

УДК 635.2:577.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА ИЗ ОТХОДОВ ПЛОДОКОНСЕРВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Бондарь С.Н., к.т.н., доц., Чабанова О.Б., к.т.н., доц.

Недобийчук Т.В., к.т.н.

Одесская национальная академия пищевых технологий

65039 г. Одесса, ул. Канатная, 112

E-mail: postmaster@onaft.edu.ua

Обговорюється принципова можливість отримання біогазу з відходів плодоконсервної галузі, зокрема, з яблучного жмиху після гідролізу-екстрагування пектинових речовин шляхом метанового бродіння.

Ключові слова: біогаз, відходи, метан, бродіння.

The principle possibility of the reception biogas is discussed from departure fruit-tin to branches, in particular, from apple waste, got after hydrolysis- extraction of the pectin material, by methane of the fermentation.

Key words: biogas, waste, methane, fermentation.

Введение. Утилизация технологических отходов пищевой промышленности имеет свои особенности. Технологические отходы плодов и овощей в сезон их переработки на соответствующих предприятиях накапливаются в огромных количествах. При производстве компотов, джема, варенья, например, из плодов удаляют сердцевину, кожицу. Отходы при этом достигают 30-35% к массе перерабатываемых плодов. При отжиме из яблок сока образуются отходы в виде выжимок, масса которых достигает в среднем 34-35 % от расходуемого сырья. Кроме того, отходы в виде некондиционного сырья накапливаются на стадиях инспекции, очистки, резки и т.д. Имея в своем составе большинство тех же компонентов, что и в исходном сырье, технологические отходы являются, с одной стороны, ценным сырьем для дальнейшей их переработки в пищевые и кормовые добавки и продукты, с другой стороны, в таком сырье активизируется микрофлора и ферменты, которые приводят к их быстрой порче.

Современные темпы развития пищевой отрасли и соответствующего накопления отходов таковы, что при недостатке внедренных технологий их утилизации создается значительная угроза окружающей среде. Это связано, в первую очередь, с быстрым развитием процессов гниения и брожения, продукты которых отравляют атмосферу, почву, водоемы. При резком массовом поступлении таких отходов в сезон переработки плодов и овощей в окружающую среду нарушается баланс микроорганизмов. При этом в отходах хорошую питательную среду находят и патогенные виды микрофлоры.

Одним из направлений утилизации растительных отходов является получение биогаза, которое вновь и вновь привлекает исследователей в связи с мировым энергетическим кризисом. В основе получения биогаза лежит метановое брожение, которое в корне отличается от других видов брожений, что создает определенные трудности при его реализации в крупных масштабах.

Если рассматривать метановое брожение отходов животноводства, то здесь проблема решается довольно просто и в мире сейчас функционируют миллионы установок, позволяющих получать биогаз для использования в быту и даже в промышленных масштабах. Химический же состав растительных отходов плодоконсервной отрасли таков, что большую часть составляют сложные соединения, которые не могут быть источником питания метаногенных бактерий [3]. Однако соли, микроэлементы, продукты гидролитического распада белков, углеводов и дрожжевой автолизат являются отличной питательной средой метаногенов как и других сапрофитов. Важнейшей особенностью метанового брожения является его исключительная длительность и сложность проведения даже при использовании чистых культур

микроорганизмов, вызывающих это явление. В отличие от других видов брожений, используемых в промышленности, метановое брожение протекает в нестерильных условиях при наличии элективных микроорганизмов, составляющих симбиоз [2,3].

Анализ предыдущих исследований. Проблема получения биогаза на основе метанового брожения не нова. В ряде капитальных трудов [1-4] обобщены результаты многолетних исследований в этой области как отечественных ученых, так и зарубежных. Однако в большей степени проблематика промышленной реализации этого уникального природного явления, как показывает анализ библиографических данных, касается переработки отходов животноводства. Отдельные публикации, например [2], рассматривают биохимическую или микробиологическую сторону этого процесса или же аппаратное оформление при промышленной реализации метанового брожения [1]. Классических же научных трудов, имеющих практическое значение для получения биогаза из отходов пищевой промышленности, мало. К числу таких работ следует, прежде всего, отнести опубликованные исследования профессора Никитина, которые обобщены в монографии [3].

Современные публикации, как и работы прошедших лет, касаются в основном жидких отходов пищевой промышленности, таких как меласная барда, молочная сыворотка, дрожжевые осадки пивоварения и виноделия и т.д. Как установлено, в таких средах метановое брожение организуется довольно легко в виду того, что в этом случае имеют дело с низкомолекулярными метаболитами – продуктами жизнедеятельности специфической микрофлоры, например, чистых рас спиртовых, винных и пивных дрожжей. Жидкие отходы пищевой промышленности имеют невысокую концентрацию сухих веществ.

Метаногенные же бактерии в высококонцентрированных средах не развиваются. Кроме того, у подобных отходов кислотность среды и температура таковы, что позволяют их включать в цикл метанового брожения без дополнительных затрат.

