассеянном [1].

Все медленно растущие микроорганизмы процесса анаэробного брожения склонны к иммо-билизации. Микроорганизмы род *Methanosaeta* растут особенно хорошо на гидрофобных поверхностях, так как они не покрыты барьером наклеивающие молекулы воды. По этой причине, реакторы с иммобилизованными микроорганизмами оборудованы упаковочными материалами на которых микроорганизмы могут расти в виде тонкого слоя (био пленки).

Поэтому, последние разработки в конструкции биореакторов были сосредоточены на сохранении активной микрофлоры внутри реактора. Эти конструкции опираются на тенденции развития бактерий, участвующих и присоединенных к инертным поверхностям, пленкообразующих (био-пленки) или собранных в удобные для расселения хлопьях или гранулах, а также обеспечивающих улучшение стабильности и контроля процесса [3].

В последнее время для переработки твердых животноводческих отходов применяются непрерывные процессы со слоем выщелачивания. Эта технология была успешно применена для сбраживания бытовых и дворовых отходов, твердые отходы биологического происхождения, овощные и фруктовые отходы [4-6].

Процесс по сравнению с ранее известными, имеет ряд преимуществ. Во-первых, он не требует тонкой нарезки отходов, смешивания или перемешивания содержимого реактора. Также не требует громоздких, дорогих сосудов высокого давления, так как он может работать при низком давлении (окружающей среды) и температуре (как на мезофильном, так и на термофильном режиме)[7].

Материалы и методы исследования. Эксперименты проводились в биогазовой лаборатории Университета Хоэнхайм (Штутгарт, Германия). На базе университета была разработана система для анаэробного брожения твердого навоза животных (навоз КРС) путем модификации реактора со слоем выщелачивания и иммобилизации. Исходное сырье было обеспечено животноводческой фермой университета Хоэнхайм. Биореактор, с рабочим объемом 50 л снабжен иммобилизационным устройством, представляющим собой слой колец из полимерных инертных материалов, который расположен в нижней части биореактора. Высота слоя иммобилизационного устройства 20 см. Схема биореактора показана на рисунок 1.

Процесс анаэробного брожения субстрата продолжался 28 дней ВГУ в мезофильном режиме (при температуре $40 \pm 0,2^\circ\text{C}$). Эксперименты проводились в трех повторениях с двумя запусками.

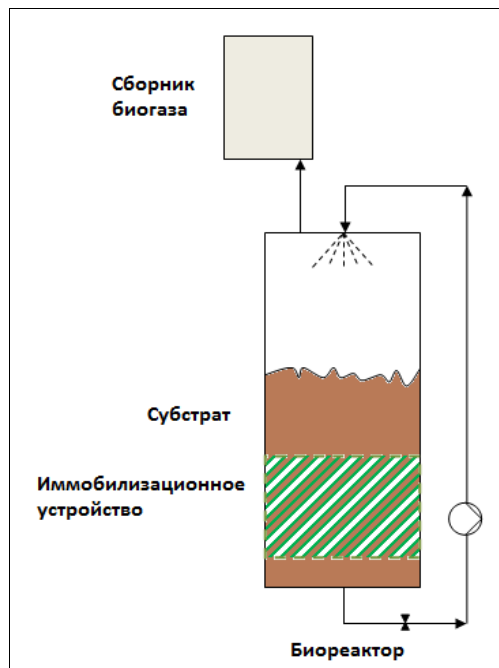


Рисунок 1 – Схематический рисунок биореактора

При первом запуске, в реактор инокулировали 19 л инокулума, взятый из реактора объемом 400 л, работающего в непрерывном режиме. После этого загрузили 3 кг навоза КРС сверху реактора. Жидкая фракция посредством ввода сбрасываемой жидкости непрерывно рециркулируется каждые 2 часа по 15 минут в течение всего цикла сбрасывания. Циркуляция протекает по направлению к верхней части реактора («downflow» система). После того, как производство биогаза с первого экспериментального запуска снижается, открывается крышка реактора и загружается следующая партия навоза КРС (3 кг) сверху. Во втором запуске инокулум не меняется и не добавляется дополнительно, то есть второй запуск инициируется щелоком первого запуска.

