

Біологія ферментера (що відбувається в ферментері, параметри, що впливають на процес ферментації, засоби моніторингу стану ферментера)

Петро Кучерук

Біоенергетична асоціація України (UABIO), експерт

1. Теоретичні основи процесу анаеробного зброджування

Теорія метанового бродіння

Стадії процесу

ГІДРОЛІЗ



КИСЛОТОГЕНЕЗ



АЦЕТОГЕНЕЗ



МЕТАНОГЕНЕЗ

$$\mu_4 < \mu_3 < \mu_2$$

Швидкість

$$\rho_1 = k_{\text{hyd}} \cdot X_1$$

$$\rho_2 = \mu_2 \cdot \frac{S_1}{K_2 + S_1} \cdot X_2 \cdot I_2$$

$$\rho_3 = \mu_3 \cdot \frac{S_2}{K_3 + S_2} \cdot X_3 \cdot I_3$$

$$\rho_4 = \mu_4 \cdot \frac{S_3}{K_4 + S_3} \cdot X_4 \cdot I_4$$

$$\rho_{\Sigma} = \rho_{\text{lim}}(\rho_1; \rho_2; \rho_3; \rho_4)$$

$\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ – швидкість процесу, $\text{гСОР} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$

$k_{\text{hyd}}, \mu_2, \mu_3, \mu_4$ – константа швидкості, $\text{гСОР} \cdot \text{г}_{\text{к.м.}}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$

S_1, S_2, S_3 – концентрація проміжних продуктів, $\text{гСОР} \cdot \text{л}^{-1}$

X_1, X_2, X_3, X_4 – концентрація бактерій, $\text{г}_{\text{к.м.}}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$

I_2, I_3, I_4 – коефіцієнт інгібування, ч.о.

