

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201691977 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.01.30

(51) Int. Cl. C12P 5/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2015.03.31

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

(31) 61/973,577

(32) 2014.04.01

(33) US

(86) PCT/IB2015/052379

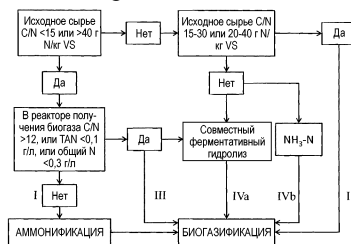
(87) WO 2015/151036 2015.10.08

(71) Заявитель:
ДУКТОР ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:
Кетола Ари, Коскенниemi Кертту,
Лахтинен Минна, Нуммела Яркко,
Виротайнен Нина, Виркайярви
Илькка (FI)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу двухфазного анаэробного дигерирования, при котором мониторинг и регулирование статуса азота (молярного отношения углерода к азоту, т.е. молярного отношения C/N, или содержания общего или аммиачного азота) позволяет поддерживать оптимальные условия в течение процесса. Способ улучшает использование разнообразных исходных материалов или облегчает монодигерирование исходного сырья одного вида. В частности, способ позволяет использовать обогащенные азотом исходные материалы. Сообщество гидролизующих и ацидогенных микроорганизмов в используемом в первой фазе автоклаве осуществляет аммонификацию, т.е. высвобождение органического азота в виде аммиака. Азот и фосфор удаляют и извлекают из продукта ферментативного гидролиза, который затем подвергают биогазификации во второй фазе процесса. Отходы воды после биогазификации могут быть рециклированы в процесс.



A1

201691977

201691977

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к комплексному способу, разработанному с целью оптимизации получения биогаза путем двухфазного биологического процесса преобразования исходного сырья, в частности, биомассы или органических отходов, в биогаз в присутствии природных бактерий (AD). Комплексный способ по настоящему изобретению относится, в частности, к определению статуса азота (молярного отношения углерода к азоту, т.е. молярного отношения C/N, или содержания общего или аммиачного азота) в исходном сырье и на различных этапах осуществления данного способа. Более конкретно, в настоящем изобретении предлагается использовать регулирование статуса азота для оптимизации процесса AD и для введения в процесс разнообразных исходных материалов. В способе по настоящему изобретению используются аммонифицирующие бактерии для минерализации азота в течение первой фазы процесса AD, а также проводится стадия удаления и извлечения азота и фосфата перед началом второй фазы процесса AD получения биогаза. Кроме того, способ по настоящему изобретению облегчает рециклирование отходов воды, образующихся в процессе биогазификации.

Уровень техники изобретения

Анаэробный биологический процесс преобразования биомассы в биогаз в присутствии природных бактерий протекает в четыре стадии: (1) гидролиз, (2) ацидогенез, (3) ацетогенез и (4) метаногенез. В процессе гидролиза полимерные органические молекулы распадаются на химические вещества меньшего размера, такие как олигомеры, димеры и мономеры. В зависимости от исходных материалов указанные химические вещества меньшего размера могут представлять собой сахара, аминокислоты или жирные кислоты. Ацидогенез затем преобразует указанные молекулы в карбоновые кислоты, кетоны и спирты с короткой цепью, водород и диоксид углерода. В процессе ацетогенеза карбоновые кислоты и спирты с короткой цепью преобразуются в уксусную кислоту, водород и диоксид углерода, которые затем преобразуются в метан

в процессе метаногенеза. Различные стадии анаэробного преобразования биомассы в биогаз в присутствии природных бактерий осуществляются отдельными группами микробов. Вместе указанные группы образуют микробный консорциум, способный синергетически преобразовать биомассу в биогаз. Консорциум включает (а) гидролитические бактерии и ацидогены, (b) ацетогены и (с) метаногены. Биогаз, полученный в результате анаэробного биологического процесса преобразования биомассы в биогаз, представляет собой смесь метана (50-75%) и диоксида углерода (25-50%), а также небольших количеств других компонентов, таких как сероводород, азот, водород, влага, кислород, аммиак и силоксаны.

Значительная часть азота в органическом веществе находится в аминокислотах, которые составляют белковую фракцию исходного органического сырья или биомассы. При анаэробном биологическом процессе преобразования биомассы в биогаз протеолитические бактерии и ферментирующие белок бактерии являются в основном представителями рода *Clostridium* (Ramsay & Pullammanappallil, 2001). Ранее сообщалось в опубликованной находящейся в совместном владении патентной заявке US2014/0271438 A1 и находящемся в совместном владении патенте США № 8691551, что смешанная популяция бактерий S1 (депонированная в соответствии с условиями Будапештского договора как CBS с инвентарным № 136063) высокоактивна при разложении азотсодержащих соединений в различных органических веществах за счет анаэробного гидролиза и ацидогенеза. Одновременно микробная активность высвобождает органический азот в виде неорганического аммиака/аммония в процессе, который называют аммонификацией, или минерализацией азота.

Другими источниками азота в органических веществах, обычно используемых в качестве исходного сырья, являются мочевины, мочевая кислота и аммиак, которые присутствуют, например, в моче животных и навозе. Кроме того, такие вещества, как осадки сточных вод, могут содержать большое количество азота в таких соединениях, как нуклеиновые кислоты. Растительная биомасса и силос, среди других форм азота, может быть богата нитратами.

Исходные материалы, как правило, используемые в способе по настоящему изобретению, включают, однако этим не ограничиваясь, побочные продукты животного происхождения, побочные продукты жизнедеятельности рыб, отходы мясопереработки, органические фракции твердых бытовых отходов, сельскохозяйственные культуры, выращиваемые с целью дальнейшего использования в качестве энергетического сырья, пищевые отходы, осадки сточных вод, побочные продукты пищевой промышленности и побочные продукты культивирования сельскохозяйственных культур.

"Сырье" или "исходный материал" в данном описании обозначает сырьевой материал, поступающий на перерабатывающую установку. Производство биогаза из обогащенного азотом сырья, например, из органических соединений, сопровождается выделением азота белкового происхождения в виде аммиака. Высокие концентрации аммиака ингибируют активность бактерий, участвующих в анаэробном процессе преобразования биомассы в биогаз, а это, в свою очередь, ведет к накоплению карбоновых кислот с короткой цепью, т.е. летучих жирных кислот (VFA). Недавно проведенное исследование показало, что подобные высокие концентрации аммиака снижают экспрессию метил-коэнзим М редуктазы, фермента, катализирующего терминальную метанобразующую реакцию метаногенеза (Zhang et al. 2014). Указанное приводит к снижению использования уксусной кислоты ацетокластическими метан-продуцирующими бактериями и последующему снижению рН, вызванному накоплением VFA. Подобное изменение условий может, в свою очередь, привести к прекращению гидролиза белков, ацидогенеза и аммонификации, как показано в культуре с использованием *Clostridium sporogenes* MD1, где приток анионных VFA вызывал отток внутриклеточного глутамата, универсального носителя аминокрупп в реакциях дезаминирования и переаминирования в процессе метаболизма аминокислот (Flythe & Russell 2006). Кроме того, ингибирование конечного продукта, вызванное высоким уровнем аммиака, как полагают, замедляет процессы обмена веществ, которые продуцируют аммиак. Таким образом, избыток аммиака влияет на анаэробный процесс преобразования биомассы в биогаз на многих уровнях, снижая как эффективность получения

самого аммиака, так и эффективность получения биогаза.

Контролирование молярного отношения углерода к азоту (C/N) в исходном сырье может снизить количество аммиака в процессе AD. Молярное отношение C/N обозначает количество присутствующих атомов углерода на каждый атом азота. Отношение C/N также можно рассчитать и выразить в виде отношение массы углерода и азота. Молярное отношение C/N можно получить из массового отношения C/N путем умножения на 1,17, т.е. молярное отношение C/N на 17% выше, чем массовое отношение C/N. Расчет основан на различиях в атомной массе атомов углерода и азота. Альтернативные способы представления углерода или азота для вычисления отношения C/N включают химическое потребление кислорода (COD) или общий органический углерод (TOC), для представления количества углерода, и общий азот по Кьельдалю (TKN) или общий азот (означает общий элементарный азот или сумму нитрата NO_3^- , нитрита NO_2^- , органического азота и аммиачного азота, в зависимости от способа определения), для представления количества азота.

При производстве биогаза высокое отношение C/N, т.е. недостаток азота, приводит к неэффективной утилизации углерода вследствие пониженного количества микробной биомассы, в то время как низкое отношение C/N, т.е. избыток азота, может вызвать ингибирование метаногенеза аммиаком. Оптимальное соотношение C/N можно получить путем совместного ферментативного гидролиза обогащенного азотом и бедного азотом исходного сырья. Тем не менее, например, при биогазификации обогащенных азотом побочных продуктов переработки мяса животных, увеличение COD за счет совместного ферментативного гидролиза обогащенного углеродом сырья не приводит к увеличению продуцирования метана из обогащенного азотом сырья (Resch et al. 2011). Двухфазный AD для обогащенных азотом исходных материалов вместе с сопутствующим извлечением азота путем его отгонки был предложен для снижения концентрации аммиака при осуществлении биогазификации (патент США № 6716351 В2). Однако способ патента США № 6716351 ограничивает сферу его применения обогащенными азотом исходными веществами.

Ранее в патентной литературе описан двухфазный AD с

раздельными фазами ацидогенеза и метаногенеза. Например, патент США № 4022665 описывает двухфазную систему, где в качестве опции представлено рециклирование отходов воды процесса биогазификации обратно в первую фазу, гидролиз/ацидогенез. Патентные документы US 7309435 B2, EP 1181252 B1 и EP 2220004 B1 описывают двухфазные системы, в которых для повышения эффективности процесса используется контроль окислительно-восстановительного потенциала, концентрации VFA или pH, соответственно. Патентный документ US 8642304 B2 раскрывает двухфазную систему, где контроль концентрации VFA между двумя реакторами метаногенеза улучшает ферментативный гидролиз. Ни один из указанных документов не идентифицирует и не описывает микробное сообщество для проведения гидролиза и ацидогенеза, не описывает извлечение питательных веществ, не обращает внимание на состав исходного сырья или возможность совместного или индивидуального ферментативного гидролиза или на использование контроля статуса азота в качестве способа повышения производства биогаза.

При проведении AD также использовались методы удаления аммиака, отличные от отгонки. В заявке на патент EP 2039775 A2 раскрывается двухфазная система, где аммиачная ферментация, которую осуществляют одним бактериальным штаммом или смесью бактериальных штаммов, связана с удалением аммиака в виде газообразного аммиака путем перемешивания ферментированного вещества. Аммиак либо удаляют в атмосферу или извлекают как таковой для получения водорода, но не извлекают в форме, пригодной для использования в удобрениях. Кроме того, в используемых условиях, умеренно щелочная среда с pH 8-8,5 и температура 55-65°C не способствуют улетучиванию аммиака. В патентной заявке EP 2614890 A1 описан однофазный способ, где удаление аммиака основано на ионном обмене. Метод требует использования химических реагентов для регенерации ионообменной смолы и тщательного удаления твердых веществ из подвергнутого ферментации органического осадка перед нанесением на смолу.