Образцы навоза в трех повторениях проверялись на содержание сухого вещества (СВ), органического сухого вещества (оСВ), золы и влаги. Содержание влаги, СВ и оСВ были определены согласно методик [8]. Значения pH в реакторе измеряли 2 раза в неделю с использованием ручного pH-метра WTW 330 (WTW, Weilheim, Germany), анализируя жидкость, изъятого из реактора. Объем биогаза измеряли с помощью газомера барабанного типа RITTER TG 1/5 с жидкостным затвором, работающего по принципу вытеснения (Ritter, Bochum-Langendreer, Germany). Содержание биогаза определяли с помощью газоанализатора INCA Analyser (UNION Instruments GmbH, Germany). Газоанализатор был калиброван со стандартным газом с содержанием метана 60,7% (v).

Данные по анализу содержания биогаза и дата, время, температура реактора, давление воздуха, при которых проводились измерения, были зафиксированы для определения производства биогаза, основанный на норме условий (Нм³/кг оСВ): 273 К и 101325 Па в соответствии с Ludington D [9].

Результаты и их обсуждение. Все экспериментальные повторения двух запусков показали похожие данные. Первые запуски были инициированы инокулумом взятыми из реактора, в котором проводилось сбрасывание навоза КРС последних нескольких лет. Средние показатели совокупного производства метана по 1 эксперименту показаны на рисунок 2.

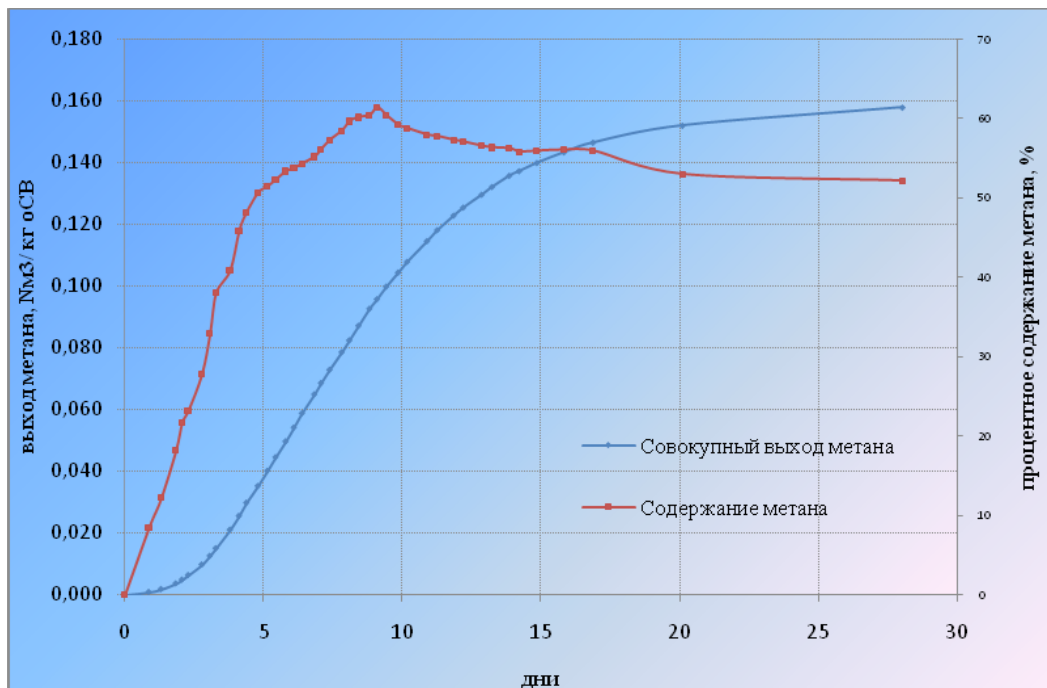


Рисунок 2 – Общий средний совокупный выход метана и процентное содержание метана по первому запуску

Ежедневный выход метана достигает 0,002 Нм³/кг оСВ ко второму дню, и уменьшается до 0,001 Нм³/кг оСВ в конце второго дня. После третьего дня возрастает до 0,006 Нм³/кг оСВ в седьмой день и постепенно снижается до конца цикла, показывая выход метана между 0,006 Нм³/кг оСВ – 0,004 Нм³/кг оСВ. Средний общий совокупный выход метана составляет 0,148 Нм³/кг оСВ. Процентное содержание метана после 3-х дней запуска составляло 26,5%, на 5-й день вырос до 50% и был выше 55% к концу шестого дня. Пик процента метана в первом запуске составил 56,1% (на 8-й день).