СОР – суха органічна речовина

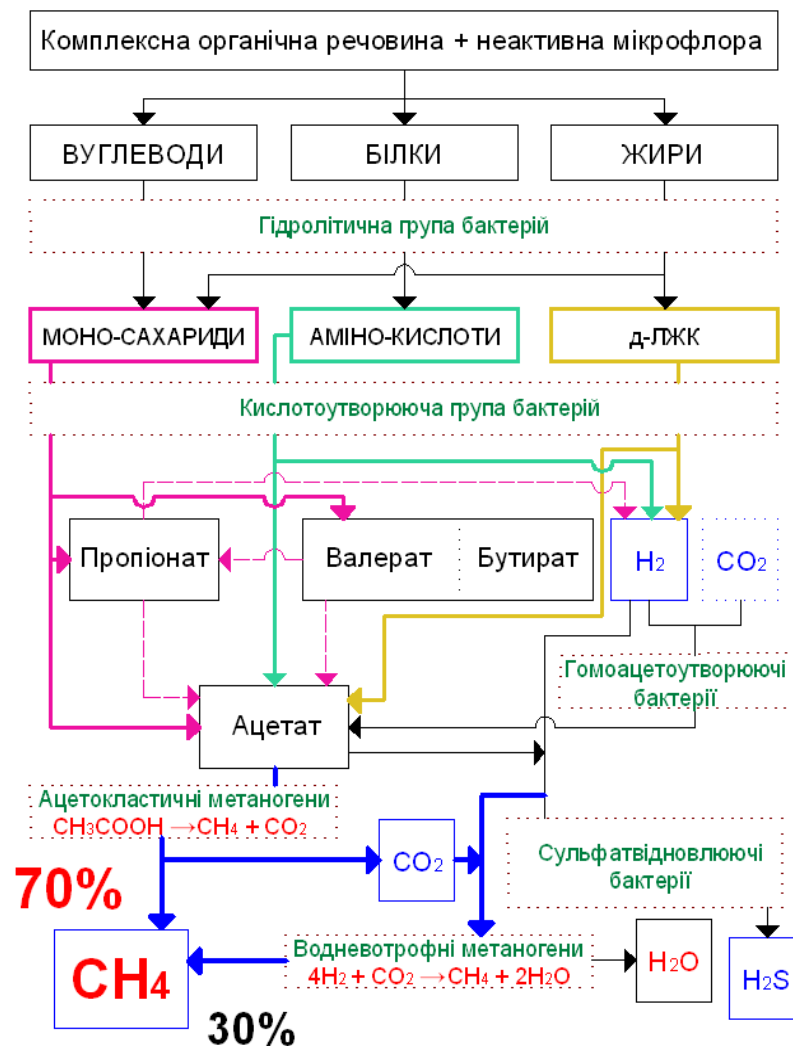


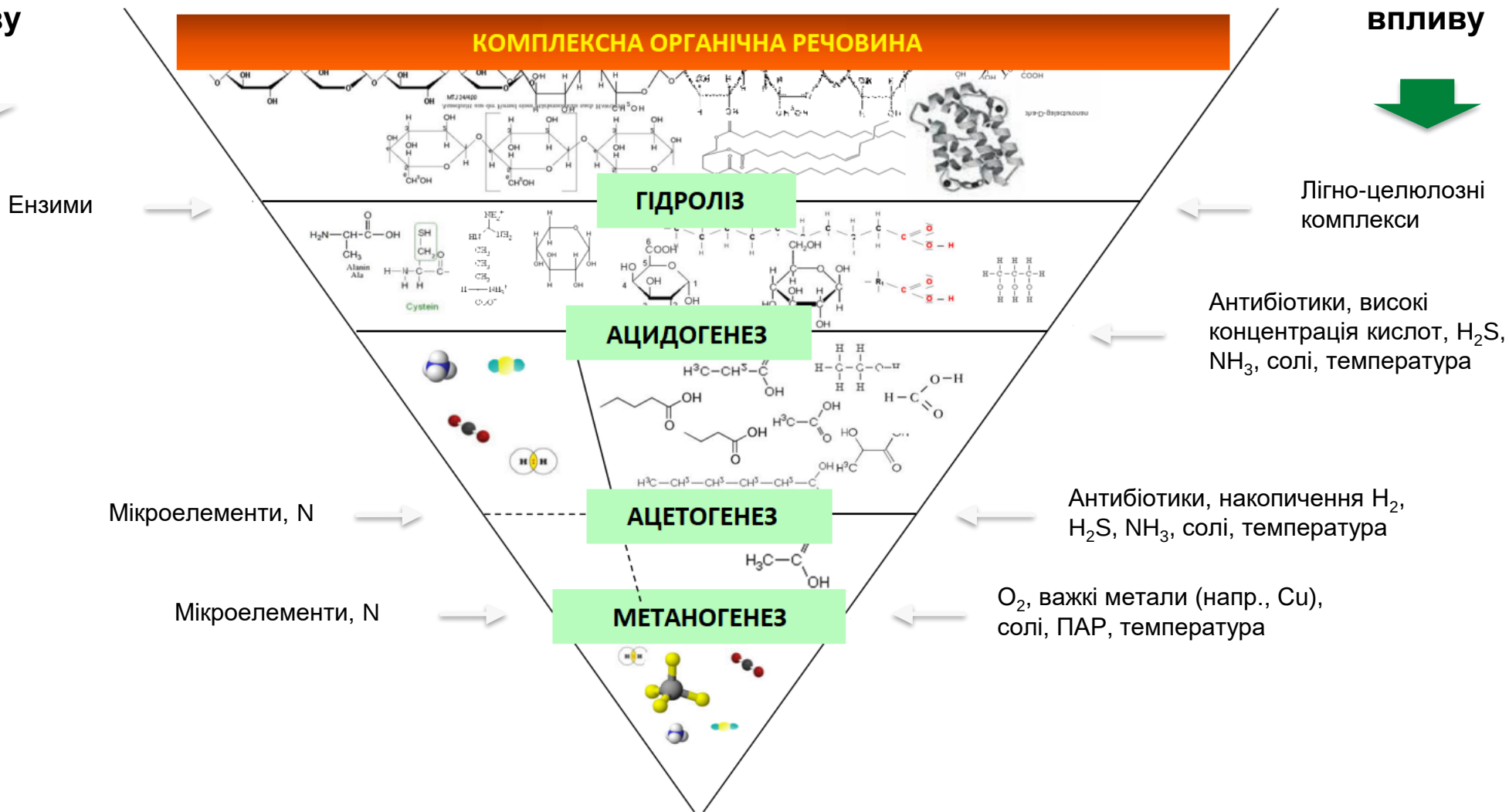
Схема процесу

Лімітуюча реакція процесу

Фактори впливу на різних стадіях процесу

Фактори
позитивного
впливу

Фактори
негативного
впливу

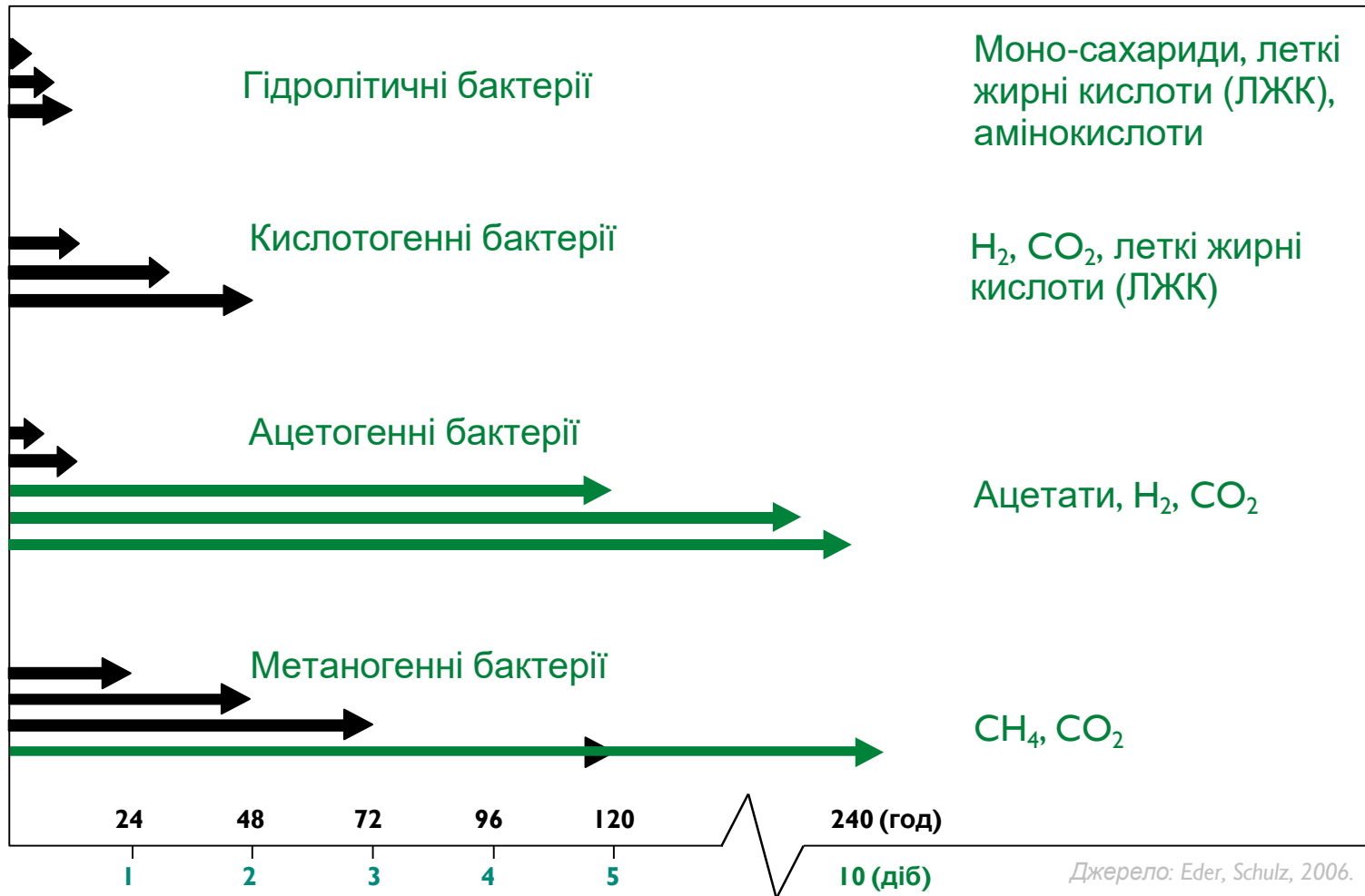


Групи бактерій за їх чутливістю до O₂

- 1. Суворі аероби:  O₂ є необхідним
- 2. Факультативні аероби:  толерують присутність O₂
- 3. Суворі анаероби  O₂ токсичний

Стадія процесу	Види бактерій	Умови середовища
1. Гідроліз	Cellulomonas, Bacillus, Mycobacterium	факультативні аероби, pH 4 - 6
2. Кислотогенез	Synthrophobacter, Clostridium, Enterococcus, Bacteroides	суворі анаероби, pH 4 - 6
3. Ацетогенез	Acetobacterium, Synthrophomonas	суворі анаероби, pH 4 - 6
4. Метаногенез	„Архебактерії“, Methanobacterium, - sarcina, -microbium a.o.	суворі анаероби, pH 7.4 - 8

Швидкість росту різних груп бактерій



Анаеробні бактерії



Бактерії-сапрофіти < 24 год
Клостридії 24 - 36 год

Ацетогенні бактерії 80 - 90 год

Methanococcus близько 10 діб
Methanosarcina barkeri 5 - 15 діб !