В патентной заявке WO 2013038216 A1 раскрывается однофазный способ, где определенное микробное сообщество используют при

проведении AD для субстратов с высоким содержанием белка. Однако указанное сообщество сильно отличается от S1 и включает вплоть до 50% бактерий отряда *Pseudomonales*, а также метаногенные археобактерии, которые отсутствуют в S1.

В патентной заявке EP 2578558 A1 раскрывается извлечение азота из AD за счет отгонки, которую осуществляют путем рециклирования биогаза. В результате получают удобрение в виде неорганической соли аммония и смешанное органическое удобрение. При отгонке не используются повышенные значения pH, которые могут вызвать неэффективную десорбцию аммиака и привести к аммиачному ингибированию при проведении AD.

В патенте США № 8613894 B2 описываются способы и системы для извлечения питательных веществ из потока продуктов, извлекаемых из установки для анаэробного гидролиза с использованием различных нагревательных систем и систем аэрации. В данном способе растворенные газы, такие как диоксид углерода, метан и аммиак, удаляются после проведения AD с помощью повышенной температуры и аэрации в течение 12-36 час. Описанный процесс отнимает много времени и лишь в некоторой степени удаляет аммиак.

В патенте EP 0970922 B1 описан способ удаления ингибирующих веществ, таких как аммиак, из реактора получения биогаза с помощью мембранного разделения жидких и твердых компонентов. Недостатком этого способа является то, что VFA также вымываются из реактора наряду с аммиаком, снижая выход биогаза.

В патенте EP 1320388 B1 описан способ извлечения питательных веществ в однофазном или двухфазном AD путем разделения твердых и жидких веществ и отгонки аммиака. В данном способе также рециклируют отходы воды. В указанном способе не охарактеризовано микробное сообщество, которое осуществляет преобразование органического азота в неорганический азот, и не используется отношение C/N для контроля статуса азота, с целью обеспечения оптимальных условий для проведения AD.

Сущность изобретения

В данной области техники давно ощущается потребность в способе, который обеспечивает комплексное решение вышеуказанных

проблем. В широком смысле, способ по настоящему изобретению может быть осуществлен путем ферментации сырья либо в первом реакторе (для аммонификации) и во втором реакторе (для производства биогаза), либо только во втором реакторе, в зависимости от того, находится ли содержание азота в исходном сырье и в содержимом реактора в пределах оптимального диапазона. Способ по настоящему изобретению обеспечивает гибкость на уровне исходного сырья, так что один или несколько видов исходного сырья могут быть обработаны без длительного периода приспособления к температуре.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ оптимизации получения биогаза из одного или более исходных материалов, при этом указанное получение биогаза, проводится, по меньшей мере, во втором реакторе, и указанный способ включает:

(a) определение содержания общего элементарного азота (N) в летучих твердых веществах (VS) или молярного отношения углерода к азоту (C/N) в одном или более исходных материалах, и

(b) определение содержания общего элементарного азота или содержания общего аммиачного азота, или молярного отношения C/N в содержимом второго реактора,

где исходный материал обогащен азотом, когда молярное отношение C/N в исходном материале меньше 15, или когда содержание общего элементарного азота в VS в исходном материале превышает 40 г N на килограмм VS,

где исходный материал обогащен углеродом, когда молярное отношение C/N в исходном материале более 15, или когда содержание общего элементарного азота в летучих твердых веществах в исходном материале составляет менее 40 г N на килограмм VS,

где статус азота во втором реакторе является оптимальным, когда молярное отношение C/N в содержимом реактора составляет от 5,0 до 12, или когда количество общего аммиачного азота в содержимом реактора составляет от 0,1 до 2,5 г на литр, или когда количество общего элементарного азота в содержимом реактора составляет от 0,3 до 2,8 г на литр,

(c) в том случае, когда определение статуса азота на стадии (a) или на стадии (b) указывает на то, что исходный материал обогащен азотом или что второй реактор имеет меньше, чем оптимальное, молярное отношение C/N или выше, чем оптимальное, содержание общего аммиачного или элементарного азота, обработку обогащенного азотом исходного материала в первом реакторе, по меньшей мере, одним видом аммонифицирующих бактерий для получения аммиачного дигестата,

где аммиачный дигестат представляет собой дигестат, образовавшийся в первом реакторе, в котором исходное сырье аммонифицируют до тех пор, пока, предпочтительно, более чем 50% общего элементарного азота в исходном сырье не превратится в аммиак,

(d) доставку аммиачного дигестата из первого реактора в систему удаления азота,

(e) обработку аммиачного дигестата в системе удаления азота с получением дигестата со сниженным содержанием аммиака,

где дигестат со сниженным содержанием аммиака представляет собой аммиачный дигестат, который был пропущен через систему удаления азота таким образом, чтобы было удалено, по меньшей мере, 80% аммиачного азота,

(f) доставку дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы удаления азота во второй реактор;

(g) когда определение статуса азота на стадии (a) указывает на то, что исходное сырье обогащено углеродом, доставку обогащенного углеродом сырья непосредственно во второй реактор;

(h) когда определение статуса азота на стадии (b) указывает на то, что второй реактор имеет выше, чем оптимальное, молярное отношение C/N или ниже, чем оптимальное, содержание общего аммиачного или элементарного азота, доставку обогащенного азотом исходного сырья непосредственно во второй реактор;

при этом процесс дополнительно включает,

(i) получение биогаза из доставленного сырья с использованием во втором реакторе, по меньшей мере, одного вида метаногенных микроорганизмов, и

(j) определение статуса азота в дигестате со сниженным

содержанием аммиака после удаления азота и контроль эффективности системы удаления азота и потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор.

По меньшей мере, одним видом аммонифицирующих бактерий, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, является смешанная популяция микроорганизмов или микробное сообщество. По меньшей мере, один вид метанопродуцирующих бактерий, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, представляет собой микробное сообщество. В соответствии с некоторыми аспектами способа по настоящему изобретению, смешанной популяцией аммонифицирующих бактерий является S1, смешанная бактериальная популяция, которая депонирована в CBS под учетным номером 136063.

Кроме того, когда молярное отношение C/N в содержимом второго реактора находится выше оптимального диапазона, или содержание общего элементарного или аммиачного азота в содержимом второго реактора находится ниже оптимального диапазона, азот доставляют во второй реактор посредством осуществления одной или более из следующих стадий:

(i) добавление аммиачного азота во второй реактор,
(ii) совместное дигерирование обогащенных азотом и обогащенных углеродом исходных соединений во втором реакторе,
(iii) доставка обогащенного азотом исходного сырья непосредственно во второй реактор без проведения аммонификации или удаления азота,

(iv) повышение концентрации общего содержания аммиачного азота или общего содержания элементарного азота в дигестате со сниженным содержанием аммиака путем контроля эффективности системы удаления азота и регулирования потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор.

Способ по настоящему изобретению необязательно также включает стадию снижения содержания твердых веществ в дигестате со сниженным содержанием аммиака перед введением его в процесс удаления азота. Твердые вещества, удаленные из дигестата со сниженным содержанием аммиака, необязательно непосредственно направляют во второй реактор, или в процесс извлечения фосфора

до подачи твердых веществ во второй реактор.

Способ по настоящему изобретению необязательно также включает выделение дигестата из второго реактора в виде твердой фракции с повышенным содержанием твердых веществ и в виде жидкой фракции с пониженным содержанием твердых веществ; и рециклирование жидкой фракции в первый или второй реактор.

Способ по настоящему изобретению осуществляют в первом и втором или только во втором реакторе в интервале температур, пригодном для выбранного субстрата и бактерий. Так, температура в первом реакторе и/или во втором реакторе находится в мезофильном диапазоне, между 30°C и 40°C или находится в термофильном диапазоне, между 45°C и 60°C.

Предпочтительно, когда удаление аммиачного азота из процесса проводят в первом реакторе, извлеченный аммиак имеет вид водного раствора аммиака и/или соли аммония.

Предпочтительно, когда извлечение фосфора проводится в рамках способа по настоящему изобретению, фосфор извлекается либо в виде раствора фосфата или в виде осадка соли. Раствор фосфата необязательно используют в качестве поглотителя при удалении азота.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения аммонификацию осуществляют в первом реакторе следующим образом: во-первых, обогащенное азотом сырье, содержащее менее 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных к ферментации пищевых волокон на кг VS подают в первый реактор для предварительной аммонификации,

во-вторых, обогащенное азотом исходное сырье, т.е. обогащенное азотом исходное сырье, содержащее более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных к ферментации пищевых волокон на кг VS, подают в первый реактор для непрерывной аммонификации подвергнутого предварительной аммонификации сырья.

Газ, полученный в первом реакторе, необязательно, направляют во второй реактор для повышения выхода биогаза.

Во втором варианте осуществления настоящего изобретения

предлагается система для оптимизации получения биогаза из исходного сырья, при этом система включает:

первый реактор для обработки сырья для осуществления аммонификации для получения аммиачного дигестата,

систему для удаления азота для получения дигестата со сниженным содержанием аммиака из аммиачного дигестата,

второй реактор для получения биогаза из дигестата со сниженным содержанием аммиака,

средства для раздельной доставки различных видов сырья в первый реактор,

средства для доставки аммиачного дигестата, из первого реактора в систему для удаления азота,

средства для подачи дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы для удаления азота во второй реактор,

средства для подачи сырья или аммиачного азота непосредственно во второй реактор.

В системе по настоящему изобретению статус азота в способе контролируется с помощью:

первой измеряющей системы, определяющей содержание общего элементарного азота в летучих твердых веществах или молярное отношение углерода к азоту в исходном сырье,

второй измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота,

третьей измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в содержимом второго реактора,

средств для управления распределением обогащенного азотом сырья, обогащенного углеродом сырья или обогащенного азотом исходного сырья, содержащего более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг летучих твердых веществ в первый или второй реактор, с целью поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

средств для регулирования эффективности системы удаления азота и потока подвергнутого аммонификации дигестата во второй реактор, на основе данных измерений, полученных от второй и третьей измерительной системы, с целью поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

где исходное сырье обогащено азотом, когда молярное отношение C/N в исходном сырье меньше 15, или когда общее содержание элементарного азота в VS в исходном сырье превышает 40 г N на килограмм VS,

где исходный материал обогащен углеродом, когда молярное отношение C/N в исходном сырье более 15, или когда общее содержание элементарного азота в летучих твердых веществах исходного материала меньше 40 г N на килограмм VS,

где статус азота в содержимом второго реактора является оптимальным, когда молярное отношение C/N находится в диапазоне от 5,0 до 12, или количество общего аммиачного азота находится в диапазоне от 0,1 до 2,5 г на литр, или количество общего элементарного азота находится в диапазоне от 0,3 до 2,8 г на литр.