Подробнейшие исследования зарубежных и отечественных ученых позволяют сделать вывод о том, что оптимальным рН для развития метанового брожения является значение 5...8 при температурах 30...40 °С. Большинство метаногенных бактерий – облигатные анаэробы. На сегодня идентифицировано более 30 видов бактерий, которые в качестве метаболита вырабатывают метан.

Долгие годы внедрению процесса метанового брожения препятствовала неправильная оценка остроты поиска новых источников энергии. Так, в промышленных условиях выход горючего биогаза составляет только 60...70 % от теоретического. Никому еще не удалось получить абсолютного выхода этого топлива. Но если бы даже при этом выходе можно было использовать только растительные отходы, то в целом в мире это составит до 13 миллиардов тонн условного топлива [5].

Биоконверсия органических соединений при метановом брожении проходит в три стадии. На первой, гидролитической стадии, приблизительно 75 % органических веществ переходит в высшие жирные кислоты, до 20 % - в ацетат, 4 % - в водород. На второй стадии – из высших жирных кислот образуется ацетат и водород, на третьей стадии – метаногены образуют из ацетата, водорода и оксида углерода метан.

Некоторые характеристики биогаза представлены в табл. 1.

Установлено, что длительность цикла метанового брожения растительных отходов сельского хозяйства (солома, ботва картофеля, сахарной и кормовой свеклы, трав) колеблется от 24 до 120 суток [1]. При этом большая часть полученного биогаза образуется в первые 20 суток. В расчете на 1 г сухого органического остатка выход газа получается не более 500...550 см³. Для промышленной реализации метанового брожения используют бродильные емкости (дайджестеры), оснащенные мешалками, шлюзовыми устройствами подачи субстрата и отвода продуктов брожения в виде жидкого удобрения и биогаза, который поступает в газгольдер и далее в хранилище. Негидролизованые растительные отходы подвергаются метановому брожению крайне долго, а часто и не сбразиваются вовсе. При внесении субстрата в бродильную культуральную среду требуется определенное соотношение, которое не соответствует соотношению «субстрат: посевная культура», принятому в микробиологических

производствах. Для проведения метанового брожения необходимо строго следить за уровнем рН и температурой процесса. В противном случае процесс получения биогаза прекращается [3,4].

Таблица 1 – Состав и характеристики биогаза [2]

Характеристика	Компоненты биогаза				Биогазовая смесь (60% CH ₄ + 40% CO ₂)
	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ S	
Объемная доля, %	55...70	27...44	<1	<3	100
Теплота сгорания, МДж/м ³	35,8	-	10,8	22,8	21,5
Плотность относительно воздуха	0,55	2,5	0,7	1,2	0,83
Критическое давление, МПа	4,7	7,5	1,3	8,9	7,5...8,9

Цель работы. Исследование общих закономерностей процесса получения биогаза из одного из массовых технологических отходов плодоконсервной промышленности – яблочных выжимок, которые прошли стадию гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ.

Материал и результаты исследований. В качестве объекта исследований использовались яблочные выжимки различных помолологических сортов, полученные из Уманского консервного завода. Выжимки вначале подвергались щелочной экстракции с целью получения пектина, а затем, после предварительного измельчения, применяли в качестве субстрата для получения биогаза. Химический состав депектинизированных выжимок представлен в табл. 2 (методики определения – [7]).

Таблица 2 – Химический состав яблочных выжимок (%)

Сырье	Сухие вещества	Клетчатка	Прото пектин	Водорастворимый пектин	Гемицеллюлозы
Яблочные выжимки	21	4,5	1,5	1,0	3,6
Яблочные выжимки депектинизированные	7,3	3,2	0,16	0,22	2,24

Как и в случаях других технологических отходов, яблочные выжимки служат ценным источником многих компонентов, в частности пектина, что определяет их использование перед утилизацией с помощью метанового брожения для получения концентратов биологически активных веществ, широко используемых в различных отраслях промышленности и медицины. Щелочной способ экстракции был выбран, исходя из соображений меньших энергозатрат, более простого аппаратурного оформления процесса и особых свойств пектина, получаемого этим способом. Кроме того, депектини-зированные выжимки имеют подходящее рН, которое не требует особой коррекции при использовании субстрата для получения биогаза.

Посевным материалом для осуществления метанового брожения отходов служили экскременты крупного рогатого скота, смешанные с водой в соотношении 1:1 и отфильтрованные. Концентрация сухих водорастворимых соединений в посевном материале составляла 3,4 %.

Предварительными экспериментами было установлено, что для получения приемлемых данных по объему выделенного биогаза и наращиванию биомассы объем бродильного сосуда должен быть около 10 л и более. В качестве бродильного сосуда использовалась стеклянная емкость, помещенная в термостат.

Крышка емкости имела устройство для шлюзовых затворов в тракте подачи субстрата и вывода жидких перебродивших отходов. Сосуд герметизировался и имел отдельный патрубок для вывода биогаза. Через специальный пробоотборник периодически извлекалось содержимое бродильной емкости и измерялась его кислотность рН-метром. Температура за цикл брожения поддерживалась на уровне 30...32⁰С. Исходная кислотность среды во всех случаях находилась в диапазоне рН 7,6...7,8. К концу брожения кислотность составляла рН 6,0...6,2.