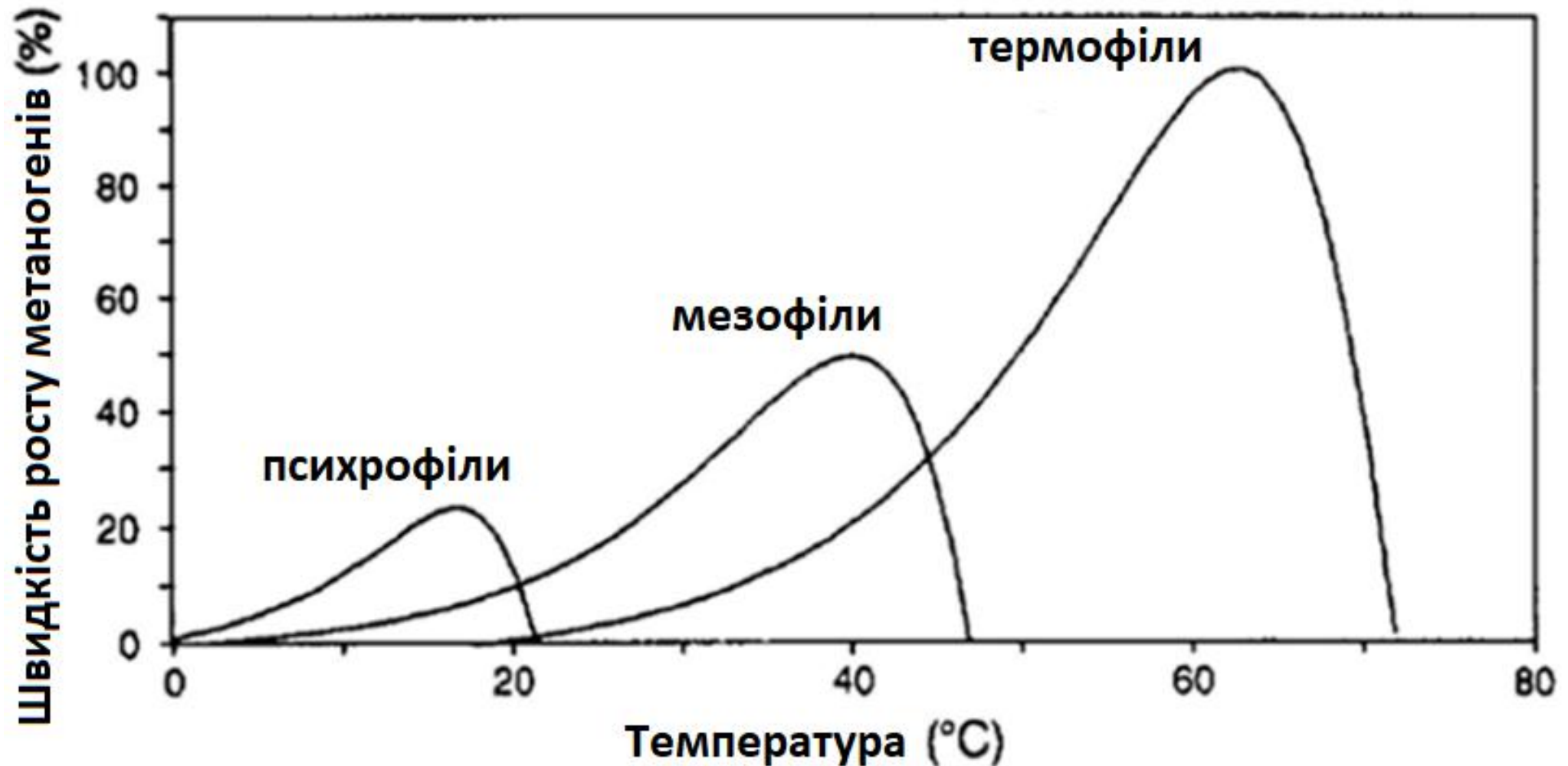
Аеробні бактерії



Escherichia coli 20 хв

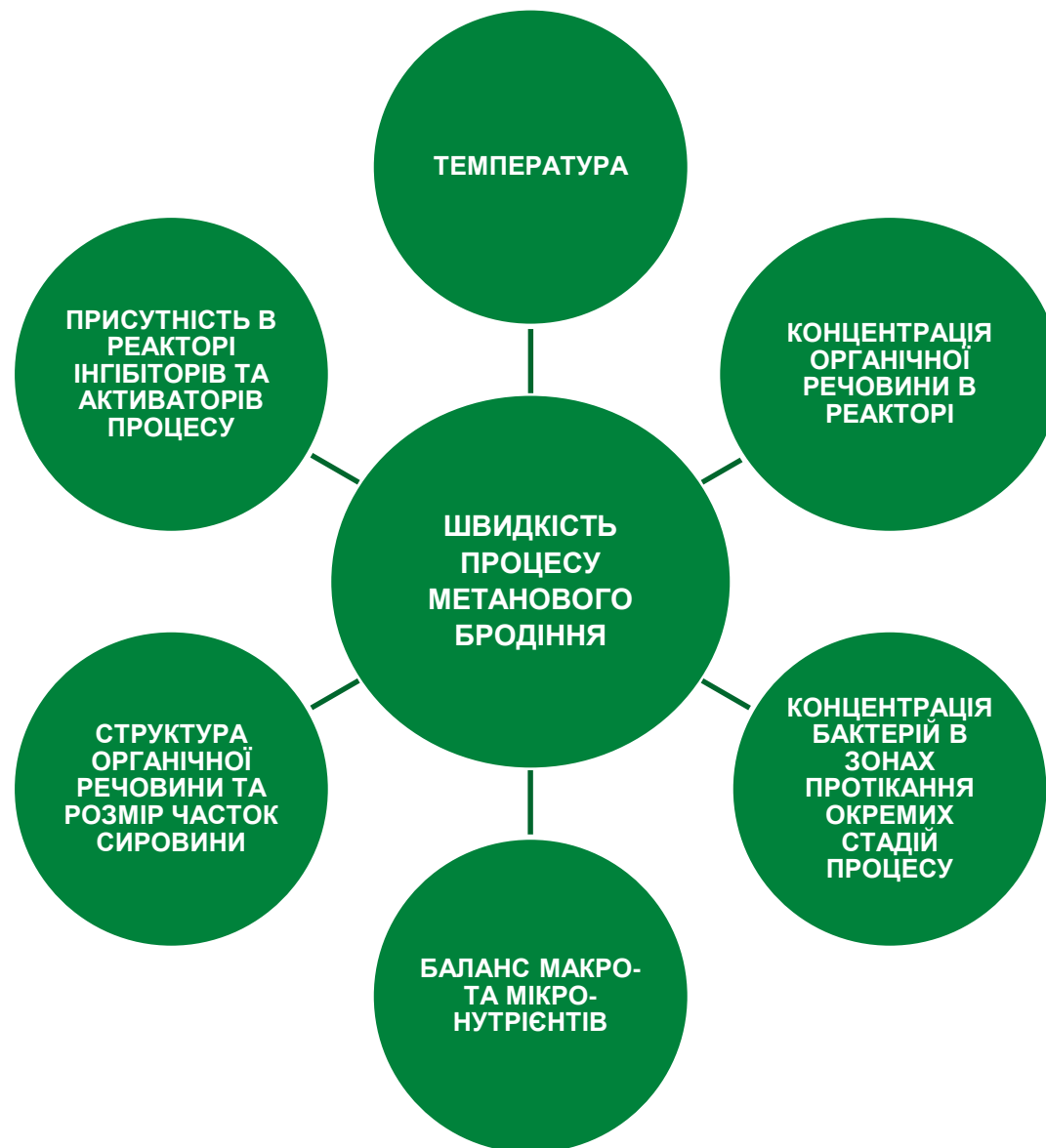
Бактерії, що містяться в активному мулі 2 год

Швидкість росту метаногенів в різних температурних режимах зброджування



2. Кінетика процесу анаеробного зброджування

Основні фактори впливу на кінетику процесу



Кінетика процесів анаеробного зброджування

РІВНЯННЯ МАСОВОГО БАЛАНСУ ДЛЯ КОЖНОГО ОКРЕМОГО КОМПОНЕНТУ

$$\frac{dS_{\text{liq},i}}{dt} = \frac{q_{\text{in}}S_{\text{in},i}}{V_{\text{liq}}} - \frac{S_{\text{liq},i}q_{\text{out}}}{V_{\text{liq}}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j}$$