Система для удаления азота включает, например, устройство для отгонки воздухом аммиака или аммония, полученного в процессе аммонификации. Предполагается, что средства для доставки исходного сырья в первый реактор, средства для доставки дигестата, содержащего аммиак, из первого реактора в систему для удаления азота, средства для доставки дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы для удаления азота во второй реактор, и средства для доставки исходного сырья или аммиачного азота непосредственно во второй реактор включают подходящие насосы, трубопроводы, трубы, желоба для транспортировки жидкостей и контейнеры и/или транспортеры для перемещения твердых или полутвердых веществ.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 показана схема, описывающая поток исходного сырья в установке, которая обеспечивает функционирование системы по

настоящему изобретению.

На Фиг. 2 представлен график, показывающий результаты использования модели для вычисления концентрации аммиака/аммония в реакторе биогазификации, когда применяются различные стратегии удаления азота.

На Фиг. 3 представлена принципиальная схема способа и системы по настоящему изобретению.

На Фиг. 4 представлена блок-схема, иллюстрирующая работу компьютерной модели из примера 2.

Подробное описание

Таким образом, в настоящем изобретении предлагается улучшенный двухфазный способ для оптимизации производства биогаза из исходного сырья, т.е. органических исходных материалов.

В данном описании представлена двухфазная система для анаэробного биологического процесса преобразования органических веществ в биогаз в присутствии природных бактерий. Первая фаза включает стадии гидролиза и ацидогенеза анаэробного процесса преобразования органических веществ в биогаз, которые осуществляются в первом сосуде, содержащем сообщество аммонифицирующих бактерий. Во время этой фазы большая часть органического азота, содержащегося в исходном сырье, высвобождается в виде аммиака. За стадией удаления азота следует стадия аммонификации. Может быть применен любой известный способ удаления азота. После удаления азота полученное вещество используют в качестве сырья для получения биогаза во второй фазе анаэробного биологического процесса преобразования органических веществ в биогаз в присутствии природных бактерий. Для того чтобы сохранить метанопроцентный потенциал исходного сырья, важно, чтобы как можно меньше углерода терялось во время первой фазы. Поэтому фаза аммонификации осуществляют анаэробно с тем, чтобы минимизировать потери углерода в атмосферу в виде диоксида углерода. Кроме того, способ удаления азота не должен потреблять VFA или приводить к улетучиванию VFA, которые образуются в процессе аммонификации. После удаления азота величина pH должна быть близкой к нейтральной, а концентрация аммиака должна быть

достаточно низкой, чтобы облегчалось создание оптимальных условий для биогазификации. Поток сырья в системе направляется под наблюдением и контролированием статуса азота при проведении различных этапов способа.

Данная система предлагает несколько возможностей для повышения производительности и рентабельности AD процесса: (1) более широкий диапазон исходного сырья; (2) более эффективное и стабильное производство метана благодаря постоянному отношению C/N и общей концентрации элементарного или аммиачного азота; (3) отсутствие длительного периода акклиматизации, который требуется для различных веществ, используемых в качестве исходного сырья; (4) снижение затрат на очистку сточных вод за счет рециклирования используемой в процессах воды; (5) производство компонентов удобрений или продуктов, которые можно продать.

Для того чтобы более ясно понять настоящее изобретения, дано определение следующих терминов. Перечисленные ниже термины, если не указано иное, используют и понимают, как указано. Определение других терминов может быть приведено в тексте описания.

Следует понимать, что все представленные в единственном числе термины охватывают также множественное число, формы настоящего времени и формы прошедшего времени для термина, если не указано иное.

Термин "азотсодержащий" представляет собой прилагательное, обозначающее содержащий химический элемент азот.

Термин "углеродсодержащий" представляет собой прилагательное, обозначающее содержащий химический элемент углерод.

Термины "сырье" и "биомасса" в данном описании относятся, например, к органическим веществам, включающим различные пропорции азотсодержащих соединений, в частности, белков, нуклеиновых кислот, мочевины и мочевой кислоты, и/или не содержащих азот углеродсодержащих соединений, таких как, например, жиры, целлюлозы, крахмалы, сахара и липиды. Сырье для способа по настоящему изобретению включает в себя, например, образующиеся в промышленности отходы, такие как побочные

продукты животного происхождения, побочные продукты жизнедеятельности рыб, отходы мясопереработки, органические фракции твердых бытовых отходов, сельскохозяйственные культуры, выращиваемые с целью дальнейшего использования в качестве энергетического сырья, пищевые отходы, осадки сточных вод, отходы пищевой промышленности, побочные продукты культивирования сельскохозяйственных культур и т.п.

Термин "общее содержание твердых веществ" (TS) используется в данном описании в качестве меры содержания твердых продуктов в веществах. Он включает в себя как растворимые, так и нерастворимые твердые вещества (за исключением легко летучих соединений, таких как спирты, которые могут испариться в процессе сушки). TS представляет собой ту часть, которая остается после сушки образца вещества при 103–105°C в течение 20–22 час или до постоянного веса.

Термин "летучие твердые вещества" (VS) в данном описании относится к определению содержания органических веществ в сырье. Определение VS выполняют для образца вещества после определения TS, так что образец высушен перед сжиганием. VS представляет собой ту часть, которая улетучивается (т.е. обозначает потерю веса) при обжиге при 550°C в течение 1–2 час или прокаливании до постоянного веса.

Термины "брожение" или "ферментирование" относятся к анаэробному микробному метаболическому процессу, в котором органические молекулы служат в качестве как доноров, так и акцепторов электронов. Он отличается от дыхания, где электроны, полученные из питательных молекул, достаются кислороду (аэробное дыхание) или другим неорганическим молекулам/ионам, таким как нитрат, сульфат, диоксид углерода или железо(III). В процессе ферментации молекулы питательных веществ уменьшаются до размера небольших органических молекул, таких как летучие жирные кислоты и спирты.

Термины "реактор", "биореактор" или "реактор для ферментативного гидролиза" в данном описании используются для определения сосуда, который применяют для анаэробного

сбраживания, ферментации, биогазификации, гидролиза, ацидогенеза или аммонификации в соответствии с настоящим изобретением, и указанные термины используются в настоящем описании взаимозаменяемо, если не указано иное.

Термины "биогазификация" или "получение биогаза" используются в данном описании для определения анаэробного биологического процесса преобразования органических отходов в биогаз в присутствии природных бактерий, который главным образом приводит к образованию смеси метана, диоксида углерода и других второстепенных компонентов (биогаз) в качестве полезного конечного продукта. Четыре стадии анаэробного биологического процесса преобразования органических отходов в биогаз в присутствии природных бактерий, а именно гидролиз, ацидогенез, ацетогенез и метаногенез, приводят к разрушению макромолекул, содержащихся в органическом веществе, с образованием мономеров и далее небольших растворимых органических или неорганических соединений и газообразных компонентов биогаза.

Термин "отходы воды" в данном описании определяет жидкую фазу дигестата из реактора биогазификации. Жидкость отделяется от твердой фазы с использованием таких методов, как флотация, флокуляция, осаждение, фильтрование и просеивание и таких устройств, как декантерная центрифуга, шнековый пресс, вальцовый пресс или ленточный пресс.

Термин "вода для разбавления" в данном описании определяет воду, которую подают в реактор или в реактор для ферментативного гидролиза саму по себе или вместе с отходами воды, с целью разбавления содержимого реактора или реактора для ферментативного гидролиза для достижения желаемого значения таких величин как TS, VS или TAN.

Термин "аммонификация" в данном описании определяет микробный метаболический процесс, в течение которого азот, содержащийся в органических молекулах, преобразуется в форму неорганических соединений азота, аммония/аммиака. В способе по настоящему изобретению аммонификация происходит одновременно с гидролизом и ацидогенезом в первом реакторе системы в присутствии аммонифицирующих бактерий, как отдельных видов или

штаммов бактерий, так и смешанной популяции микроорганизмов или сообщества бактерий.

Термин "аммонифицирующие виды бактерий" определяется в данном описании как вид или штамм микроорганизмов, используемых для получения аммиака или аммония в процессе ферментации. Гидролитические и ацидогенные сообщества включают такие роды бактерий, как *Bacteriocides*, *Clostridia*, *Bifidobacteria*, *Streptococci* и *Enterobacteriaceae*, некоторые из которых также присутствует в смешанной популяции аммонифицирующих бактерий S1, депонированной в CBS с регистрационным № 136063. Кроме того, стадии гидролиза, ацидогенеза и аммонификации могут осуществлять единичные бактериальные штаммы, такие как гипераммиакопродуцирующие бактерии *Peptostreptococcus anaerobius* C, *Clostridium sticklandii* SR и *Clostridium aminophilum* F^T, но обычно они не могут достичь активности консорциума бактерий. Аммонифицирующее сообщество может образоваться из бактерий, содержащихся в самом исходном сырье, но, как показано, например, в патентной публикации US20140271438, добавление инокулята бактериального сообщества, специализирующегося на разложении и аммонификации азотсодержащих биомолекул, обычно улучшает и стабилизирует эффективность процесса.

Смешанная бактериальная популяция S1 из US20140271438 охарактеризована путем 16S пиросеквенирования и анализа данных и включает 98,7% бактерий, принадлежащих к отряду Clostridiales (таблица 1). *Sporanaerobacter acetigenes* составляют 75,9% от общей смешанной бактериальной популяции. Другими распространенными родами отряда Clostridiales, присутствующими в S1, являются *Clostridium* (15,5% от общей популяции), *Caloramator* и *Tissierella* и виды *Mahella australiensis*. Бактерии, принадлежащие к другим родам, составляют оставшиеся 1,3% в S1. Как правило, S1 в состоянии высвободить в виде аммиака 60-80% азота, присутствующего в различных органических веществах, в течение 24-72 час. S1 может выдерживать высокие концентрации аммиака, показывая активность при ≤ 16 г $\text{NH}_4^+-\text{N L}^{-1}$.

В US20140271438 также описаны другие смешанные

аммонифицирующие бактериальные популяции, в особенности смешанная популяция бактерий, обозначенная как C1. Анализ бактериального сообщества смешанных популяций C1 и S1 проводили на ДНК, полученной путем экстракции с помощью смеси фенол-хлороформ-изоамиловый спирт из бактериальных культур, где клетки разрушали с помощью шариков. Популяцию C1 создавали путем смешивания нестерильный мясокостной муки (МВМ), которую производит компания Findest Protein Oy, Финляндия, с холодной водопроводной водой в пропорции 180 г МВМ на литр воды. Популяцию S1 создавали путем смешивания нестерильной МВМ (Saria Bio-Industries AG & Co. KG, Германия) с холодной водопроводной водой в пропорции 180 г МВМ на литр воды. МВМ культивировали без аэрации при 50°C до тех пор, пока не будет выровнена концентрация NH₃ и не будет достигнута стационарная фаза роста.

