

УДК 575.174.015: 579.851: 579.26: 57.08: 579.6: 582.1: 628.3: 628.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ КОММУНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ОТХОДОВ В АНАЭРОБНОМ БИОРЕАКТОРЕ С ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМ
ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА МЕТАНОГЕННОЕ МИКРОБНОЕ СООБЩЕСТВО**

Ю.В. Литти*, Д.А. Ковалев**, А.А. Ковалев**, Ю.И. Русскова*, А.Н. Ножевникова*

**ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия*

***ФНАЦ ВИМ, Москва, Россия*

ВВЕДЕНИЕ

Анаэробное метаногенное сбраживание коммунальных органических отходов, к которым относятся органическая фракция твердых коммунальных отходов (ТКО) и обезвоженные осадки сточных вод (ОСВ), является перспективной заменой их безальтернативному захоронению на полигонах ТКО, т. к. позволяет, помимо стабилизации органического вещества отходов, получить ценный энергоноситель в виде метана. Распространение этой технологии в нашей стране стало по настоящему актуальным после принятия 6 февраля 2019 г. в первом чтении Государственной Думой РФ проекта Федерального закона "О внесении изменений в Федеральный закон "Об электроэнергетике" в части развития микрогенерации. Согласно закону, вырабатываемую биогазовыми установками электроэнергию можно будет продавать в сеть. Вполне очевидно, что коммерческие структуры, разрабатывающие и эксплуатирующие биогазовые установки, для снижения затрат будут отдавать предпочтение наиболее эффективным и скоростным технологиям. Надо отметить, что технология анаэробной переработки органических отходов существует уже более 60 лет, но ее широкое распространение сдерживается, в частности, из-за распространенного убеждения, что анаэробное разложение органического вещества (ОВ) является медленным процессом (Chen et al., 2008).

Исследования последних лет показывают, что в микробных электролизных элементах (МЭЭ, от англ. MEC – Microbial Electrolysis Cells) экзoeлектрогенные, то есть способные выделять и передавать электроны, бактерии (например, представители р. *Geobacter*) под воздействием электрического тока невысокого напряжения могут превращать органические отходы в разные продукты, такие как водород и метан (Cheng et al., 2009; Logan et al., 2008). Показано, что в однокамерном МЭЭ, например в анаэробном реакторе с помещенной в него парой электродов, ускоряются процессы гидролиза и метаногенеза. Увеличение производства метана в МЭЭ в основном объясняется катодным восстановлением диоксида углерода до метана с помощью нарoсшей на катоде биопленки, содержащей гидрогенотрофных метаногенов; при этом биопленка является своего рода биокатодом и предположительно осуществляет реакцию $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 \approx -0,44$ В против стандартного водородного электрода) (Cheng et al., 2009). Электроны, используемые для катодного восстановления CO_2 , образуются в результате анодного окисления субстратов за счет переноса электронов из органических веществ на электрод с экзoeлектрогенами.

В то же время увеличение скорости метаногенеза может происходить за счет недавно открытого процесса прямого переноса электронов (от англ. DIET – Direct Interspecies Electron Transfer) между синтрофными (способными окислять летучие жирные кислоты и некоторые другие простые соединения в присутствии партнера-метаногена) бактериями и метаногенными археями, например, через небиологические электропроводящие (кондуктивные) материалы (Lovley, 2017). Так как электроды в МЭЭ выполняются из электропроводящего материала, наблюдаемое ускорение метаногенеза, помимо влияния электрического тока низкого напряжения, может быть отнесено также к физическому присутствию в этой системе электропроводящего материала.