$S_{\text{liq},i}$ – концентрація окремого компонента органіки

$S_{\text{in},i}$ – концентрація окремого компонента органіки

q_{in} – об'єм подачі окремого компонента органіки в реактор

q_{out} – об'єм відведення окремого компонента органіки з реактора

V_{liq} – об'єм реакційного середовища

ρ – швидкість протікання окремого процесу

V – коефіцієнт швидкості

μ_{max} – максимальна швидкість росту бактерій

K_H – константа гідролізу

K_S – константа напівнасичення

I – константа інгібування

X – концентрація відповідної групи бактеріальних клітин

ПРОЦЕС

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ ПРОЦЕСУ

Гідроліз

Ферментація амінокислот

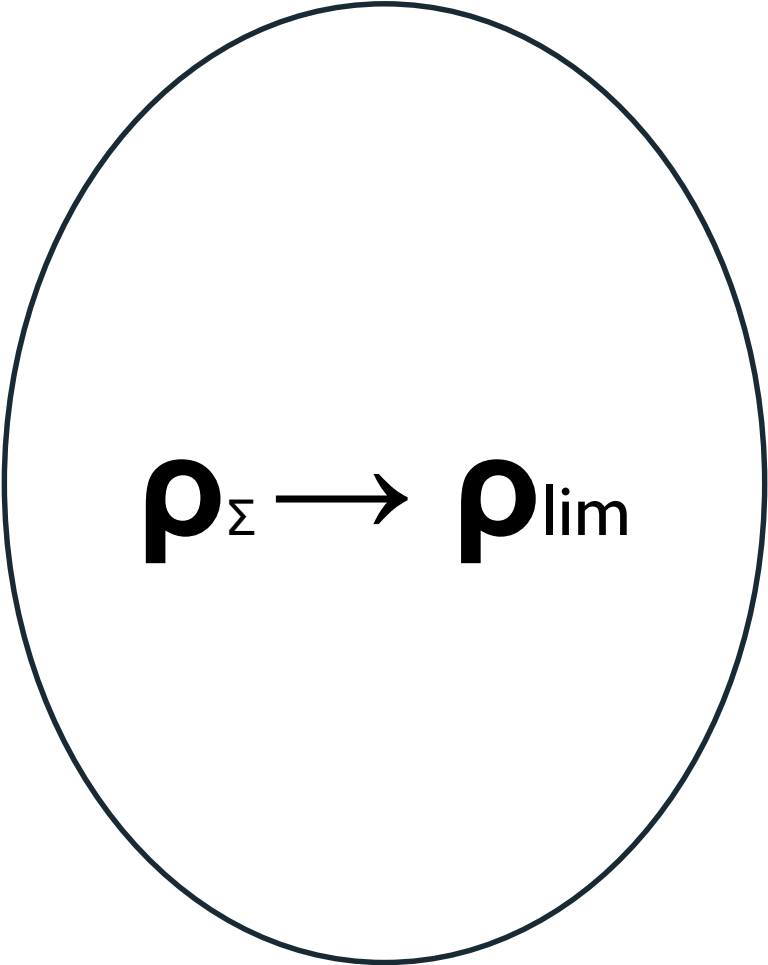
Ферментація цукрів

Анаеробне окислення дЛЖК

Анаеробне окислення ЛЖК

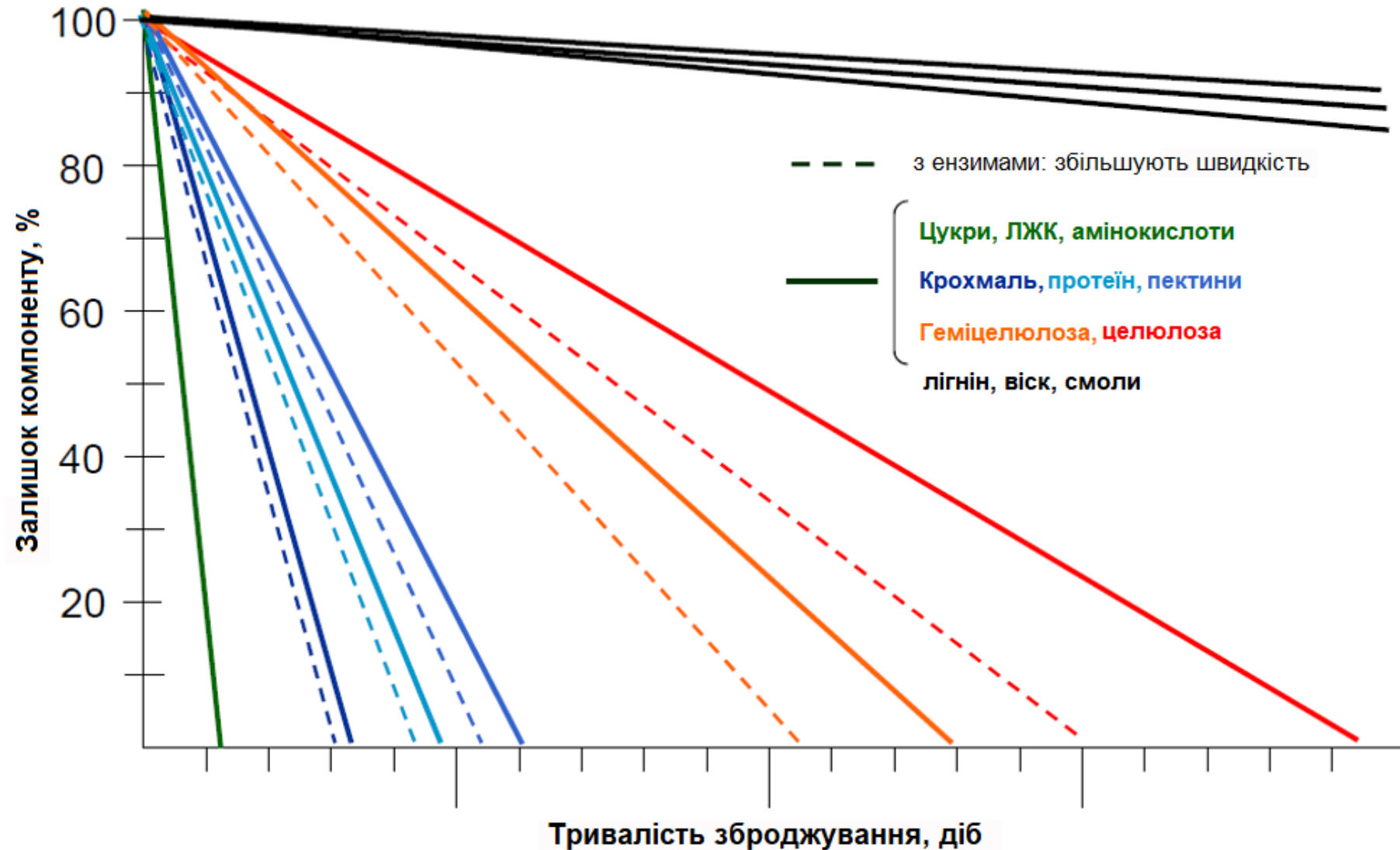
Ацетотрофний метаногенез

Гідрогентрофний метаногенез

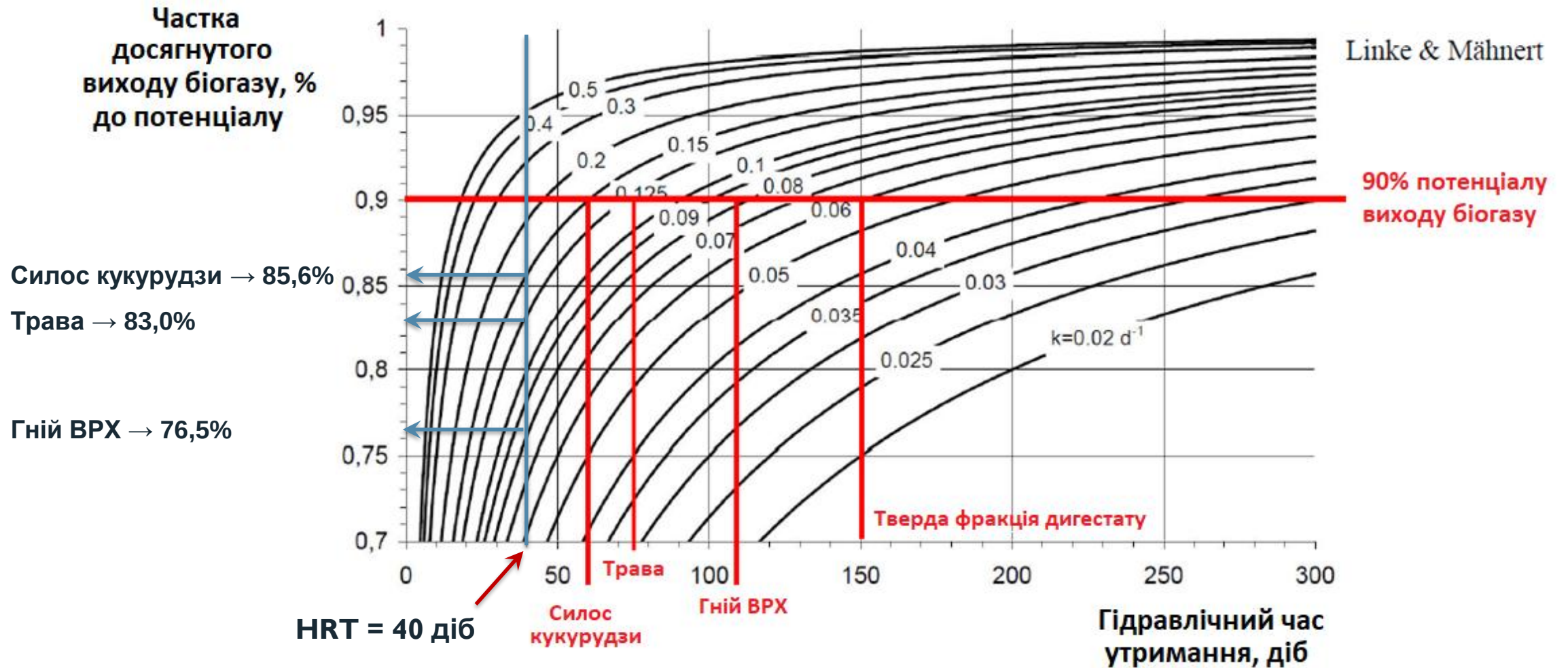


$$\rho_{\Sigma} \rightarrow \rho_{\text{lim}}$$

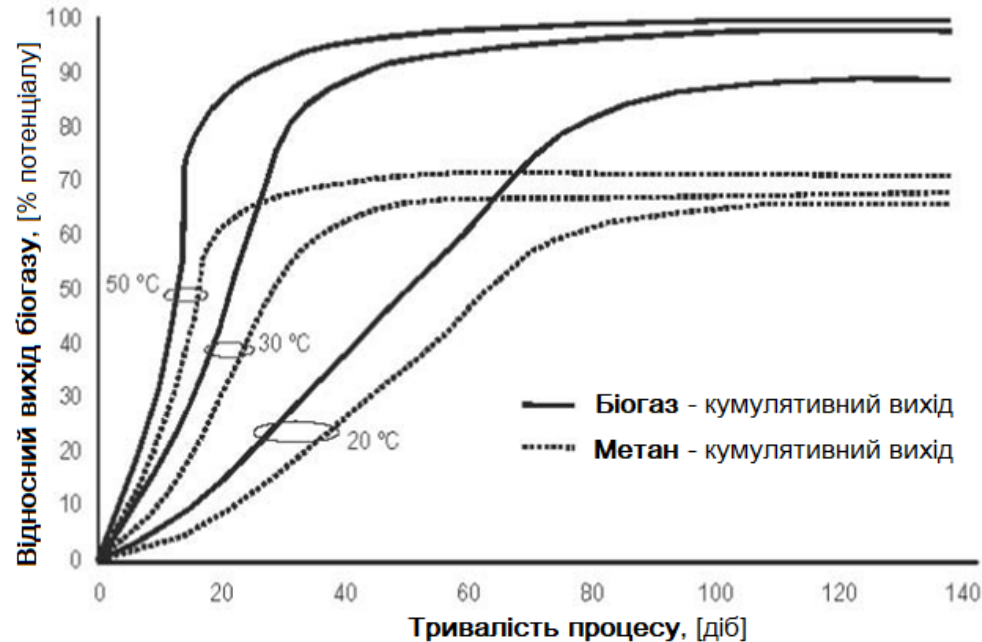
Швидкість розпаду окремих компонентів органіки