Перед экстракцией ДНК популяции культивировали в течение четырех дней при 50°C, добавляя 5% (об./об.) инокулята S1 или C1 в стерильную среду МВМ [180 г МВМ на литр воды]. Анализ бактериального гена 16S путем пиросеквенирования несущего метку ампликона FLX (bTEFAP) и анализ данных бактериального разнообразия проводили в лаборатории Research and Testing Lab (Lubbock, штат Техас, США), как описано у Dowd et al. 2008 и Wolcott et al. 2009. Праймеры 28F 'GAGTTTGATCNTGGCTCAG' (SEQ ID NO: 1) и 519R 'GTNNTACNGCGGCKGCTG' (SEQ ID NO: 2) использовали для амплификации 16S переменных областей V1-3 (где "N" обозначает А, Т/У, G или С, и где "К" обозначает Т/У или G).

Анализ разнообразия бактерий выявил наличие бактерий, принадлежащих к 15 различным родам (Таблица 1). Из общего числа 23 результатов, 16 были определены на уровне видов, а 7 на уровне рода. *Clostridium spp.* и *Sporanaerobacter acetigenes* преобладают в обеих популяциях.

В качестве примера определения подобия S1 другим микробным сообществам, на основе данных, представленных в таблице 1, были рассчитаны коэффициенты корреляции с использованием уравнения [1], где X и Y относятся к двум матрицам, C1 и S1, между которыми рассчитывается корреляция, x и y обозначают отдельные

значения в матрице, а \bar{x} и \bar{y} обозначают средние значения всех величин в матрице. Видам, не присутствующим в популяции (пустые ячейки в таблице 1), были присвоены значения 0.

$$\text{Correl}(X, Y) = \frac{\Sigma[(x - \bar{x})(y - \bar{y})]}{\sqrt{\Sigma(x - \bar{x})^2 \Sigma(y - \bar{y})^2}} \quad [1]$$

Термин "по существу аналогичный" по отношению к бактериальной или микробной популяции, как раскрыто в данном описании, означает, что бактериальная или микробная популяция имеет коэффициент корреляции, равный, по меньшей мере, 0,8 при сравнении с одной или несколькими популяциями бактерий, определенными в таблице 1. Предпочтительно, по существу аналогичная бактериальная или микробная популяция имеет коэффициент корреляции, равный, по меньшей мере, 0,9 и, более предпочтительно, по существу аналогичная бактериальная или микробная популяция имеет коэффициент корреляции, равный, по меньшей мере, 0,95 при сравнении с одной или несколькими популяциями бактерий, определенными в таблице 1. Коэффициент корреляции между популяциями C1 и S1 равен 0,9964.

Таблица 1

Результаты анализа бактериального разнообразия:

роды и виды в популяциях C1 и S1

Результаты выражены в процентах от общей популяции

Виды	C1	S1
<i>Bacillus sp.</i>	0,530	0,398
<i>Bacillus thermoamylovorans</i>	0,106	0,085
<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	0,021	
<i>Caldicoprobacter oshimai</i>	0,042	0,085
<i>Caloramator sp</i>	2,669	5,200
<i>Clostridium botulinum</i>	6,948	4,632
<i>Clostridium cochlearium</i>	6,439	8,497
<i>Clostridium haemolyticum</i>	0,064	
<i>Clostridium oceanicum</i>	0,064	0,057
<i>Clostridium sp</i>	0,487	0,568
<i>Clostridium sporogenes</i>	0,530	0,483
<i>Clostridium ultunense</i>	5,507	1,250
<i>Garciella sp</i>	0,085	0,028
<i>Leptospira broomii</i>	0,021	
<i>Mahella australiensis</i>	0,360	0,426
<i>Microbacterium aurum</i>	0,021	

<i>Propionibacterium sp</i>		0,028
<i>Pseudobutyrvibrio ruminis</i>		0,028
<i>Sphingomonas mucosissima</i>	0,021	
<i>Sporanaerobacter acetigenes</i>	74,26	75,87
<i>Tepidanaerobacter sp</i>	1,419	0,682
<i>Tissierella creatinophila</i>	0,021	
<i>Tissierella sp</i>	0,381	1,677

Таким образом, степень корреляции между различными смешанными бактериальными или микробными популяциями может быть определена на основе анализа ДНК 16S путем вычисления коэффициента корреляции по формуле 1.

Термин "аммонифицированный" в данном описании означает вещество, которое было подвергнуто аммонификации.

Термин "предварительная аммонификация", используемый в данном описании, относится к стадии процесса, который включает аммонификацию обогащенного азотом сырья перед добавлением его к исходной смеси, которая обогащена азотом и имеет высокое содержание способных подвергаться ферментации углеродсодержащих соединений, в том числе моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон, таких как бета-глюканы, фруктаны, пектины и галактаны. В способе по настоящему изобретению установлен предел, равный 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, для вещества, которое требует проведения предварительной аммонификации. Предварительная аммонификация обогащенного азотом сырья поддерживает аммонификацию исходного сырья, богатого как азотом, так способными подвергаться ферментации углеродсодержащими соединениями, предотвращая закисление среды.

Термин "аммиачный дигестат", используемый в данном описании, определяется как дигестат, образующийся в биореакторе для гидролиза или реакторе аммонификации, где исходный материал обрабатывают до тех пор, пока, предпочтительно более чем 50% от общего элементарного азота в исходном материале не превратится в аммиак.

Термин "дигестат со сниженным содержанием аммиака", используемый в данном описании, определяется как аммиачный

дигестат, который прошел через стадию удаления азота таким образом, чтобы из него было удалено, по меньшей мере, 80% аммиачного азота.

Термин "мезофильный", используемый в данном описании, относится к бактериям, способным расти и осуществлять ферментацию в мезофильном диапазоне температур, и к бактериальному процессу, который протекает при мезофильных температурах в диапазоне от 30 до 40°C. В данном диапазоне температур осуществляются мезофильная аммонификация и метаногенез.

Термин "термофильный", используемый в данном описании, относится к бактериям, способным расти и осуществлять ферментацию в термофильном диапазоне температур, и к бактериальному процессу, который протекает при термофильных температурах в диапазоне от 45 до 60°C. В данном диапазоне температур осуществляются термофильная аммонификация и метаногенез.

Термины "метаногенные бактерии" или "метаногены", используемые в данном описании, относятся к бактериям, способным продуцировать биогаз, который включает метан. Метаногены являются членами таксономической группы Euryarchaeota домена архей, и принадлежат к шести родам: Methanococcales, Methanopyrales, Methanobacteriales, Methanosarcinales, Methanomicrobiales и Methanocellales. Продуцирование метана происходит по четырем различным путям: гидрогенотрофному, ацетокластическому, метилотрофному и H₂-зависимому метилотрофному метаногенезу. Члены отряда Methanosarcinales используют различные метаногенные пути, в то время как остальные пять отрядов в основном осуществляют гидрогенотрофный метаногенез. Метаногены в метаногенных биореакторах имеют разнообразный состав, при этом в некоторых биореакторах преобладают ацетокластические, а в некоторых преобладают гидрогенотрофные метаногены. Такие условия, как температура, исходное сырье, а также концентрация аммония и ацетата оказывают влияние на состав метаногенного сообщества. Было установлено, что как мезофильные,

так и термофильные биореакторы содержат значительные количества метаногенных родов *Methanoculleus sp.*, *Methanobrevibacter sp.*, *Methanobacterium sp.* и *Methanosaeta sp.*, в то время как *Methanothermobacter sp.* были обнаружены только в термофильных биореакторах (Sundberg et al. 2013). Метаногенное сообщество адаптируется к условиям в биореакторе, но слишком быстрые изменения могут вызвать полное ингибирование метаногенеза. Метаногенное сообщество представляет собой сложную сеть взаимодействующих видов бактерий, которые при использовании в качестве исходного не ферментативированного сырья, медленно эволюционирует в анаэробных условиях в течение периода времени в интервале от нескольких недель до нескольких месяцев. Поэтому активное метаногенное сообщество наиболее легко приобретают в качестве инокулята из работающего метаногенного биореактора.

Термины "обогащенный азотом" или "обогащенное азотом сырье", используемые в данном описании, относятся к сырью, где молярное отношение C/N меньше 15 или где общее содержание элементарного азота в летучих твердых веществах (VS) превышает 40 г N на килограмм VS.

Термины "обогащенный углеродом", или "обогащенное углеродом сырье", используемые в данном описании, относятся к сырью, где молярное отношение C/N более 15 или где общее содержание элементарного азота в летучих твердых веществах (VS) составляет меньше 40 г N на килограмм VS.

Термины "общий элементарный азот" и "общий аммиачный азот" (TAN), используемые в данном описании, обозначают альтернативные способы оценки содержания азота в сырье, а также статуса азота в ходе процесса. Указанные величины означают количество элементарного азота во всех формах азотсодержащих соединений и количество азота, присутствующего в форме аммиака и/или в аммонийной форме, соответственно.

Термин "статус азота", используемый в данном описании, относится к молярному отношению C/N и/или к содержанию общего элементарного или аммиачного азота в сырье, который подается для осуществления способа по настоящему изобретению или находится в содержимом сосудов, или биореакторов, реакторов, используемых в

данном способе. Контроль статуса азота достигается путем осуществления способа таким образом, чтобы молярное отношение C/N и/или содержание общего элементарного или аммиачного азота оставались в пределах оптимальных диапазонов, определенных в данном документе.

Термины "средства для управления/регулирования эффективности" относятся в общем случае к устройству для регулирования параметров процесса. Для устройства отгонки с воздухом, который используют для удаления азота, эффективность контроля достигается путем регулирования условий проведения операции, включая величину pH, температуру и время. В устройстве отгонки с воздухом значения pH и температуры можно определить с помощью встроенных датчиков, подключенных к контроллеру контактного датчика, и соответствующего компьютерного программного обеспечения. Регулирование технологического оборудования осуществляется, например, посредством, программируемых логических микропроцессоров (PLCs), программируемых контроллеров автоматизации (PACs), дистанционных терминалов (RTUs) и/или систем управления на базе персонального компьютера.

Средства для доставки веществ на протяжении всего процесса включают трубы, трубопроводы, насосы, конвейеры и т.п. Передающими устройствами для твердых веществ могут быть, например, цепные конвейеры или шнековые конвейеры. Система трубопроводов, например, может быть изготовлена из нержавеющей стали EN1.4301 AISI 304. Насосы, например, могут представлять собой колесные насосы. В качестве способа перемещения веществ можно также рассматривать устройства перемещения посредством гравитации.

В широком смысле, в способе по настоящему изобретению предлагается система измерения для определения содержания общего элементарного азота в летучих твердых веществах или молярного отношения C/N в сырье, которое предполагается направить в первый реактор, для определения количества общего аммиачного азота или общего элементарного азота или молярного отношения C/N в дигестате со сниженным содержанием аммиака, который

предполагается направить во второй реактор, и определения содержания общего элементарного содержания азота или общего аммиачного азота, или молярного отношения C/N в содержимом второго реактора.