Целью настоящей работы было исследовать процесс переработки смеси ОСВ и органической фракции ТКО в анаэробном биореакторе с парой электродов (катодом и анодом), между которыми протекал постоянный электрический ток с автоматической подстройкой напряжения. Для сравнения, эксперименты проводились при отсутствии электрического тока и кондуктивного материала, а также в присутствии материала-диэлектрика (не проводящего электричества).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводили на испытательном стенде, включающем в себя 3 одинаковых биореактора объемом 100 л каждый (P1, P2, P3). На рисунке 1 представлен общий вид стенда и технологическая схема одного из биореакторов. В центральной части биореактора смонтировано устройство для электрофизического воздействия на микробное сообщество, представляющее собой два цилиндрических электрода, расположенных один в другом соосно. Внутренний электрод является анодом (7), внешний – катодом (4). Катод (4) и анод (7) изготовлены из углеродной ткани, покрывающей трубу из диэлектрического материала (полипропилен) и соединены, соответственно, с крышкой (2) и дном биореактора через диэлектрическую вставку. Расстояние между анодом и катодом составляет 45 мм. Движение сбрасываемой массы в реакторе отмечено стрелками на рисунке 1; перемешивание осуществляется насосом (6) в непрерывно-циклическом режиме (10 минут работа, 20 минут пауза), с кратностью циркуляции 1.5 объема биореактора в час. Трехходовой клапан (5) попеременно направляет поток сбрасываемой массы в верхнюю часть биореактора (1) для разрушения плавающей корки и в нижнюю часть биореактора (1) для размывания образующегося осадка. Биогаз из электродного отсека и реакторного пространства собирается раздельно через патрубок 14 и 15, соответственно. Процесс вели в термофильном режиме (52–56° С).

В качестве субстратов для метаногенного сбрасывания использовали ОСВ (смесь первичного и вторичного осадка) Люберецких очистных сооружений и органическую фракцию ТКО (ОФ-ТКО). В качестве модели ОФ-ТКО для обеспечения его постоянного состава использовался комбикорм для крупного рогатого скота К-65. Влажность ОФ-ТКО составляла 10.5 %, а содержание органического вещества (ОВ) в сухом остатке – 90 %. Влажность ОСВ составляла около 97.7 %, концентрация ОВ – около 14.6 г./л. В каждый из 3-х биореакторов подавали одинаковую субстратную смесь (ОСВ с ОФ-ТКО). Для получения необходимой концентрации ОВ и влажности, субстратную смесь разбавляли требуемым количеством воды.