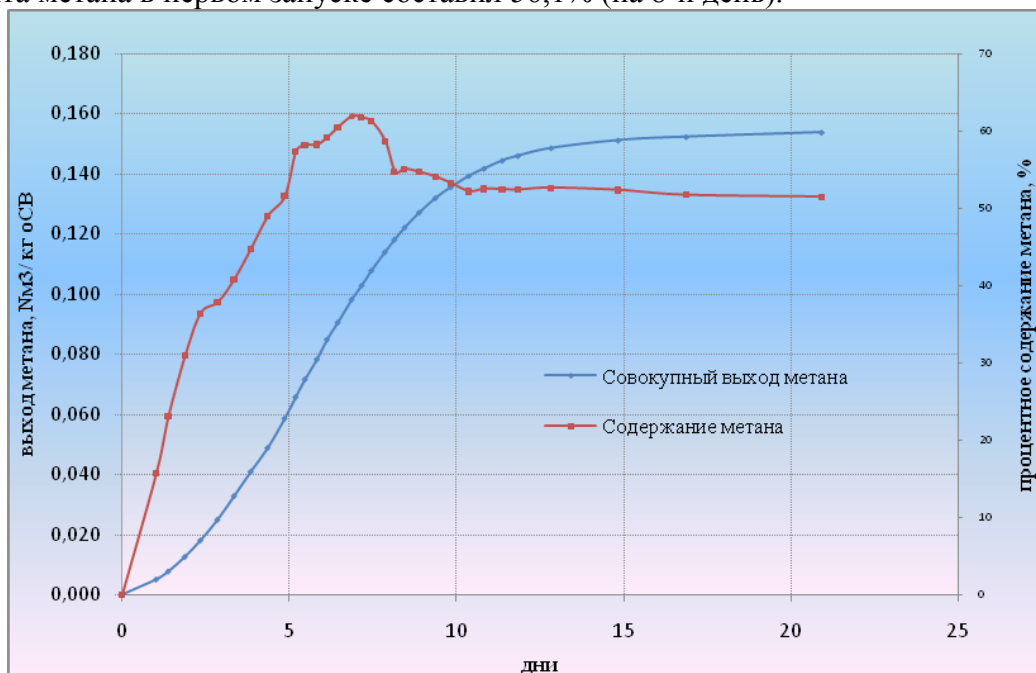


Рисунок 3 – Общий средний совокупный выход метана и содержание метана по второму запуску

Второй запуск, инициированный жидкостью щелока первого запуска, показал интенсивное образование биогаза (рисунок 3). При этом образование метана достигает 0,004 Нм³/кг оСВ через день, снижается до 0,002 Нм³/кг оСВ в начале второго дня, и поднимается постепенно до максимума в пятый день (0,009 Нм³/кг оСВ). После этого в процессе образования метана наблюдается постепенное снижение до 0,003 Нм³/кг оСВ. Общий средний совокупный выход метана составляет 0,150 Нм³/кг оСВ. Процентное содержание метана в биогазе после второго дня составляет 35%, которое постепенно увеличивается до 66% в седьмой день, достигая при этом пик процента содержания метана в биогазе.

Заключительный кумулятивный выход метана достигается при первом запуске в конце 28-дневного ВГУ, а во втором запуске в конце 21-дневного ВГУ. Во время анаэробного брожения рН колебался между 7 и 7,53. В первом запуске рН поднялась с 7,1 до 7,37 до десятого дня и потом снизилась до 7,33 к 15-му дню. После этого до конца цикла поднялась до 7,5. Во втором запуске первоначальный показатель рН был на уровне 7,2, но до конца процесса поднялся до 7,67.