Частка виходу біогазу як функція тривалості зброджування



Вплив температури на швидкість виходу біогазу



Інтерпретація рівняння ван-Хоффа для визначення зміни швидкості реакції з K_1 до K_2 при зміні температури від T_1 до T_2

$$K_2 = K_1 \exp(\theta \cdot (T_2 - T_1))$$

$$\theta = \Delta H^0 / RT_1^2$$

ΔH^0 - теплота реакції

R - універсальна газова стала

- Підвищення T = прискорює процеси деструкції
- Термофільний режим є найбільш чутливим до змін в реакційному середовищі, таких як T , pH , NH_4-N

Температурний режим	Температура (Т)	Час гідравлічного утримання (типовий)
психрофільний	< 20 °C	80 - 120 діб
мезофільний	39 – 43 °C	30 – 50 діб
термофільний	50 – 52 °C	10 – 20 діб

3. Основні фактори, що впливають на процес анаеробного зброджування

Фактори впливу на ефективність процесу

КОНТРОЛЬ СКЛАДУ ОКРЕМИХ ВИДІВ СИРОВИНИ

КОНТРОЛЬ ВТРАТИ ЯКОСТІ СИРОВИНИ ПРИ ЗБЕРІГАННІ

КОНТРОЛЬ РЕЖИМУ ПОДАЧІ СУМІШІ СИРОВИНИ

КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТА ГІДРАВЛІЧНОГО РЕЖИМІВ В РЕАКТОРІ