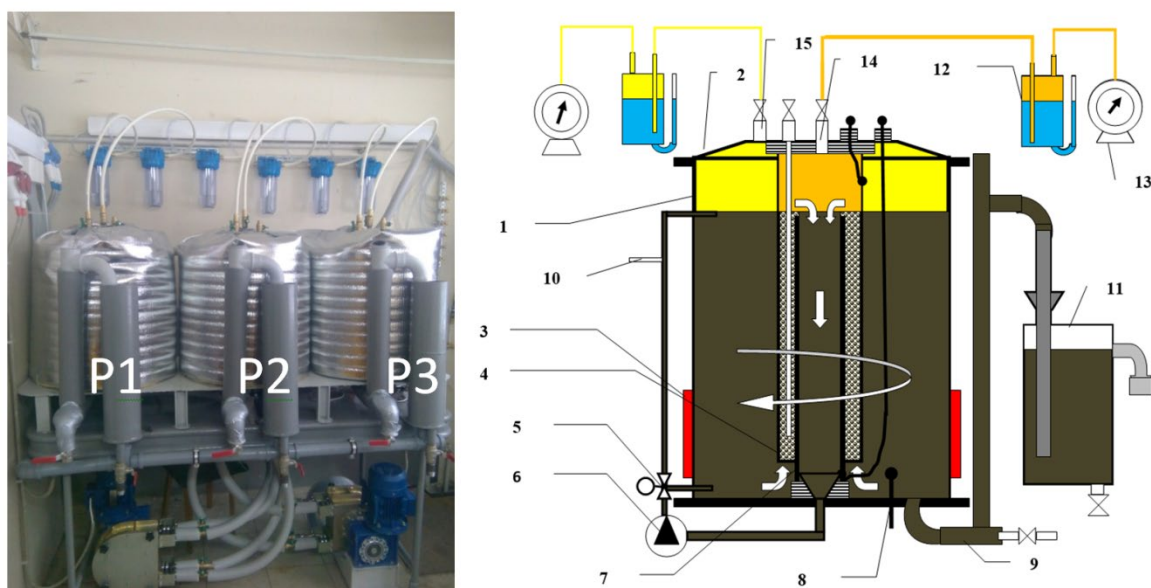


Рисунок 1 – Общий вид стенда (слева) и схема одного из 3-х анаэробных биореакторов объемом 100 л (справа) с электрофизическим воздействием на метаногенное микробное сообщество: P1-P3 – анаэробные биореакторы; 1 – корпус биореактора; 2 – крышка биореактора; 3 – электронагреватель; 4 – катод; 5 – трехходовой клапан перемешивания; 6 – насос перемешивания; 7 – анод; 8 – датчик температуры; 9 – трубопровод выгрузки; 10 – патрубок загрузки; 11 – отстойник; 12 – гидрозатвор; 13 – счетчик газа; 14 – патрубок отвода биогаза из электродного отсека; 15 – патрубок отвода биогаза из реакторного пространства. Стрелками указано движение сбраживаемой массы

В первой серии экспериментов исследовали влияние физического присутствия электропроводящей углеродной ткани в биореакторе (P1) на характеристики метаногенного сбраживания. Во втором биореакторе (P2) процесс проводили с использованием стеклоткани, обладающей диэлектрическими свойствами. Для оценки вклада в процесс анаэробного сбраживания биопленки, нарастающей на электропроводящей углеродной ткани и на диэлектрической стеклоткани, в третьем биореакторе (P3) на трубы из полипропилена (основа электродов) не устанавливали никакой ткани.

Анаэробные биореакторы выводили на рабочий режим, используя в качестве субстрата только ОСВ. После выхода на рабочий режим, что оценивалось стабильностью выхода биогаза, содержания метана в биогазе и характеристик эффлюента, в биореакторах постепенно повышали нагрузку по органическому веществу путем увеличения содержания ОФ-ТКО в смеси с ОСВ и снижения гидравлического времени удержания в биореакторах с 7 до 5 суток. Повышение нагрузки производили в 4 этапа со средней для подобных биореакторов нагрузки 2.4 кг ОВ/(м³ сутки) до сверхвысокой нагрузки 12.12 кг ОВ/(м³ сутки). Целью столь значительного повышения нагрузки было добиться дестабилизации процесса и закисления сбраживаемой массы, для того, чтобы оценить возможное влияние электропроводящей ткани и нарастающей на ней биопленки на повышение устойчивости к закислению, которое является наиболее распространенной причиной выхода анаэробных реакторов из строя (Chen et al., 2008; Ножевникова и др., 2016).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлена динамика образования метана в первой серии экспериментов. В начале эксперимента при изменении субстрата с ОСВ на смесь ОСВ и ОФ-ТКО происходила адаптация микробного сообщества реакторов, что характеризовалось нестабильным выходом метана. Однако после полной смены объема реактора (7 суток) скорость образования метана и другие характеристики процесса стабилизировались. Из графика видно, что увеличение нагрузки по органическому веществу сопровождалось пропорциональным увеличением скорости выхода метана.

При сравнении выхода метана в биореакторах P1 и P2 можно отметить, что в интервале нагрузки от 2.4 до 8.66 кг ОВ/(м³ сутки) скорость выхода метана была немного выше (на 0.5–2.4 % в зависимости от нагрузки) в реакторе P2, где была установлена стеклоткань. Это возможно объясняется тем, что при вскрытии биореакторов в конце первой серии экспериментов для отбора образцов биопленки, выросшая на стеклоткани биопленка визуально была чуть толще, чем на углеродной ткани. Также необходимо отметить, что стеклоткань имеет более развитую поверхность (более шершавая), чем углеродная ткань, что вероятно было более благоприятным для нарастания и удерживания на ней биопленки.