Высокое начальное образование биогаза и метана во всех запусках до третьего дня объясняется тем, что из-за избирательного брожения быстро разлагаемых органических веществ может привести к временному понижению производства биогаза и метана между третьим и четвертым днями [10]. Интенсивное образование биогаза и метана после третьего дня и стабильное протекание процесса до 16-го дня описывается кривым роста метаногенных бактерий [10]. В то же время, интенсивное образование метана во втором запуске, по сравнению с первым запуском, происходит за счет использования обогащенного микроорганизмами щелока из первого запуска. Показатель рН ферментационной среды в реакторах в среднем колебался между 7,0 и 7,5. Значение рН нормальной и здоровой анаэробной системы брожения, обычно находится в интервале от 6,5 до 8,5 [11].

Заклучение. Одним из перспективных направлений увеличения выхода метана и биогаза при переработке биомассы с использованием биореакторов является их конструктивное усовершенствование. В настоящей работе была изучена возможность повышения производительности реакторов и снижения ВГУ посредством использования слоя выщелачивания и иммобилизации микроорганизмов. Для реализации этого процесса предлагается биореактор с гибридной системой функционирования. Биореактор с такой системой по сравнению с аналогами имеет ряд преимуществ. Прежде всего, здесь не требуется измельчение сырья и перемешивание. Также исключается необходимость конструирования дополнительного сосуда для подкисления/гидролиза. Повторное использование ферментационной среды и иммобилизация микроорганизмов в полимерных носителях в реакторе дает возможность быстро инициировать метаногенез и сократить ВГУ за счет образования биопленки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Deublein D., Steinhauser A. Biogas from Waste and Renewable Resources. – Germany, 2008. – 423 p.
- 2 Alastair J.W., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources // Bioresour. Technol. – 2008. – № 99. P. 7928-7940.
- 3 Wilkie A., Colleran E. The development of the anaerobic fixed-bed reactor and its application to the treatment of agricultural and industrial wastes // D.L. Wise (ed), International

Biosystems, III. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989. – P. 183-226.

4 Chynoweth D.P., Bosch G., Earle J.F.K., Owens J., Legrand R. Sequential batch anaerobic composting of the organic fraction of municipal solid waste // *Water Sci. Technol.* – 1992. – № 25. – P. 327-339.

5 Chugh S., Chynoweth D.P., Clarke W.P., Pullammanappallil P., Rudolph V. Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process // *Bioresour. Technol.* – 1999. – Vol. 69. – P. 103-115.

6 Hegde G., Pullammanappallil P. Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch, high-solids anaerobic digestion // *Environ. Technol.* – 2007. – Vol. 28. – P. 361-369.

7 Pullammanappallil P., Clarke W., Rudolf V., Chynoweth D., Chugh S., Nopharatana A., Lai T., Nair S., Hegde S. High-solids, leach-bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste // *Proceedings of 4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*. 31 Aug–2 Sept 2005. – Copenhagen.

8 APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. – Washington DC, 1995. – 53 p.

9 Ludington D. *Calculating the Heating Value of Biogas*. – DLtech, Inc. Ithaca NY, 2006. – Available from: <<http://www.dairyfarmenergy.com>>.

10 Коразбекова К.У., Бахов Ж.К., Сапарбекова А.А. Качественные и количественные характеристики образования биогаза из смешанных отходов // *Наука и образование Южного Казахстана*. – 2012. – № 3/4 (94-95). – С. 186-192

11 Ahn H. K., Smith M. C., Kondrad S. L., White J. W. Evaluation of Biogas Production Potential by Dry Anaerobic Digestion of Switchgrass–Animal Manure Mixtures // *Appl Biochem Biotechnol.* – 2010. – Vol. 160. – P. 965-975.

REFERENCES

1 Deublein D., Steinhauser A. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Germany, **2008**. 423 p.

2 Alastair J.W., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L. *Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources*. *Bioresour. Technol.* **2008**. 99. P.7928-7940.

3 Wilkie A., Colleran E. *The development of the anaerobic fixed-bed reactor and its application to the treatment of agricultural and industrial wastes*. In: D.L. Wise (ed), *International Biosystems, III*. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, **1989**. P.183-226.

4 Chynoweth D.P., Bosch G., Earle J.F.K., Owens J., Legrand R. *Sequential batch anaerobic composting of the organic fraction of municipal solid waste*. *Water Sci. Technol.* **1992**. 25. P. 327-339.

5 Chugh S., Chynoweth D.P., Clarke W.P., Pullammanappallil P., Rudolph V. *Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process*. *Bioresour. Technol.* **1999**. 69. P. 103-115.