Общий элементарный азот или молярное отношение C/N определяется с помощью датчиков или детекторов, предназначенных для измерения общего элементарного азота и/или углерода. Датчики или детекторы для определения общего элементарного азота включают методы сухого сгорания (Дюма) и мокрого окисления (Кьельдаль). Датчики или детекторы для определения углерода включают сухой способ сгорания и, в качестве альтернативы, методы определения химической потребности в кислороде (COD) или методы определения общего органического углерода (TOC). Молярное отношение C/N вычисляют из обнаруженных молярных значений содержания азота и углерода. Аммиачный азот определяют с помощью датчиков или детекторов, включая ферментативные анализы с последующим флуориметрическим или спектрофотометрическим детектированием, аммиак-селективный электрод и методы быстрого образования окрашивания на основе метода Несслера или Вертло. Другие датчики или датчики для контроля и регулирования способа по настоящему изобретению также предусмотрены для определения уровней pH, уровней конкретных питательных веществ, таких как сахара, крахмалы и жиры. В частности, предусматриваются датчики аммиака и датчики общего элементарного азота. В исходном сырье, содержащем белки, уровни белка, как правило, определяется по содержанию азота, например, как указано выше.

Значение pH определяют, например, электрохимическим способом с использованием pH-электрода или колориметрически с использованием pH-индикаторов.

Углеродсодержащие вещества определяют известными способами. Например, сахара определяют с помощью колориметрических или хроматографических методов. Крахмалы определяются, например, с помощью колориметрического метода, основанного на реакции крахмала с иодом, или с помощью ферментативно-колориметрического анализа, где крахмал разлагается с образованием глюкозы, которая затем детектируется колориметрическим методом. Жиры определяют с

использованием, например, метода газовой хроматографии, метода экстракции растворителем-гравиметрическим методом или комбинированными методами экстракции-обнаружения, при этом методы экстракции включают, например, методы экстракции с использованием сверхкритической жидкости, а методы детектирования включают, например, ультрафиолетовые детекторы и пламенно-ионизационные детекторы.

На основании установленного статуса азота исходного сырья, или дигестата со сниженным содержанием аммиака, или содержимого второго реактора, процесс проводят как двухфазный биологический процесс преобразования биомассы в биогаз в присутствии природных бактерий, при этом первая фаза представляет собой аммонификацию в первом реакторе, а вторая фаза представляет собой биогазификацию во втором реакторе с получением биогаза. Фазы разделяет стадия удаления азота. Необходимость проведения аммонификации и удаления азота определяется путем мониторинга статуса азота в течение процесса, т.е. в том случае, когда статус азота позволяет, исходное сырье может быть непосредственно подано во второй реактор для осуществления биогазификации.

Оптимальным молярным отношением C/N в исходном сырье для производства биогаза, как правило, считается значение от 20 до 30, т.е. 20-30 атомов углерода на каждый атом азота. Поэтому исходное сырье с молярным отношением C/N меньше 20 будет считаться обогащенным азотом. Тем не менее, авторами настоящего изобретения установлено, что в способе по настоящему изобретению исходные вещества с молярным отношением C/N больше 15 могут быть непосредственно направлены на стадию биогазификации.

Было установлено, что плотность бактерий в реакторе получения биогаза приблизительно равна в $1,44 \cdot 10^{10}$ клеток на литр содержимого реактора (Bengelsdorf et al. 2012).). Это соответствует приблизительно 2,5 г сухой микробной биомассы на литр содержимого реактора (рассчитывается на основании количества $5,81 \cdot 10^{12}$ клеток на грамм сухой массы, как указывают Balkwill et al. 1988). Содержание азота в сухой микробной биомассе составляет приблизительно 11,0%, а содержание углерода

составляет приблизительно 47,2% (рассчитано на основании данных, приведенных в таблице 1 в Fagerbakke et al. 1996). Это соответствует 0,3 г азота микробной биомассы и 1,2 г углерода микробной биомассы на литр содержимого реактора и молярному отношению C/N, равному 3,7. Тем не менее, в настоящем изобретении показано, что с некоторыми исходными веществами оптимальное производство биогаза может быть осуществлено с молярным отношением C/N в реакторе в диапазоне от 5 до 12. Указанные более высокие значения, вероятно, являются следствием присутствия углерода, который не является биодоступным и не ферментируется, оказывая, тем не менее, влияние на определение значения молярного отношения C/N.

В дополнение к молярному отношению C/N, контроль статуса азота включает определение и использование уровней азота в исходном сырье и содержимом реактора, с целью принятия решений, касающихся контролированию процесса. Как указано выше, обогащенное углеродом сырье имеет молярное отношение C/N больше 15. Указанное молярное отношение C/N соответствует массовому отношению C/N, равному 12,82. Летучие твердые вещества (VS) является мерой содержания органических веществ в исходном сырье. Считается, что примерно на 50% (масс./масс.) VS состоят из углерода. Поэтому, когда массовое отношение C/N равно 12,82, то имеется приблизительно 40 г азота на один кг VS. Отсюда следует, что в обогащенном углеродом исходном сырье имеется меньше чем 40 г N на один кг VS. Соответственно, в обогащенном азотом исходном сырье молярное отношение C/N составляет меньше чем 15, потому содержится больше чем 40 г N на один кг VS.

Как указано выше, оптимальное молярное отношение C/N для биогазификации равно 15-30. Молярное соотношение C/N, равное 30, соответствует массовому отношению C/N, равному 25,64, и приблизительно 20 г азота на один кг VS.

Определение статуса азот используется как основа для принятия решений относительно направления потока исходного сырья в способе по настоящему изобретению, как поясняет Фиг. 1, где представлено несколько путей введения исходного сырья в систему по настоящему изобретению. Указанные пути отмечены на Фиг. 1

римскими цифрами и описаны подробно ниже.

I: Когда сырье обогащено азотом (молярное отношение C/N в исходном сырье составляет меньше чем 15 или имеется больше чем 40 г N на кг VS) и имеется достаточное количество азота в реакторе биогазификации (молярное отношение C/N меньше чем 12, или содержание общего аммиачного азота превышает 0,1 г/л, или содержание общего элементарного азота превышает 0,3 г/л), исходное сырье направляют на аммонификацию.

II: Когда статус азота обогащенного углеродом сырья находится в оптимальном для биогазификации диапазоне (молярное отношение C/N в исходном сырье составляет от 15 до 30 или имеется в диапазоне от 20 до 40 г N на кг VS), а условия в реакторе биогазификации оптимальны для роста микроорганизмов и производства биогаза (молярное отношение C/N составляет от 5,0 до 12, или содержание общего аммиачного азота составляет от 0,1 до 2,5 г/л, или содержание общего элементарного азота составляет от 0,3 до 2,8 г/л), сырье непосредственно направляют на биогазификацию. В содержимом реактора биогазификации молярное отношение C/N ниже, чем в исходном сырье, так как углерод теряется из реактора в виде метана и диоксида углерода. Лишь небольшое количество газообразного азота или аммиака присутствует в биогазе, так что количество газообразного углерода, покидающего биореактор, значительно превышает количество газообразного азота, покидающего биореактор.

III: Когда сырье обогащено азотом (молярное отношение C/N исходного сырья меньше чем 15 или имеется более 40 граммов N на кг VS), но существует недостаток азота в реакторе биогазификации (молярное отношение C/N больше чем 12, или общее содержание аммиачного азота составляет меньше чем 0,1 г/л, или общее содержание элементарного азота меньше чем 0,3 г/л), исходное сырье направляют на биогазификацию.

IV: Когда статус азота обогащенного углеродом сырья не находится в оптимальном для биогазификации диапазоне (молярное отношение C/N в исходном сырье больше чем 30 или имеется меньше, чем 20 г N на кг VS), а условия в реакторе биогазификации оптимальны для роста микроорганизмов и производства биогаза

(молярное отношение C/N составляет от 5,0 до 12, или общее содержание аммиачного азота составляет от 0,1 до 2,5 г/л, или общее содержание элементарного азота составляет от 0,3 до 2,8 г/л), или реактор находится в состоянии недостатка азота (молярное отношение C/N больше чем 12, или общее содержание аммиачного азота составляет меньше чем 0,1 г/л, или общее содержание элементарного азота составляет меньше чем 0,3 г/л), исходное сырье может быть либо смешано с обогащенным азотом сырьем для совместного ферментативного гидролиза в реакторе биогазификации (IVa), либо дополнено источником азота, например, аммиаком (NH₃) (IVb). Система по настоящему изобретению, рассмотренная в данном описании, включает стадию удаления азота, где азот может быть извлечен в виде аммиака. Извлеченный аммиак при необходимости может быть повторно введен в систему.

Использование молярных отношений C/N, как показано на Фиг. 1, для направления потока сырья облегчает проведение процесса в пределах оптимального диапазона уровней азота на каждой стадии процесса. Настоящее изобретение упрощает проведение операций на поверхности исходного сырья, по сравнению с осуществлением обычных однофазных и двухфазных процессов анаэробного гидролиза. В том случае, когда контроль осуществляют, руководствуясь молярным отношением C/N на каждом этапе процесса, система может принимать различные вещества в качестве исходного сырья, поскольку существует установленный путь для обработки каждого типа веществ.

Эксперименты с ранее указанными бактериальными сообществами, такими как смешанная бактериальная популяция S1, показывают, что наличие многочисленных углеводов в исходном сырье приводит к закислению и снижению pH культуральной среды до величины меньше 6, пределу активности аммонифицирующих микробов (см., в частности, Пример 3 в заявке на патент США № 20140271438 A1). Таким образом, низкое значение pH вызывает прекращение аммонификации.

В системе по настоящему изобретению обогащенное азотом исходное сырье (т.е. сырье с молярным отношением C/N меньше чем 15 и > 40 г N на кг VS) может быть направлено на аммонификацию в

соответствии с принципами, описанные выше и проиллюстрированными на Фиг. 1. Тем не менее, в способе по настоящему изобретения авторы настоящего изобретения определили закисление при аммонификации обогащенного азотом исходного сырья. Закисление происходит, если исходное сырье имеет высокое содержание способных подвергаться ферментации углеродсодержащих соединений, включая моносахариды, олигосахариды, крахмалы, или способных подвергаться ферментации пищевых волокон, таких как бета-глюканы, фруктаны, пектины и галактаны. Подкисление не будет происходить, если углеродсодержащие соединения не способны подвергаться ферментативному гидролизу, т.е. содержат, например, соединения целлюлозы. В способе по настоящему изобретению установлено предельное значение, равное 60 г, для содержания моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, которое приведет к закислению. Ниже этого предела закисление не будет происходить в такой степени, что аммонификация будет подавлена.

Если исходное сырье определено как непригодное для аммонификации в качестве единственного исходного сырья вследствие закисления, то исходный материал может быть подвергнут обработке путем предварительной аммонификации обогащенного азотом сырья. Предварительную аммонификацию можно рассматривать как форму последовательного совместного ферментативного гидролиза. Ее проводят, вначале подвергая аммонификации обогащенное азотом сырье, которое не вызывает закисления. Затем исходное сырье, которое действительно вызывает закисление, смешивают с подвергнутым предварительной аммонификации сырьем для непрерывной аммонификации. Этап предварительной аммонификации дает среду с высокой щелочностью и буферной емкостью, которая смягчает последствия закисления, вызванного быстрым гидролизом легко растворимых углеродсодержащих соединений. Таким образом, азот в сырье, приводящем к закислению, может быть минерализован в виде аммиака/аммония и удален на стадии извлечения аммиака, прежде чем он сможет привести к аммиачному ингибированию на стадии биогазификации.