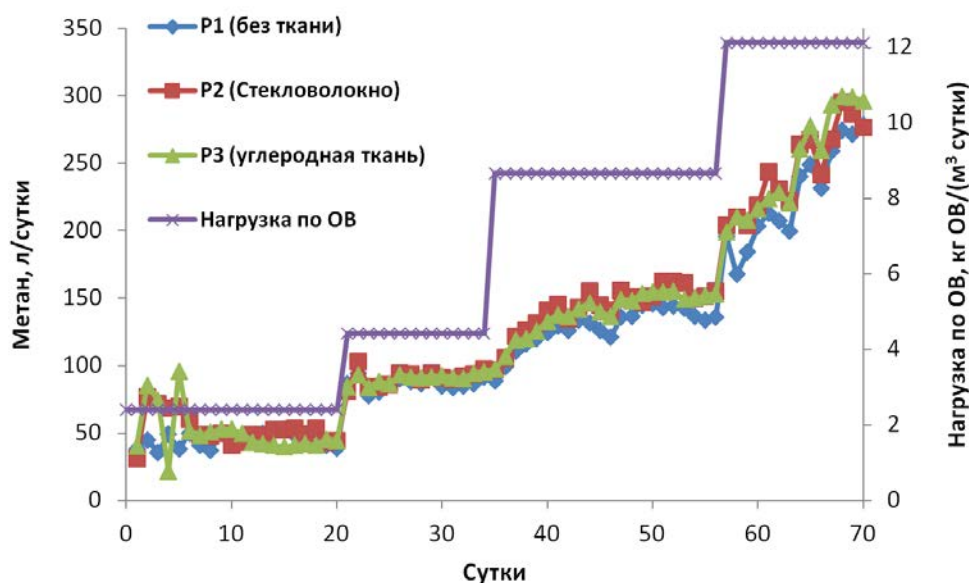


Рисунок 2 – Динамика образования метана при постепенном повышении нагрузки по субстрату (ОВ) с 2.4 до 12.1 кг ОВ/(м³ сутки) в анаэробных биореакторах без ткани, с диэлектрической стеклотканью и электропроводящей углеродной тканью.

При переходе биореакторов на максимальную нагрузку 12.12 кг ОВ/(м³ сутки) степень удаления органического вещества в эфлюенте падала с 65–71 до 53–59 % (табл. 1), однако ожидаемого закисления сбраживаемой массы не наблюдалось. Добиться еще большего повышения нагрузки с помощью увеличения содержания ОФ-ТКО в субстратной смеси не представлялось возможным, т. к. влажность субстратной смеси снижалась до 93 % и менее, что делало невозможным поддержание требуемого гидравлического режима в биореакторе (происходила закупорка трубопроводов). Тем не менее, при максимальной нагрузке начало проявляться положительное влияние присутствия электропроводящего материала на характеристики процесса анаэробного сбраживания. Так, по сравнению с биореактором P2, содержащем диэлектрическую стеклоткань, в биореакторе P1 (с углеродной тканью) наблюдалось увеличение выхода биогаза на 1.5 % и метана на 3.2 %, содержание метана в биогазе на 1.3 %, степени удаления ОВ на 9.9 %, а также снижения концентрации ЛЖК на 11.0 %.

Суммарное влияние электропроводящей ткани и выросшей на ней биопленки на характеристики процесса при максимальной нагрузке можно оценить при сравнении данных, полученных в биореакторах P1 (углеродная ткань) и P3 (без ткани) (табл. 1). По сравнению с P3, в биореакторе P1 наблюдалось увеличение выхода биогаза на 3.7 % и метана на 9.5 %, содержание метана в биогазе на 15.1 %, степени удаления ОВ на 11.5 %, а также снижения концентрации ЛЖК на 33.7 %.

Во второй серии экспериментов в биореакторах в качестве анода и катода была установлена новая (без биопленки) углеродная ткань. К катоду и аноду подключался источник постоянного электрического тока с автоматической подстройкой напряжения. Силу тока варьировали от 100 мА до 500 мА. В данной работе представлены характеристики процесса анаэробного сбраживания при установленных силах тока 100 (P1*), 200 (P2*) и 500 (P3*) мА, при этом напряжение между электродами составляло 2.5, 3.2 и 6.3–7.2 В, соответственно.

Подача электричества на электроды была периодической и осуществлялась в соответствии с режимом работы насоса перемешивания – 10 минут работа, 20 минут пауза. Для оценки влияния электрического тока на процесс анаэробного сбраживания и возможности использования рассматриваемого метода воздействия для повышения устойчивости метаногенного микробного сообщества к закислению сбраживаемой массы, процесс вели при той же максимальной нагрузке 12.12 кг ОВ/(м³ сутки), как и в конце первой серии экспериментов.