КОНТРОЛЬ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ

КОНТРОЛЬ ПРОДУКТИВНОСТІ ТА ЕФЕКТИВНОСТІ БІОДЕКСТРУКЦІЇ

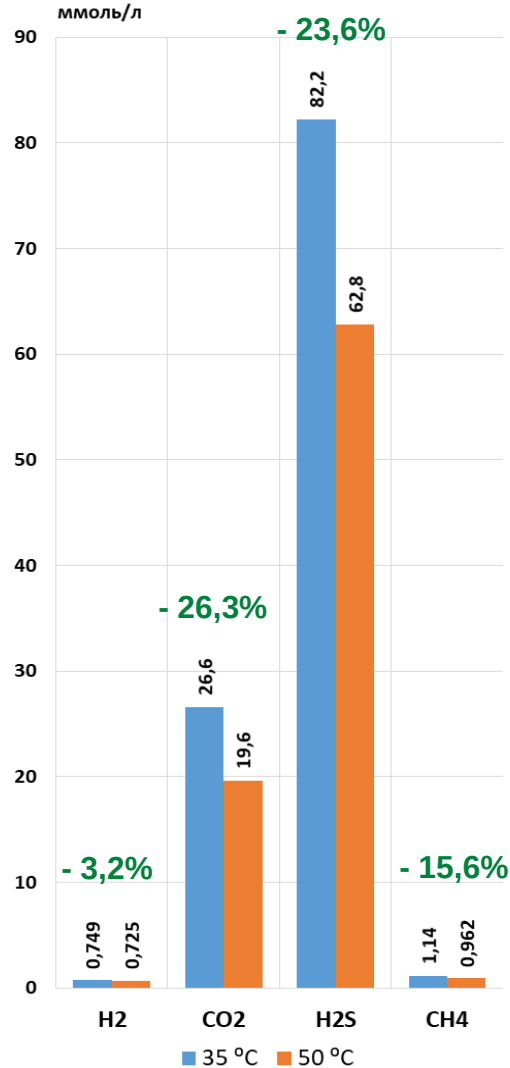
СИСТЕМА АНАЛІЗУ ДАНИХ ТА ПРОТОКОЛІВ ДІЙ ЩОДО ОПТИМІЗАЦІЇ

Основні параметри для контролю процесу



Температура

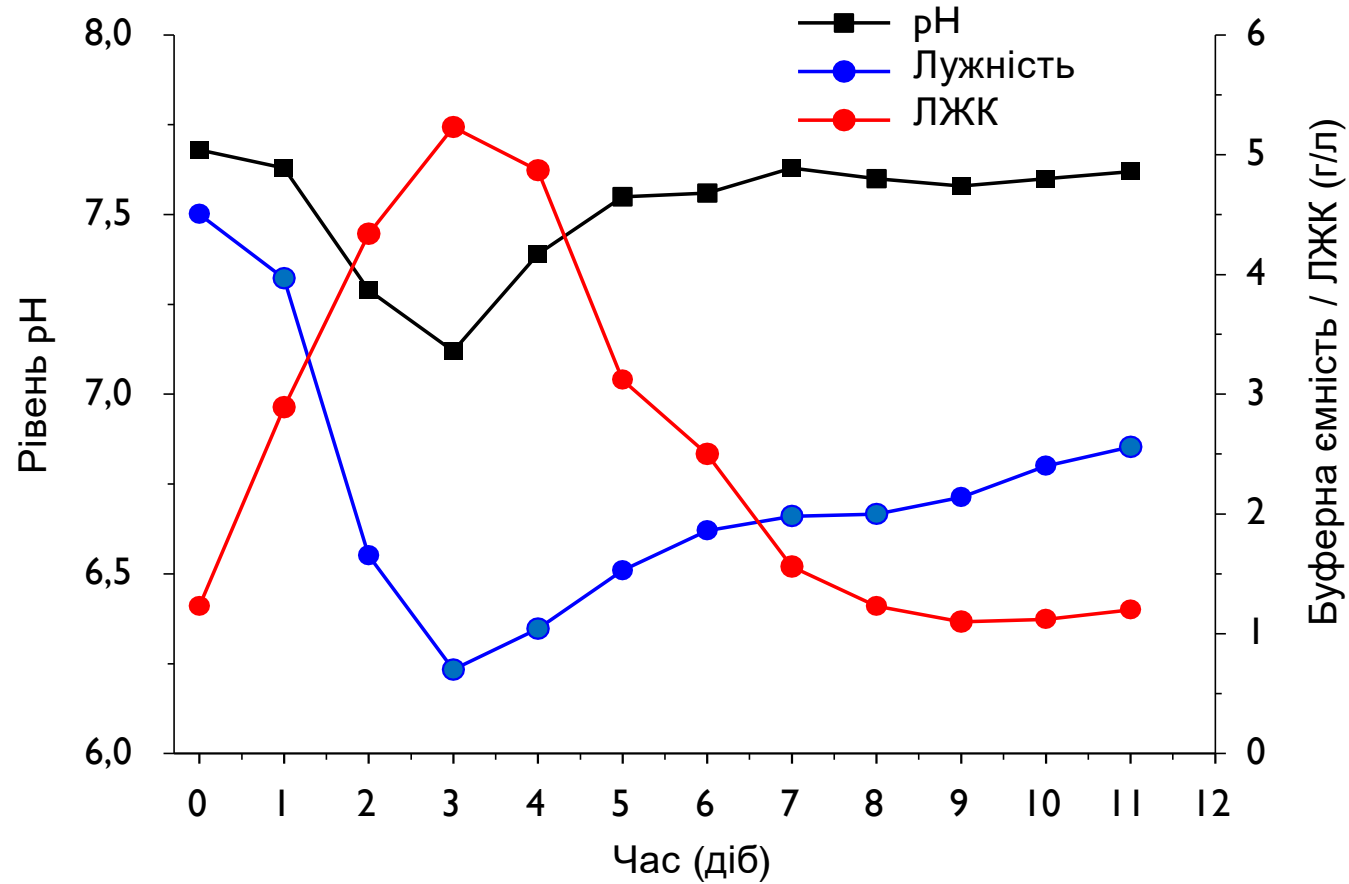
Розчинність газів у воді



Леткі жирні кислоти (ЛЖК)

- ЛЖК – проміжні продукти анаеробного розпаду, постійно присутні в реакторі та в дигестаті (оцтова, пропіонова, валеріанова, бутирова, капронова та інші кислоти)
- При стабільному процесі в реакторі домінує оцтова кислота (CH_3COOH)
- Нормальний рівень ЛЖК – 1...2 г/л НАс (еквівалент оцтової кислоти)
- Підвищення концентрацій вищих кислот може свідчити про розбалансування як окремих стадій, так і процесу в цілому
- Низький вміст ЛЖК може свідчити про недостатнє органічне навантаження
- Критичний рівень > 3...4 г/л НАс
- Ефект інгібування посилюється зі збільшенням рН
- Бактерії здатні адаптуватись до високих концентрацій ЛЖК, особливо при достатній буферній ємності в реакторі
- На практиці для оцінки достатності буферної ємності користуються показником FOS/TAC (відношення вмісту летких жирних кислот до вмісту загального неорганічного карбону)
- Як правило, критичне значення $\text{FOS/TAC} > 0,3$. Однак, в окремих випадках, процес може бути ефективним і при $\text{FOS/TAC} = 0,4...0,6$, напр., при зброджуванні силосу кукурудзи. Потрібен регулярний контроль і аналіз впливу цього показника на процес

Лужність $\leftrightarrow$ ЛЖК $\leftrightarrow$ рН



- лужність (= буферна ємність) стабілізує рН
- контроль лише рівня рН не є достатнім

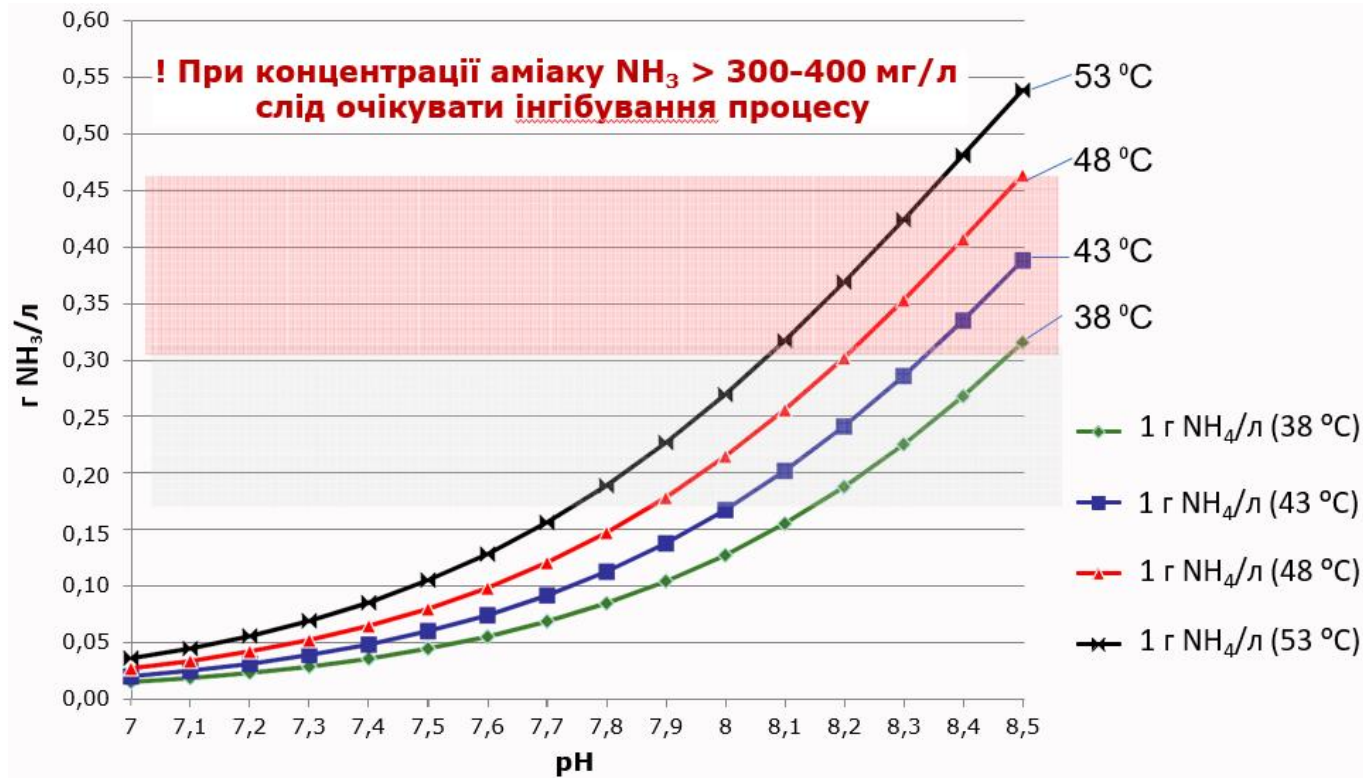
$\text{NH}_3 - \text{NH}_4$

Аміак (NH_3) утворюється під час розкладання багатой азотом сировини (білків, сечової кислоти)

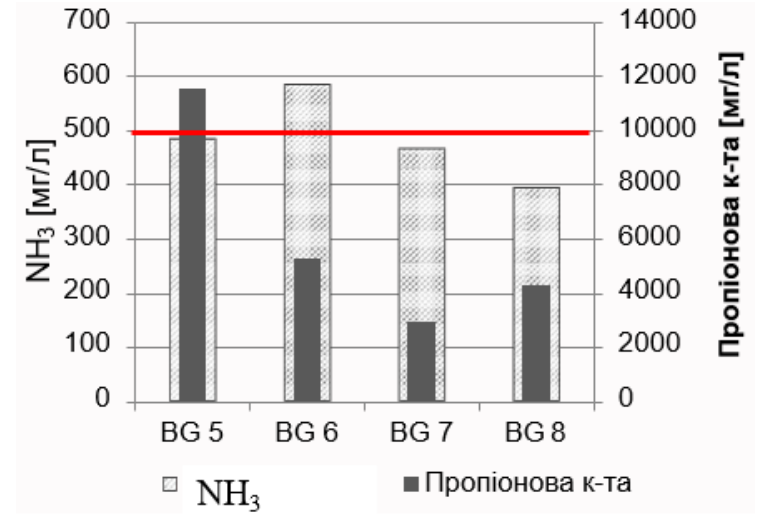
Ризикова сировина: трава, зернові культури, курячий послід/підстилка, багаті білком харчові відходи (наприклад, сир), барда від виробництва біоетанолу тощо.