Установка для проведения процесса

На Фиг. 3 позиционное обозначение **1** относится к сосуду, который используют для культивирования смешанной аммонифицирующей бактериальной популяции S1. Аммонифицирующее сообщество может содержать другой тип бактериального сообщества или популяции одного вида бактерий, которые были признаны эффективными для осуществления аммонификации. Сообщество, популяцию или культуру из сосуда **1** используют в качестве посевного материала в первом анаэробном автоклаве или реакторе **4**, в который инокулят доставляется с помощью питающего насоса или устройства **2**. В качестве альтернативы, можно использовать содержимое первого автоклава или реактора **4** в качестве инокулята для свежей порции сырья. В качестве альтернативы, инокулят можно не культивировать как часть способа по настоящему изобретения, а аммонифицирующее сообщество может быть привнесено из самого исходного сырья (нет необходимости добавлять инокулят). Инокулят также может быть получен в устройстве, которое является внешним по отношению к процессу по настоящему изобретению, и добавляться из него непосредственно в первый реактор. Количество инокулята составляет, по меньшей мере, 2,5% (об./об.) от общего объема содержимого реактора. В качестве альтернативы, инокулят может находиться в виде биопленки на твердом веществе-носителе, содержащемся в первом автоклаве или реакторе **4**. Исходное сырье, которое предполагается направить в процесс, сортируют по его составу, в соответствии со схемой, приведенной в данном описании со ссылкой на Фиг. 1. Процесс сортировки представлен на Фиг. 3 в виде системы сортировки сырья **31** и трубопроводов **3А, 3В, 3С**, по которым исходное сырье доставляют в используемые для проведения процесса автоклавы или реакторы. Система сортировки исходного сырья **31** включает сосуд для каждого типа сырья, поступающего в процесс, а также устройства, такие как управляемые компьютером клапаны для доставки сырья по любому из трубопроводов **3А, 3В** или **3С** в зависимости от статуса азота исходного сырья и второго автоклава или реактора **14**. Обогащенное азотом исходное сырье поступает в первой автоклав или реактор **4** по трубопроводу **3А**. Трубопровод **3В** используется для подачи обогащенного азотом

исходного сырья, содержащего более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS в первый автоклав или реактор **4**, после предварительной аммонификации обогащенного азотом исходного сырья, содержащего меньше чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, которое поступает в первый автоклав или реактор **4** по трубопроводу **3А**. Трубопроводы **3А** и **3В** необязательно могут быть заменены одним трубопроводом, когда доставку двух типов сырья в автоклав или в реактор **4** осуществляют последовательно. Перед поступлением в первый автоклав или реактор **4** исходное сырье может быть предварительно подвергнуто обработке путем его переработки, термического гидролиза, тепловой обработки или любого другого метода, например, с целью улучшения его способности к ферментативному гидролизу, обеспечения гигиенизации или для извлечения таких компонентов, как жиры. В процессе ферментативного гидролиза содержимое автоклава перемешивается с помощью устройства **5**. Перемешивание можно осуществить любым подходящим образом с использованием лопастной мешалки, барботажного устройства, погружного насоса или устройства другого типа. Аммонификацию проводят в анаэробных условиях при мезофильных температурах в диапазоне от 30°C до 40°C или при термофильных температурах в диапазоне от 45°C до 60°C.

Материал после проведения аммонификации доставляют с помощью питающего насоса или устройства **6** в устройство **7**, которое отделяет твердую и жидкую фазу дигестата. Разделение фаз можно осуществить любым подходящим способом, используя декантерную центрифугу, винтовой пресс, вальцовый пресс, ленточный пресс или устройство другого типа. Жидкую фазу направляют в усреднительный резервуар **8**, где жидкую фазу дигестата отбирают для хранения. В случае необходимости, величину pH жидкой фазы дигестата можно повысить, добавляя основание из контейнера **9** с помощью нагнетательного насоса или устройства **10**. Среду со щелочным значением pH можно создавать

для повышения эффективности отгонки аммиака в том случае, когда удаление аммиачного азота осуществляют с использованием данного метода. Повышения pH можно добиться, используя другие способы, например, путем удаления растворенного диоксида углерода. Жидкую фазу дигестата направляют в систему удаления азота **12** с помощью питающего насоса или устройства **11**.

Может быть использован любой известный способ удаления азота. К ним относятся биологические методы, такие как нитрификация/денитрификация, и физико-химических методов, такие как осаждение, ионный обмен, обратный осмос, фильтрация и отгонка. Однако биологические методы удаления азота могут также потреблять летучие жирные кислоты (VFA), что делает полученное вещество менее ценным в качестве сырья для производства биогаза. Что еще более важно, биологические методы приводят к преобразованию аммиака в газообразный азот, в результате чего ценное питательное вещество теряется, выделяясь в атмосферу. Различные физико-химические методы облегчают извлечение азота в качестве чистого аммиака или других соединений, как правило, солей, таких как струвит или сульфат аммония.

Отгонка представляет собой способ, в котором поток воздуха или водяного пара применяют для выделения из раствора чистого аммиака в виде газа. Эффективное улетучивания аммиака требует щелочной pH и высокой температуры для смещения равновесия аммиак/аммоний в сторону аммиака. Газообразный аммиак затем извлекают путем промывки, т.е. поглощения водой с получением водного раствора аммиака или поглощения раствором кислоты с получением соли аммония. Когда удаление азота осуществляется воздухом или десорбцией водяным паром, поток газа направляется в резервуар для извлечения **13**, такой как скруббер, чтобы облегчить извлечение аммиачного азота. Мокрую очистку аммиака, содержащегося в потоке газа, осуществляют путем конденсации газообразного аммиака и воды с образованием водного раствора аммиака или путем поглощения водой или раствором кислоты, находящимся в скруббере **13**. Система отгонки/скруббер может быть использована для удаления диоксида углерода, с целью повышения величины pH перед отгонкой аммиака. В этом случае, щелочной

раствор вначале используют в скруббере **13** для абсорбирования диоксида углерода из жидкой фазы, присутствующей в системе удаления азота **12**. После удаления диоксида углерода воду или раствор кислоты пропускают через скруббер **13** для обеспечения поглощения аммиака из жидкой фазы с получением жидкого дигестата, из которого удален аммиак.

Жидкий дигестат, из которого удален аммиак, подается с помощью нагнетательного насоса или устройства **30** во второй автоклав или реактор **14** для проведения биогазификации. Второй автоклав или реактор **14** содержит метаногенное сообщество, активно продуцирующее биогаз. Обогащенное углеродом сырье подают во второй автоклав или реактор **14** по трубопроводу **3С** в соответствии с принципами, изложенными со ссылкой на Фиг. 1. В случае недостатка азота (молярное отношение C/N содержимого второго реактора превышает 12, или общий элементарный азот или общий аммиачный азот меньше чем 0,3 или 0,1 г на литр, соответственно) во втором автоклаве или в реакторе **14**, обогащенное азотом исходное сырье может быть направлено во второй автоклав или в реактор **14** по трубопроводу **3С** либо отдельно, либо в смеси с обогащенным углеродом сырьем для совместного ферментативного гидролиза. В таком случае снижается молярное отношение C/N либо повышается содержание общего элементарного азота или общего аммиачного азота во втором автоклаве или в реакторе **14** до оптимального диапазона (молярное отношение C/N равно от 5,0 до 12, или количество общего аммиачного азота равно от 0,1 до 2,5 г на литр, или количество общего элементарного азота равно от 0,3 до 2,8 г на литр). В качестве альтернативы, как описано со ссылкой на Фиг. 1, аммиак, полученный в сосуде для извлечения **13**, может быть использован для дополнения азотом обогащенного углеродом сырья, и он подается во второй автоклав или в реактор **14** по трубопроводу **3С**, если существует угроза возникновения недостатка азота. Поддержание стабильного, оптимального диапазона статуса азота (как определено выше) облегчает использование различных веществ в качестве исходного сырья или позволяет сфокусироваться на одном конкретном исходном сырье. В процессе ферментативного

гидролиза содержимое автоклава перемешивают с помощью устройства **15**. Перемешивание можно осуществить любым подходящим образом с использованием лопастной мешалки, барботажного устройства, погружного насоса или устройства другого типа. Биогазификацию проводят во втором автоклаве или в реакторе **14** в анаэробных условиях и при мезофильных температурах в диапазоне от 30°C до 40°C или при термофильных температурах в диапазоне от 45°C до 60°C.

Мезофильное производство биогаза, как правило, более стабильно благодаря большему разнообразию бактериальной популяции в автоклаве. Оно также менее чувствительно к ингибированию под действием аммиака и требует меньше энергии для поддержания температуры, чем термофильная биогазификация. Однако при производстве биогаза в термофильных условиях достигается более короткое время удерживания за счет более высоких скоростей реакции, и данный способ применим в том случае, когда доступно исходное сырье со стабильным статусом азота. Приспособление к температуре может быть использовано для преобразования продуцирующего биогаз мезофильного сообщества в термофильное и наоборот. Это, как правило, требует длительного периода адаптации, продолжающегося от нескольких недель до нескольких месяцев, поэтому часто оказывается более предпочтительным получить новый прививочный материал из установки производящего биогаз предприятия, которое работает в заданном температурном диапазоне.

Газ, образующийся при аммонификации в первом автоклаве или реакторе **4**, может быть направлен во второй реактор биогазификации или автоклав **14** по трубопроводу **25**, с целью использовать диоксид углерода и водород, образовавшийся во время аммонификации, для повышения выхода биогаза при гидрогенотрофном метаногенезе.

Из устройства **7**, осуществляющего разделение жидкой и твердой фаз, дигестат может быть доставлен в сосуд **16** для осуществления процесса извлечения фосфора. В сосуде **16** обогащенные фосфором вещества, например, отходы, содержащие

кости, такие как твердые отходы мясопереработки, можно обработать разбавленным раствором неорганической или органической кислоты, подаваемым из контейнера **23**. Предпочтительно, обработку проводят с использованием раствора лимонной кислоты и в течение определенного периода времени, как правило, 24-48 час при комнатной температуре, для того, чтобы растворить содержащийся фосфор в виде растворимых фосфатов. Таким образом, производят фосфатосодержащий компонент жидкого удобрения, а твердое кальциевое удобрение образуется в качестве побочного продукта, как это описано подробно в патенте США № 8691551 В1.

Фосфатный жидкий компонент может быть также направлен в сосуд **13** и использован в качестве кислого раствора для поглощения газообразного аммиака. Продукт аммиака из сосуда **13** может быть направлен в реакционный сосуд **26** и за счет дополнительного добавления магнийсодержащего реагента или раствора из контейнера **24** и необязательного добавления основания из емкости **9** может быть получено твердое удобрение, струвит. Когда в исходном сырье имеется мало фосфора, твердые вещества могут быть непосредственно введены во второй автоклав или реактор **14** для проведения биогазификации. Другим вариантом является введение твердых веществ в процесс удаления азота, когда надежность метода позволяет обрабатывать твердые вещества. В этом случае стадия разделения жидкость/твердое вещество не требуется перед удалением азота, а проводится только после биогазификации. После извлечения фосфата оставшиеся твердые вещества поступают во второй автоклав или реактор **14** с помощью питающего насоса или устройства **17**.