В таблице 1 представлены основные характеристики процесса при воздействии электричества на метаногенное микробное сообщество. Видно, что в биореакторах P1-P3* с подключенным к катоду и аноду напряжением от внешнего источника тока, по сравнению с биореактором, в котором присутствовала электропроводящая ткань, но не было подключенного электрического тока (P1 из первой серии экспериментов), показатели процесса анаэробного сбраживания смеси ОСВ и ОФ-ТКО, в целом, улучшались. Так, при силе тока 100, 200 и 500 мА, выход биогаза увеличивался, соответственно, на 14.3 %, 22.4 % и 31.4 %. Увеличение выхода метана наблюдалось при силах тока 200 и 500 мА, соответственно, на 4.2 и 7.5 %. При силе тока 100 мА происходило небольшое снижение (на 2.0 %) выхода метана.

Интересно, что достаточно большое увеличение выхода биогаза сопровождалось снижением содержания в нем метана. Так, по сравнению с реактором P1 (углеродная ткань, первая серия экспериментов при максимальной нагрузке), в реакторах P1* (100 мА), P2* (200 мА) и P3* (500 мА), снижение содержания метана в биогазе составило 15.3, 15.6 и 18.4 %, соответственно. Вполне вероятно, что при подключении электрического тока в сбраживаемой массе начинались процессы электролиза воды, которые могли ингибировать метаногенов, являющихся строгими анаэробами (Chen et al., 2008; Ножевникова и др., 2016). Это предположение подтверждается тем, что в биогазе из биореактора P3*, в котором был максимальный установленный ток (500 мА), обнаруживалось довольно высокое содержание кислорода, достигавшее в некоторые моменты 0.44–0.59 %. Аналогично снижению содержания метана в биогазе, происходило снижение степени разложения органического вещества, на 5.6, 4.9 и 17.5 %, соответственно, при силе тока 100, 200 и 500 мА. В то же время, ингибирования синтрофных бактерий, видимо не происходило, т.к. в сбраживаемой массе не наблюдалось накопления летучих жирных кислот. Также на всём протяжении первой и второй серии экспериментов в биореакторах не наблюдалось накопления молекулярного водорода, содержание которого в биогазе не превышало 0.01–0.03 %. Это свидетельствовало о том, что использование диэлектрических и электропроводящих материалов, а также электрического тока не влияло на стабильность метаногенного сбраживания смеси коммунальных органических отходов.

Таблица 1 – Характеристики процесса метаногенного сбраживания в анаэробных биореакторах при максимальной нагрузке 12,12 кг ОВ/(м³ сутки) в первой и второй серии экспериментов

Показатель	Размерность	Без ткани (P3)	Стеклоткань (диэлектрическая) (P2)	Углеродная (электропроводящая) ткань			
				0 мА (P1)	100 мА (P1*)	200 мА (P2*)	500 мА (P3*)
Выход газа реакторный	л/сутки	–	–	–	410.1±51.6	416.5±23.9	439.2±20.1
Выход газа анодный	л/сутки	–	–	–	46.9±25.2	72.8±5.9	83.3±7.4
Выход газа общий	л/сутки	384.64±48.3	393.3±38.3	399.8±48.5	457.0±65.0	489.2±26.9	525.2±24.6
CH ₄ в реакторном биогазе	%	65.3±1.3	67.7±1.7	68.6±0.9	58.1±6.5	57.9±1.6	56.0±1.9
CH ₄ в биогазе из электродного отсека	%	–	–	–	58.9±3.1	58.8±0.8	56.3±3.1
Выход CH ₄ реакторный	л/сутки	–	–	–	244.5±32.4	244.1±16.8	248.8±14.1
Выход CH ₄ анодный	л/сутки	–	–	–	27.1±16.6	44.7±2.2	49.2±4.6
Выход CH ₄ общий	л/сутки	253.1±31.0	268.4±24.1	277.1±32.4	271.6±38.4	288.8±18.7	297.9±18.3
Удаление ОВ	%	52.9±16.4	53.7±10.9	59.0±19.0	55.7±5.6	56.1±4.1	48.7±6.4
pH	–	6.62±0.11	6.86±0.18	6.87±0.19	6.80±0.15	6.97±0.12	6.96±0.12
Электропроводность	мСм/см	10.2±0.4	10.1±0.4	10.3±0.5	11.1±0.3	10.8±0.4	10.0±0.7
N–NH ₄	мг/л	820±40	824±23	793±20	839±54	725±58	698±44
Этанол	ммоль/л	7.02±5.13	1.37±1.96	2.63±2.22	2.10±2.85	1.89±0.49	1.23±0.74
Ацетат	ммоль/л	13.58±7.67	8.47±4.64	8.93±3.09	5.07±4.66	8.42±0.84	6.72±0.68
Пропионат	ммоль/л	2.35±2.04	3.50±2.78	1.87±1.24	2.01±1.51	1.06±0.04	0.89±0.11
n– и изо–Бутират	ммоль/л	0.50±0.65	0.19±0.43	0.19±0.43	0.20±0.18	0.97±0.42	0.62±0.31
n– и изо–Валерат	ммоль/л	0.09±0.19	0.16±0.36	0.00±0.00	0.03±0.10	0.00±0.00	0.00±0.00
ЛЖКобщ (экв. ацетата)	г/л	0.98±0.44	0.73±0.28	0.65±0.15	0.43±0.26	0.62±0.03	0.49±0.03