Было выполнено четыре опыта для выяснения количества посевного материала, необходимого для эффективного брожения. Количество выделенного биогаза измерялось объемным методом по вытеснению столба воды.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Основные характеристики бродильной смеси яблочных выжимок при получении биогаза

Количество посевного материала, %	Время брожения, сутки	Концентрация водорастворимых сухих веществ, %		Количество сброженных сухих веществ, %	Выделение биогаза, см ³ /г сухих веществ
		до брожения	после брожения		
20	57	6,70	2,80	58	980
40	44	6,20	2,96	52	890
60	21	5,80	3,20	45	785
80	15	5,60	3,80	32	620

Анализ представленных данных позволяет заключить, что наиболее эффективным с точки зрения объема выделенного биогаза, является вариант брожения с 20%-ным внесением посевного материала. Однако длительность процесса в этом случае не позволяет эффективно реализовать его на практике. С увеличением количества посевного материала время метанового брожения сокращается, как и сокращается период адаптации микрофлоры к среде субстрата. Например, явные признаки брожения в случае 20%-ного внесения посевного материала наблюдались только на 15 сутки, тогда как при 80%-ном внесении выделение биогаза наступало стабильно уже через 3 суток.

Ни в одном из поставленных экспериментов полной биодegradации водорастворимых сухих веществ не наблюдалось.

Максимум сброженных сухих веществ составлял только 58% от их исходного количества при 20%-тах посевного материала. В этом же случае наблюдалось максимальное выделение биогаза.

Общая картина биотрансформации сухих веществ практически полностью подтверждает выводы профессора Никитина, что в метановом брожении в отличие от других случаев брожения следует стремиться к как можно большему объему посевного материала, иначе реализовать его на практике для получения биогаза из технологических отходов пищевой промышленности с надлежащим эффектом невозможно. На практике будет предпочтительнее мезофильный режим метанового брожения перед термофильным.

Несмотря на то, что при гидролитическом расщеплении биополимеров яблочных выжимок методом щелочной обработки, принятой по режиму, характерному для производства пектина, количество водорастворимых сухих веществ (соответствующих фракций углеводов) возрастает, в исследуемом варианте не наблюдалось значительной биотрансформации клетчатки, пектина и гемицеллюлоз в биогаз.

После завершения метанового брожения признаков развития посторонней микрофлоры не наблюдалось. Это подтверждает тезис про адаптацию элективных культур микроорганизмов в условиях метаногенеза и вымыванию из субстрата (или отмиранию) неадаптированной микрофлоры с продуктами брожения в виде жидкости с твердыми включениями.

Стабильное выделение биогаза наблюдалось только при регулярном удалении биогаза из бродильного сосуда не реже 4-х раз в сутки. При несоблюдении этого условия интенсивность выделения биогаза снижалась или даже снижалась до нуля.

Выводы. 1. Из отходов плодоконсервной промышленности в виде выжимок и других несъедобных частей сырья можно получать биогаз путем метанового брожения.

2. Для эффективного получения биогаза количество посевного материала должно быть как можно большим.

3. Реализовать метановое брожение отходов плодоконсервной промышленности эффективно можно только при условии гидролиза биополимеров сырья.

4. Щелочной гидролиз яблочных выжимок с целью получения пектина для использования их в качестве субстрата при метановом брожении предпочтительнее кислотного.

5. Из депектинизированных выжимок в промышленных условиях биогаз эффективно можно получать только при непрерывной организации метанового брожения. При этом без специальных приемов наращивания концентрации биомассы интенсифицировать процесс невозможно, а биодеградация сухих веществ субстрата составит около 50%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баадер В., Доне Е., Биогаз: теория и практика/ Пер. с нем. М.И.Серебряного. – М.: Колос, 1982. – 148 с.
2. Бекер М.Е., Лиепиньш Г.К., Райпулис Е.П. Биотехнология. – М.: Агропромиздат, 1990. – 334 с.
3. Никитин Г.А. Метановое брожение в биотехнологии. – К.: Вища школа, 1990. – 207 с.
4. Anaerobic digestion of some fruit processing wastes for biogas production /Tan Benilda V. //Alternative Energy Sources VIII. Proc. Secc. Non-Sol/ Energy Sth Miami Int. Conf., Miami Beach. Fla. 14-16 Dec. 1997. - Vol. 1.- New York, 1999. – С. 855-863.
5. Сассон А., Биотехнология: свершения и надежды: Пер. с англ. /Под ред. В.Г.Дебабова. – М.: Мир, 1987. – 411 с.
6. Scholz V., Ellerbrock V. – Biomass and Bioenergy. - 2002. - V. 23. Issue 2. - P. 81-82.
7. Методы биохимического исследования растений /А.И. Ермаков, В.В. Арасимович, Н.П. Ярош и др.: Под ред. А.И. Ермакова. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 430 с.