После биогазификации во втором автоклаве или реакторе **14** дигестат доставляется с помощью питающего насоса или устройства **18** в устройство **19**, которое отделяет твердую и жидкую фазу дигестата. Разделение фаз может быть выполнено любым подходящим способом с использованием декантерной центрифуги, шнекового пресса, вальцового пресса, ленточного пресса или устройства другого типа. Жидкую фазу, т.е. отходы воды можно рециклировать с помощью нагнетательного насоса или устройства **21** в первый

автоклав или реактор **4**, либо во второй автоклав или реактор **14**, где она служит в качестве воды для разбавления, с целью получения желаемого содержания твердого вещества или общего содержания твердых веществ (TS). Кроме того, отходы воды после биогазификации увеличивают концентрацию аммиака в первом автоклаве или реакторе **4**, содействуя более эффективному удалению аммиака из подвергнутого аммонификации дигестата. В качестве альтернативы, отходы воды можно использовать в качестве удобрения или направить на очистку водных отходов. Твердая фракция **20** может быть использована, например, в качестве удобрения или почвоулучшителя или ее можно компостировать. В качестве альтернативы, обогащенные фосфором твердые вещества можно вводить в процесс извлечения фосфора **16**. Биогаз покидает второй автоклав или реактор **14** через трубопровод **22** для отвода газа.

Наконец, установка, показанная на Фиг. 3, имеет первую систему измерений **32** для определения молярного отношения углерода к азоту или общего содержания элементарного азота в летучих твердых веществах исходного сырья. Вторая система измерений **27** определяет общий элементарный азот, общий аммиачный азот или молярное отношение углерода к азоту в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота. Третья система измерений **28** определяет общий элементарный азот, общий аммиачный азот или молярное отношение углерода к азоту во втором автоклаве или реакторе **14** путем отбора проб из дигестата. Установка, которую иллюстрирует Фиг. 3, также имеет систему управления **29**, которая получает информацию от первой, второй и третьей измерительной системы для контроля эффективности системы удаления азота **12** с помощью таких устройств, как управляемый компьютером регулятор времени, а поток дигестата во второй автоклав или реактор **14** контролируется с помощью таких устройств, как клапан или насос с компьютерным управлением. Управление осуществляется на основе заранее определенных пределов для статуса азота во втором автоклаве или реакторе **14**. Система управления **29** также контролирует поток исходного сырья из системы сортировки сырья **31** в реактор или автоклав **4** или **14** в

соответствии с принципами, изложенными со ссылкой на Фиг. 1.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры представляют собой процессы и соединения по настоящему изобретению.

Несмотря на то, что настоящее изобретение рассмотрено конкретно для некоторых вариантов его осуществления, следующие далее примеры служат только для пояснения и иллюстрации настоящего изобретения и не предназначены для того, что лимитировать или ограничивать эффективный объем настоящего изобретения.

Пример 1

Предварительная аммонификация вызывающего закисление исходного сырья

Результаты эксперимента с использованием пищевых отходов (FW), побочных продуктов убоя свиней и крупного рогатого скота (PB) и побочных продуктов убоя цыплят-бройлеров (BC) приведены в таблице 2. Пищевые отходы имеют молярное отношение C/N приблизительно 14. Они обогащены азотом, однако содержат достаточное количество способных подвергаться ферментации углеродсодержащих соединений, чтобы вызвать закисление и ингибировать аммонификацию при использовании в качестве единственного сырья. Побочные продукты мясопереработки имеют молярное отношение C/N меньше 10 и содержат мало углеводов. Результаты показывают, что предварительная аммонификация обогащенных азотом веществ и последующая аммонификация пищевых отходов приводит к значительному повышению выходов, по сравнению с ферментативным гидролизом пищевых отходов в качестве единственного исходного материала или при совместном гидролизе с обогащенным азотом веществом. Совместное дигерирование дает выход меньше 20%, если используется смесь PB 40% - FW 60%. Однако когда применяют предварительную аммонификацию, всего лишь 20% PB требуется для выхода > 50%. Различия между исходными веществами отражены в результатах для BC: они не так эффективны, как PB, в поддержании аммонификации пищевых отходов. Тем не менее, благоприятный эффект от предварительной аммонификации сохраняется. Совместное дигерирование требует 80% BC для выхода

~50%, в то время как с предварительной аммонификацией 40% ВС достаточно для получения подобного выхода.

Таблица 2

Сырье		Выход, т.е. процент N, преобразованного в аммиак			
Побочный продукт переработки свинины-говядины, РВ (%)	Пищевые отходы, FW (%)	Совместное дигерирование	SD	Предварительная аммонификация	SD
100	0	83,7	11,3		
80	20	93,0	14,6	88,6	15,9
60	40	98,1	5,8	70,6	13,4
40	60	16,9	5,5	70,2	20,3
20	80	9,7	1,7	50,1	9,0
0	100	7,2	3,7		
Побочный продукт циплят-бройлеров, ВС (%)	Пищевые отходы, FW (%)	Совместное дигерирование	SD	Предварительная аммонификация	SD
100	0	63,3	16,6		
80	20	54,9	12,8	46,4	8,5
60	40	17,2	6,3	48,8	7,3
40	60	27,3	8,6	48,1	10,2
20	80	20,2	4,2	24,0	8,8
0	100	4,9	3,1		

Пример 2

Моделирование содержания азота в реакторе биогазификации

В системе по настоящему изобретению исходный материал может быть отсортировано по составу и избирательно подвергнуто удалению азота, с целью поддержания концентрации азота в автоклаве для проведения биогазификации на оптимальном уровне. Расчетная модель разработана для моделирования концентрации азота в реакторе биогазификации завода по производству биогаза, который разделяет обогащенное углеродом и обогащенное азотом сырье и удаляет избыток азота либо (1) путем аммонификации и последующей его отгонки из обогащенного азотом сырья до проведения биогазификации или (2) путем очистки отходов воды после биогазификации.

Расчетная модель вычисляет концентрацию азота в реакторе биогазификации итерационно на основе набора параметров. Для обоих видов сырья она использует следующие параметры: (1) общая

концентрация элементарного азота, (2) отношение общего количества твердых веществ, (3) соотношение летучих твердых веществ и (4) доля общего объема сырья. Кроме того, она использует следующие параметры: (1) время гидравлического удержания, (2) нагрузка по органическим веществам, (3) степень удаления летучих твердых веществ, (4) константа, указывающая, сколько граммов азота связано с одним граммом твердых веществ в автоклаве для биогазификации, (5) доля отходов воды в воде для разбавления, т.е. "отношение отходов воды", (6) доля воды для разбавления, проходящей через отгонку, если отгонка проводится до биогазификации, (7) доля аммиачного азота, который удаляется с помощью отгонки, (8) доля общего элементарного азота в обогащенном азотом сырье, которая будет находиться в форме аммиака после аммонификации и (9) применяемый метод удаления аммиака.

Функционирование модели иллюстрирует Фиг. 4. В модели, которую поясняет Фиг. 4, квадраты со сплошными линиями ("—") представляют требуемые процессы, а квадраты с пунктирными линиями ("---") представляют необязательные процессы. Модель предполагает, что обогащенное углеродом сырье подают непосредственно в реактор биогазификации **6** без удаления азота тем или иным способом. Предполагается, что обогащенное азотом сырье подают в реактор биогазификации либо непосредственно, либо после стадий отгонки на стадиях аммонификации **2** и предварительной биогазификации **4**. Предполагается, что стадия аммонификации **2** преобразует азот в исходном сырье в аммиачную форму таким образом, что полученная доля аммиачного азота от общего азота в подвергнутом аммонификации исходном сырье соответствует нужным параметрам модели. Предполагается, что отгонка на стадии предварительной биогазификации **4** удаляет фиксированную долю аммиачного азота из аммиачного дигестата.

Предполагается, что рециклируемые отходы воды со стадии отделения твердых веществ **8** имеют концентрацию аммиачного азота, равную концентрации в реакторе биогазификации **6**, поскольку, как полагают, твердые вещества содержат весь неаммиачный азот.

Предполагается, что рециклируемые отходы воды не содержит никаких других форм азота. Если отгонка после биогазификации включена в конфигурацию модели, то предполагается, что отгонка после биогазификации **10** удаляет фиксированную долю азота из рециклируемых отходов воды.

При разбавлении отходов воды свежей водой **12** модель предполагает, что рециклируемые отходы воды смешивают со свежей водой таким образом, что доля отходов воды в образовавшейся воде для разбавления соответствует параметру "соотношение отходов воды". Предполагается, что свежая вода не содержит азот.

Предполагается, что вода для разбавления направляется в реактор биогазификации **6** либо непосредственно, либо через аммонификацию **2** и отгонку при предварительной биогазификации **4**. Предполагается, что аммонификация не оказывает никакого эффекта на воду для разбавления, так как полагают, что весь азот уже находится в форме аммиака. Предполагается, что отгонка при проведении предварительной биогазификации **4** удаляет из воды для разбавления фиксированную долю аммиачного азота из доли воды для разбавления, которая проходит отгонку при предварительной биогазификации **4**.

Указанную модель используют для оценки концентрации азота в автоклаве биогазификации завода по производству биогаза, получающего в качестве своего сырья 50% - 50% (влажная масса) смесь кукурузного силоса и куриного помета, когда завод эксплуатируют в различных конфигурациях. Конфигурации для каждой серии моделирования представлены в таблице 3, параметры модели приведены в таблице 4, а результаты моделирования показаны на Фиг. 2.

Таблица 3.

Конфигурация	Удаление азота	Доля отходов воды
1	Аммонификация и последующая отгонка перед биогазификацией	0%
2	Аммонификация и последующая отгонка перед биогазификацией	100%
3	Отгонка после биогазификации	100%
4	Азот не удаляют	0%
5	Азот не удаляют	100%

Таблица 4.