Примечание: * – вторая серия экспериментов (с подключением электрического тока к катоду и аноду)

Количество электричества, подаваемое ежесуточно на электроды в биореакторах P1* – P3 можно определить по формуле $P = U \times I \times t$, где P – количество потребленной электроэнергии (Вт×час), U – напряжение (В), I – сила тока (А), t – время подачи электричества на электроды (час).

Исходя из того, что 1 кВт электроэнергии эквивалентен энергии, содержащейся в 0.108 м³ CH₄ (<https://a-invest.com.ua/aktualno/tablintsa-teplotvornosti>), а время подачи электричества в биореакторы составляло 8 часов сутки, количество CH₄, которое соответствует израсходованной электроэнергии в биореакторах с силой тока 100, 200 и 500 мА, составило, соответственно, 0.216, 0.553 и 3.11 л в сутки. При этом, по сравнению с биореактором P1 (из первой серии экспериментов), в котором были установлены катод и анод из углеродной ткани, но без подачи на них напряжения из внешнего источника электроэнергии, прирост выхода метана в биореакторах с силой тока 200 и 500 мА, составил 11.7 и 20.8 л, соответственно. После вычета количества метана, эквивалентного затраченной электроэнергии, чистый суточный прирост выхода метана составил 11.1 и 17.7 л или 4.0 и 6.4 %, соответственно, при силе тока 200 и 500 мА.

Таким образом, в выполненной нами работе показано значительное, но не до конца понятное, положительное влияние прикрепленных микроорганизмов (био пленки), электропроводящего материала и электрического тока на характеристики процесса метаногенного сбраживания коммунальных органических отходов. Полученные результаты представляют практический интерес, т. к. использованные в работе подходы имеют несложное конструктивное исполнение и довольно просты в эксплуатации. Ввиду большой перспективности исследуемого метода, целесообразно продолжение экспериментальных исследований по изучению микробного сообщества в биореакторах с электрофизическим воздействием, подбору оптимального режима подачи электричества на электроды, перемешивания сбраживаемой массы, гидравлического времени удержания и нагрузки по органическому веществу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор RFMEFI60417 x 0190.

ЛИТЕРАТУРА

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review // Bioresource Technol. 2008. V. 99. P. 4044

Cheng S., Xing D., Call D.F., Logan B.E. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 3953–3958.

Logan B.E., Call D., Cheng S., Hamelers H.V.M., Sleutels T.H.J.A., Jeremiasse A.W., Rozendal R.A. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 8630–8640.

Lovley D.R. Syntrophy Goes Electric: Direct Interspecies Electron Transfer // Annu. Rev. Microbiol. 2017. V. 71. P. 643–664

Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов: коллективная монография / общая ред. и составл. А.Н. Ножевниковой, А.Ю. Каллистова, Ю.В. Литти, М.В. Кевбрина; – М.: Университетская книга, 2016. – 320 с., ISBN 978–5–98699–166–5

<https://a-invest.com.ua/aktualno/tablintsa-teplotvornosti>