Аміак необхідний для росту клітин, але є ЦИТОТОКСИНОМ і пригнічує бактерії та археї, які беруть участь у виробництві біогазу

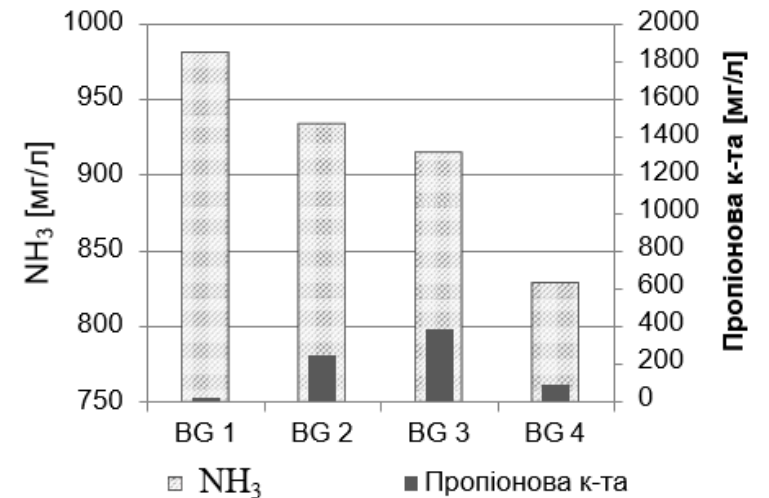
Вплив температури і рН на концентрацію NH_3



Ферментери в інгібованому стані



Ферментери з адаптованим біоценозом



Електропровідність / солевміст

**Вимірюється
кондуктометром**

- Нормальний показник – 20...25 мS/см
- Критичний показник - > 60 мS/см
- Підвищує осмотичний тиск в клітинах бактерій
- Завжди потрібно міряти, коли незрозумілі причини нестабільності процесу зброджування
- Не критичний параметр при зброджуванні силосу кукурудзи
- Обов'язковий параметр для контролю при зброджуванні харчових відходів, продуктів з вмістом солі



Допустимі та граничні діапазони значень параметрів

Параметр контролю	Розм.	Діапазон значень		
		ОК	УВАГА	РЕАКЦІЯ !
		Допустимі значення	Підвищені значення	Перевищені значення
рН	[-]	7,5 – 8,1	7,1 – 7,4	< 7,1; > 8,3
FOS : TAC	[-]	0,2 – 0,5	0,5 – 1,0	> 1,0
CP	[%]	3 – 9	< 3	> 12
NH ₄ -N	[г/л]	< 4,0	4,0 - 5,5	> 5,5
NH ₃ -N *	[мг/л]	< 500	500 – 800	> 800
Оцтова кислота	[мг/л]	0 – 1.000	1.000 – 3.000	> 3.000
Пропіонова кислота	[мг/л]	0 – 250	250 – 1.000	> 1.000
д-ЛЖК	[мг/л]	0 – 50	50 – 300	> 300
Загальний ЛЖК	[мг/л]	0 – 1.500	1.500 – 4.500	> 4.500
Пропіонова : Оцтова к-та	[-]	0 – 0,2	0,3 – 1,0	> 1,0
Електропровідність (солевміст)	[мS/см]	< 30	30 - 40	> 40
* залежить від концентрації NH ₄ -N, температури та рН				

Критичні концентрації інгібуючих речовин

Інгібітор	Концентрація інгібування	Примітки
Кисень	$> 0,1 \text{ мг/л } O_2$	Пригнічення суворих анаеробів - метанових бактерій/архей
Сірководень	$> 50 \text{ мг/л } H_2S$	Інгібуючий ефект посилюється зі зниженням значення рН
ЛЖК	$> 2000 \text{ мг/л } HAc$ (рН = 7,0)	Інгібуючий ефект посилюється зі зниженням значення рН. Висока адаптивність бактерій
Амонійний азот	$> 3500 \text{ мг/л } NH_4^+$ (рН = 7,0)	Інгібуючий ефект посилюється зі збільшенням значення рН і підвищенням температури. Висока адаптивність бактерій.
Важкі метали	$Cu > 50 \text{ мг/л}$ $Zn > 150 \text{ мг/л}$ $Cr > 100 \text{ мг/л}$	Інгібуючий ефект мають лише розчинені метали. Детоксикація шляхом осадження сульфідів
Дезінфектанти Антибіотики	індивідуально	Інгібуючий ефект специфічний кожному окремому продукту

Рекомендований режим контролю параметрів

Параметр контролю	Рекомендована частота контролю	Ким контролюється
температура	щоденно	оператор
рівень pH	1 раз на тиждень	оператор / лабораторія
солевміст	1 раз на тиждень (харчові відходи)	оператор / лабораторія
FOS/TAC	1 раз на тиждень	оператор / лабораторія
ЛЖК	1 раз на місяць або за потреби	лабораторія
азот амонійний	1 раз на тиждень/місяць (залежно від сировини)	лабораторія
мікроелементи	2-4 рази на рік	лабораторія
CP / COP	на вході → за потреби в реакторі → 1 раз на місяць	оператор / лабораторія
склад біогазу	щоденно	оператор
аміак	1 раз на місяць	оператор

Джерело: U. Hoelker, (Schaumann BioEnergy)

4. Основні підходи для стабілізації та оптимізації процесу анаеробного зброджування

Основні індикатори розбалансування процесу



Фактори розбалансування процесу метанового бродіння

Чинники

Перевищення **органічного навантаження** біореактора



Причини

- ↑ % органіки в сировині
- перевищення норми подачі сировини

Наслідки

- перевищення балансу подачі-споживання субстрату для лімітуючої реакції процесу
- накопичення продуктів проміжних реакцій процесу та інтоксикація мікрофлори

Перевищення **гідравлічного навантаження** біореактора



- зменшення робочого об'єму реактора через недосконалу систему перемішування та закупорення піском
- ↓ % органіки в сировині

- перевищення гідравлічного навантаження над швидкістю росту критичної популяції бактерій
- поступове вимивання

Накопичення **токсичних елементів** (NH_4 , (д)-ЛЖК, важкі метали)



- подача сировини з надмірним вмістом білку
- подача сировини з надмірним вмістом жирів
- потрапляння солей важких металів з сировиною

- утворення токсичної концентрації NH_3 при розпаді білків
- утворення токсичної концентрації д-ЛЖК
- інтоксикація критичної популяції бактерій важкими металами → ↑ ЛЖК

Раптова зміна параметрів процесу



- різке збільшення органічного навантаження
- різка зміна температури та pH

- різке збільшення концентрації NH_4
- різка зміна метаболічної активності біоценозу та накопичення метаболітів

Що робити при втраті продуктивності по біогазу?

Крок 1

- Аналіз динаміки втрати продуктивності та зміни концентрації CH_4 та інших газів

Крок 2

- Аналіз впливу режиму подачі сировини та характеристик (якості) сировини на продуктивність по біогазу

Крок 3

- Аналіз ефективності розпаду сировини на основі аналізу ВМР вхідної та збродженої сировини