6 Hegde G., Pullammanappallil P. *Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch, high-solids anaerobic digestion*. *Environ. Technol.* **2007**. 28. P. 361-369.

7 Pullammanappallil P., Clarke W., Rudolf V., Chynoweth D., Chugh S., Nopharatana A., Lai T., Nair S., Hegde S. *High-solids, leach-bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste*. *Proceedings of 4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*. 31 Aug–2 Sept **2005**. Copenhagen.

8 APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC, **1995**. 53 p.

9 Ludington D. *Calculating the Heating Value of Biogas*. DLtech, Inc. Ithaca NY, **2006**. Available from: <<http://www.dairyfarmenergy.com>>.

10 Korazbekova K.U., Bakhov Zh.K., Saparbekova A.A. Kachestvennyye u kolichestvennyye kharakteristiki obrazovaniya biogaza iz smeshannykh otkhodov. *Наука и образование Южного Казахстана*. **2012**. №3/4 (94-95). S.186-192. (in Russ).

11 Ahn H. K., Smith M. C., Kondrad S. L., White J. W. *Evaluation of Biogas Production Potential by Dry Anaerobic Digestion of Switchgrass – Animal Manure Mixtures*. Appl Biochem Biotechnol. **2010**. 160. P. 965-975.

Резюме

Ж. К. Бахов, К. У. Коразбекова¹, А. ЛЕММЕР²

(¹М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.,
²Хоэнхайм университеті, Германия)

МАЛ ҚИЫН АНАЭРОБЫ АШТУДА СІЛТІЛЕНДІРУ ЖӘНЕ МЕТАНОГЕНДІ БАКТЕРИЯЛАРДЫ ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ ҚАБАТЫ БАР РЕАКТОРДЫ ҚОЛДАНУ

Ірі қара мал қиын анаэробты ашыту үшін мезофильді режимде $40\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ температурада сілтілендіру және микроағзаларды иммобилизациялау қабаты бар процесті қолданудың тиімділігі зерттелген. Ірі қара мал қиынан метанның спецификалық шығуы және процесс кинетикасы тұрғысынан иммобилизациялау қондырғысы бар реактор өнімділігі талданған. Нәтижелер бойынша, метанның биогазда максимальды пайыздық құрамы (68%) 7 күнде байқалды. Ұсынылған реакторды қолдану шикізатты ұсақтау және араластыру рәсім-дерін, қышқылдау/гидролиздеу үшін қосымша ыдыстарды пайдалануды қысқартуға мүмкіндіктер береді. Ферментациялық ортаның рециркуляциясы және реакторда полимерлі тасымалдаушыларда микроағзаларды иммобилизациялау метаногенезді 1-2 күн ішінде бастамалауға және биоқабықтың түзілуі есебінен ГҰҰ (гидролитикалық ұстау уақыты) қысқартуға мүмкіндік береді.

Кілт сөздер: анаэробты ашу, биогаз, ірі қара мал қиы, микроағзалар иммобилизациясы, метан.

Summary

Zh. K. Bakhov¹, K. U. Korazbekova¹, A. Lemmer²

(¹South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent,
²University of Hohenheim, Germany)

USE OF LEACH-BED REACTOR WITH IMMOBILIZATION OF METHANOGENIC BACTERIA IN ANAEROBIC DIGESTION OF MANURE

The efficiency of the process with leach-bed and immobilization of microorganisms at a temperature of $40\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ in the mesophilic mode for anaerobic digestion of cattle manure was investigated. The performance of the reactor with the immobilization device was analyzed in terms of the specific methane yield and kinetics of the process from cattle manure. The results indicated maximum percentage of methane in the biogas obtained on day 7 (68%). Use of offered system excludes procedures for raw material grinding and mixing, additional vessel for acidification/hydrolysis. Recirculation of the fermentation medium and immobilization of microorganisms in polymer carriers in the reactor makes it possible to initiate methanogenesis in 1-2 days and reduce the HRT (hydrolytic retention time) through the formation of biofilms.

Keywords: anaerobic fermentation, biogas, the manure of cattle, immobilization of microorganisms, methane.

Поступила 19.05.2013 г.