Крок 4

- Аналіз наявності витоків біогазу через негерметичні системи

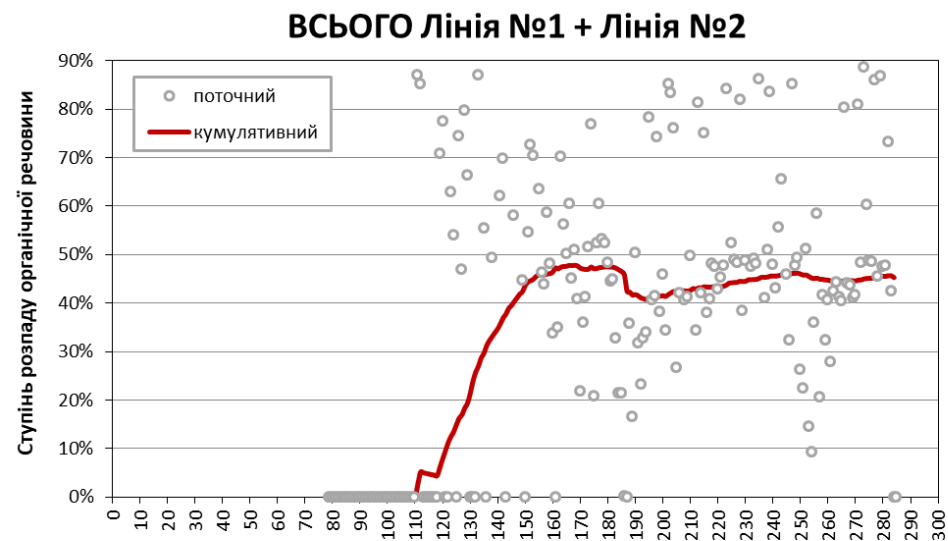
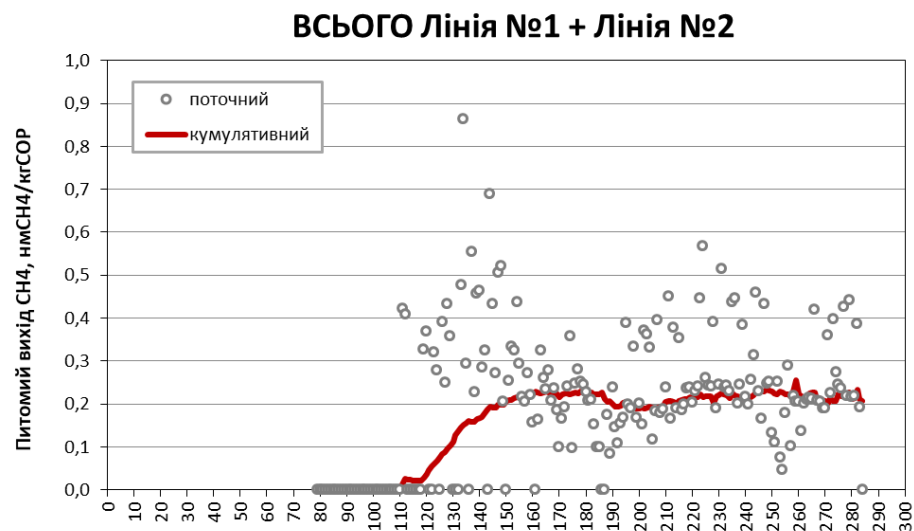
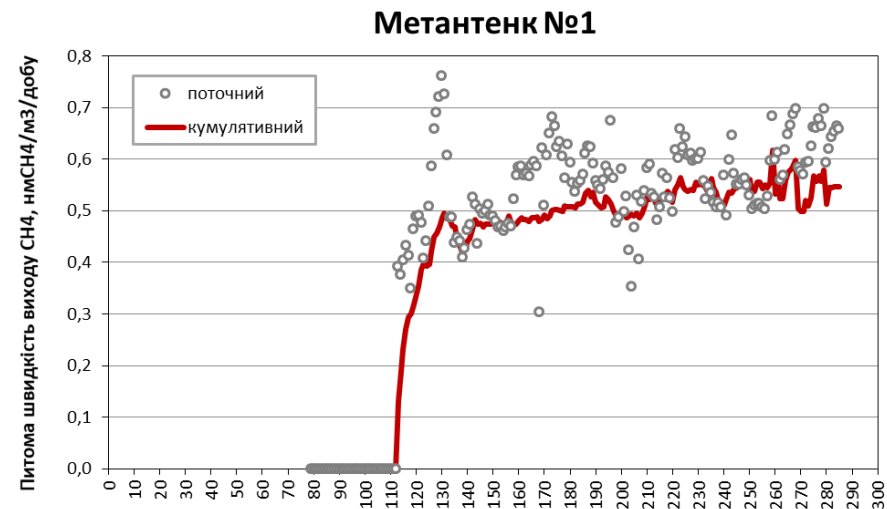
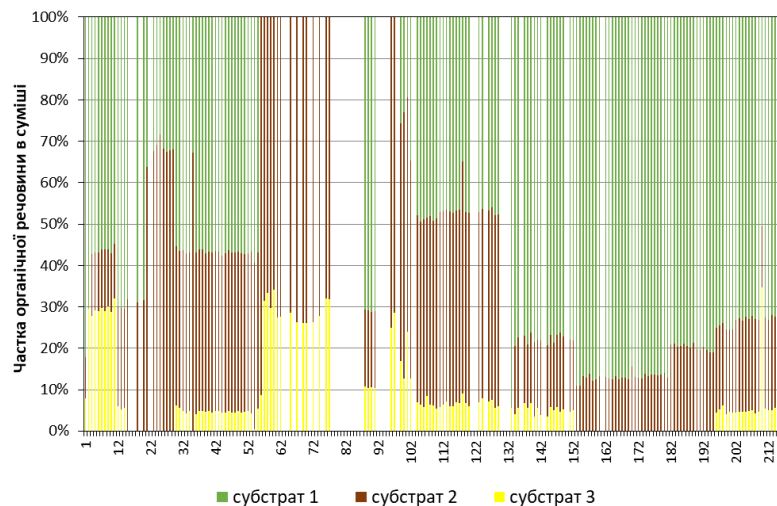
Крок 5

- Аналіз параметрів середовища в біореакторі

Крок 6

- Прийняти рішення по збільшенню / зменшенню органічного навантаження та / або зміни сировинного міксу АБО рішення по стабілізації біологічного процесу

Аналіз даних експлуатації біогазової установки



Що робити при закисленні ферментера?

Крок 1

- Знизити обсяги подачі сировини (органічне навантаження)

Крок 2

- Збільшити рівень лужності/ТАС (додавання гною, посліду або підлужнення з допомогою, напр., соди NaHCO_3)

Крок 3

- Деталізований аналіз вмісту різних кислот та мікроелементів → вибір та дозування мікронутрієнтів

Крок 4

- Аналіз складу та популяції бактерій. В залежності від глибини інгібування – прийняття рішення про повний або частковий біологічний перезапуск ферментера

Комплексний аналіз ЛЖК

	Оцтова CH_3COOH	Пропіонова $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Бутирова $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Ізо-бутирова $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Валеріанова $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Ізо-валеріанова $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Капронова $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
Оптимум	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Перевантаження Інгібування	3,42	0,18	0,00	0,04	0,00	0,06	0,00
	2,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	3,31	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Інгібування	2,02	7,06	0,00	0,12	0,08	0,25	0,00
	0,64	9,67	0,02	0,19	0,10	0,64	0,01
	0,20	8,45	0,00	0,06	0,00	0,03	0,06
Дефіцит мікроелементів	2,38	0,72	0,03	0,61	0,02	0,24	0,04
	1,51	0,25	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00
	3,47	0,72	0,00	0,29	0,00	0,18	0,00

Джерело: U. Hoelker,
(Schaumann BioEnergy)

Що робити при інгібуванні азотними сполуками?

Спосіб
1

- **Зменшити подачу нітрогенмісної сировини** → $\text{NH}_3 \downarrow$

Спосіб
2

- **Знизити температуру** процесу (мінімум до 38°C)

Спосіб
3

- **Знизити pH** (якщо можливо, особливо при високому ТАС)

Спосіб
4

- **Додати воду:** температура $\downarrow$ HRT $\downarrow$ концентрація $\text{NH}_4\text{-N}$ $\downarrow$ вихід дигестату $\uparrow$

Спосіб
5

- **Додати FeCl_2 :** pH $\downarrow$, зв'язує NH_4^+

Спосіб
6

- **Додати селективні зв'язувачі NH_4^+** (напр., цеолітовий пісок, спеціалізовані іонообмінники)

Загальні принципи ефективного управління процесом в біореакторі

- Підтримуйте сталий режим подачі сировини та її склад
- Уникайте перевантаження або раптових різких змін
- Уникайте утворення піни:
 - при додаванні сировини з низьким рН
 - при додаванні сировини з високим вмістом протеїну
 - при перевантаженні реактора
 - при неефективному та/або неналежному перемішуванні
- Перемішуйте так часто як необхідно і так рідко як можливо
- Підтримуйте регулярне перемішування
- Виберіть правильну температуру і підтримуйте її сталою

UABIO

Дякую за увагу!

Біоенергетична асоціація України
uabio.org

e-mail: kucheruk@secbiomass.com