Параметр	Значение
Общая концентрация элементарного азота для куриного помета [г/кг]	31,4
Общая концентрация элементарного азота для кукурузы [г/кг]	3,2
Доля всех твердых веществ для куриного помета [%]	63,93
Доля всех твердых веществ для кукурузы [%]	30,76
Летучие твердые вещества из общего содержания твердых веществ для куриного помета [%]	82,42
Летучие твердые вещества из общего содержания твердых веществ для кукурузы [%]	95,66
Гидравлическое время удерживания [d]	30
Нагрузка по органическим веществам [кг/(м ³ *d)]	4,0
Коэффициент удаления летучих твердых веществ [%]	80
Грамм азота, связанный с граммом твердых веществ [г/г]	0,0286
Доля воды для разбавления, прошедшей через аммонификацию и отгонку перед биогазификацией в конфигурациях 1 и 2 [%]	45
Доля аммиака, удаленного отгонкой в конфигурациях 1, 2 и 3 [%]	90
Доля общего элементарного азота обогащенного азотом сырья, которая будет находиться в форме аммиака после аммонификации в конфигурации 1 и 2 [%]	70
Исходная концентрация аммиачного азота в автоклаве для проведения биогазификации [г/л]	0,9

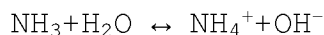
Результаты, которые проиллюстрированы на Фиг. 2 показывают, что для конфигурации 1 и 2 уровень аммиачного азота со временем, в течение приблизительно 125 дней, стабилизируется на уровне ниже 2 г/л, что ниже типичных уровней ингибирования. Для конфигураций 3 и 4 уровни аммиачного азота стабилизируются в течение аналогичного периода времени на уровне 3-4 г/л, что потенциально может привести к ингибированию. В конфигурации 5 уровни аммиачного азота быстро поднимаются выше типичных уровней ингибирования и стабилизируются на уровне более 12 грамм на литр, если рабочие параметры не изменяются, как только ингибирование обнаружено.

Результаты показывают, что сортировка сырья и обработка обогащенного азотом исходного сырья, с целью удаления азота путем аммонификации и последующей отгонки образовавшегося аммиака, позволяет использовать для разбавления исходного сырья только отходы воды после биогазификации, поддерживая при этом концентрацию аммиачного азота в реакторе биогазификации ниже типичных уровней ингибирования. Удаление отходов воды, отказ от использования отходов воды для разбавления и конфигурации без удаления азота все недостаточны для поддержания безопасной концентрации аммиачного азота в автоклаве биогазификации.

Пример 3

Удаление азота путем отгонки с помощью воздуха

Удаление аммиака путем отгонки с помощью воздуха зависит от величины pH и температуры. Увеличение pH используют для сдвига равновесия аммоний/аммиак в сторону формы свободного аммиака, которая легко испаряется. Ионы аммония (NH_4^+) существуют в равновесии с аммиаком (NH_3) в соответствии со следующей реакцией:



Повышенная температура и аэрация дополнительно увеличивают улетучивание, и образовавшийся газообразный аммиак может быть поглощен в нейтральном или кислом растворе. В данном примере для удаления и извлечения аммиака использована система газопромывной колонны типа воздухоотделитель-кислотный скруббер.

В соответствии с приведенной в данном описании установкой по способу настоящего изобретения (см. приведенное выше подробное описание, озаглавленное "Установка для проведения процесса" в части Фиг. 3), доводили pH подвергнутой аммонификации и центрифугированию жижи из куриного помета (27,4 л) до 10,04 путем добавления раствора NaOH (50%) из контейнера 9. После регулирования pH жижу из куриного помета подавали в установку удаления аммиака с помощью питающего насоса. Устройство для удаления аммиака в данном случае представляло собой полупромышленную установку для отгонки с воздухом, высота насадки в которой равнялась 2,15 м, а внутренний диаметр равнялся 16 см. Жижу из куриного помета нагревали до 60°C, и аммиак переводили из жидкой фазы в газообразную фазу с помощью противотока воздуха (поток жидкости 5 л/мин, расход воздуха 75 л/мин). Газообразный аммиак затем направляли в скруббер, где аммиак улавливался раствором серной кислоты с образованием сульфата аммония в качестве конечного продукта. Отгонку аммиака продолжали в течение 75 мин, что приводило к удалению аммиака на 98,4%. Исходная и конечная концентрации аммиака и уровни pH представлены в таблице 5.

Таблица 5

Исходное сырье	Исходное содержание аммиака (мг/л)	pH на старте	Конечное содержание аммиака (мг/л)	pH в конце	% удаления аммиака
Аммонифицированный куриный помет	5560,0	10,04	89,0	8,68	98,4

Удаление азота также проводили с использованием установки для отгонки с воздухом лабораторного масштаба, имевшей внутренний диаметр 47 мм и общую высоту 75 см. Порцию из перьев индейки аммонифицировали (первоначальное общее содержание твердых веществ 12%) в течение 14 дней при 50°C, после чего инактивировали при температуре 95°C в течение 1 час. Твердые частицы отделяли просеиванием и центрифугированием. Процесс отгонки/обработки в скруббере перьев индейки после ферментативного гидролиза проводили по тем же принципам, что и изложенные выше, но с использованием раствора лимонной кислоты и фосфата в качестве абсорбирующей кислоты. Указанный поглощающий раствор получали, растворяя гидроксиапатит из костей обработкой раствором лимонной кислоты, в соответствии со способами, представленными в патенте США № 8691551 В1. Отгонку проводили при 43°C в течение 5,5 час, добавив в процессе отгонки в общей сложности 4 мл 50%-ного раствора NaOH, при постоянном потоке воздуха 25 л/мин. Степень удаления аммиака составила 90,9%.

Пример 4

Демонстрация экспериментальной проверки концепции в пилотном масштабе

Преимущества, которые предоставляет система по настоящему изобретению (т.е. "процесс компании Ductor") при производстве биогаза были продемонстрированы в пилотной системе. Два параллельных реактора получения биогаза (объем 40 л) работали в термофильных условиях в течение 58 дней с использованием

А) подвергнутого аммонификации и отгонке аммиака исходного сырья (процесс компании Ductor) или

В) исходного сырья без обработки (обычный способ).

Инокулят метаногенных бактерий получали из автоклава биогазификации, используемого на заводе по переработке сточных

вод (завод очистки сточных вод Viikinmäki, Хельсинки, Финляндия), и поддерживали путем подачи осадка сточных вод ($OLR=1 \text{ кг VS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; $HRT=20$ дней, температура= 50°C) в течение 64 дней до начала демонстрации. Реакторы эксплуатировали с нагрузкой по органическим веществам (OLR), равной $2 \text{ кг летучих твердых веществ (VS) m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, и гидравлическим временем удерживания (HRT) 21 дня. Через 21 день OLR повышали до $3 \text{ кг VS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ для проверки функциональных возможностей процесса при более высокой концентрации исходного сырья. Использованное сырье представляло собой смесь 50:50 (масс./масс.) куриного помета и кукурузного силоса.

Термофильные условия (50°C) использовали в данном эксперименте в обоих реакторах. Тем не менее, как при проведении аммонификации, так и при получении биогаза, возможны температурные условия в интервале от мезофильных до термофильных, то есть от 30 до 60°C . В процессе компании Ductor куриный помет аммонифицировали в течение 5-7 дней при температуре 50°C . В начале проведения аммонификации исходный материал ($TS \ 5,2-8,4\%$, масс./масс.) инокулировали с использованием $2,5\%$ (об./об.) смешанной бактериальной популяции S1, которую культивировали, используя методы, описанных в Примере 1 заявки на патент США № 20140271438 A1, которая включена в данное описание посредством ссылки. В качестве альтернативы, как инокулят использовали 10% (по объему) предыдущей порции из процесса аммонификации. Перемешивание проводили в течение одной минуты каждые 20 мин с помощью погружного насоса. По окончании аммонификации $63,3-83,6\%$ азота, находящегося в исходном сырье, превратилось в аммиак. Разделение жидкой и твердой фракции проводили с помощью декантерной центрифуги (DCE 205-00-32, GEA Westfalia, Германия). Полученные жидкие и твердые фракции имели общее содержание твердых веществ $1,5-3,3\%$ и $26,4-29,8\%$, соответственно.

Извлечение аммиака проводили в полупромышленной установке отгонки с воздухом, как описано выше в примере 3. Жидкость после отгонки аммиака объединяли с твердой фракцией в той же

пропорции, что и перед декантированием. Для приготовления 50:50 смеси исходного сырья перед проведением аммонификация к куриному помету добавляли эквивалентное по массе количество кукурузного силоса. Исходное сырье разбавляли синтетической отработанной водой, содержащей такую же концентрацию аммония, которая имелась в то же самое время в реакторе биогазификации. В обычном процессе, 50:50 смесь (масс./масс.) куриного помета и кукурузного силоса разбавили синтетической отработанной водой, как описано выше. Затем исходное сырье непосредственно подавали в реактор биогазификации.

Как видно из результатов, представленных в таблице 6, начальное состояние реакторов было весьма сходным в отношении концентрации аммония и производства метана. В промежутке между днями 5 и 25, реакторы для получения биогаза, в которых проводили обычные процессы, показали несколько более высокую производительность по метану, чем реакторы для проведения процесса компании Ductor. После 26 дней эффект ингибирования под действием аммония стал очевиден в обычном процессе, в результате чего начиная со дня 51 наблюдалось постепенное снижение продукции метана до уровня ниже 60% от количества метана, полученного в процессе Ductor.

В процессе Ductor концентрация аммония оставалась в достаточной степени постоянной (в диапазоне от 0,5 до 0,75 г L⁻¹) в течение всего цикла. В обычном процессе наблюдалось увеличение приблизительно от 1 до 4,2 г L⁻¹, а ингибирование под действием аммония становилось очевидным, когда концентрация превышала 1,5 г L⁻¹.

В используемом исходном сырье куриный помет и кукурузный силос имели молярные отношения C/N, равные 10,4 и 55, соответственно. Поэтому они подавались в процесс по маршрутам I и II, описанным выше и проиллюстрированным на Фиг. 1.

Сравнение процесса Ductor и традиционного процесса также проводили с использованием настоящих, несинтетических отходов воды из реактора биогазификации в качестве разбавителя для сырья. В этом эксперименте сырье состояло только из куриного помета. Результаты были похожи: в течение 30-дневного цикла

концентрация аммония оставалась ниже 1 г L^{-1} в процессе Ductor, но увеличивалась от 1,6 до 3,9 г L^{-1} в обычном процессе. В данном эксперименте, когда отношение C/N в подвергнутом аммонификации и отгонке сырье упало до 15, было обнаружено увеличение концентрации аммония в реакторе получения биогаза. Это означает, что в дополнение к использованию различных маршрутов для направления потока исходного материала в способе, эффективность системы аммонификации и удаления азота может быть использована для контроля общего уровня аммиачного азота в реакторе биогазификации. Кроме того, результат показывает, что исходное сырье с молярным отношением C/N меньше чем 15 должно быть подвергнуто аммонификации и удалению азота.

При изучении аммонификации многочисленных исходных материалов авторы настоящего изобретения определили, что закисление стало причиной неудачи при аммонификации обогащенных азотом исходных материалов, содержащих более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS. Обогащенное азотом сырье с менее чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS может быть непосредственно направлено на аммонификацию. Если сырье вызывает закисление, то стадия предварительной аммонификации обогащенного азотом сырья требуется перед добавлением вызывающего закисление сырья в реактор аммонификации.

В ходе демонстрации в пилотном масштабе метан наиболее эффективно получали при концентрациях аммония меньше $1,5 \text{ г}$ на литр содержимого реактора. С учетом влияние использования альтернативных исходных материалов и вариации бактериального сообщества в реакторе для получения биогаза, было установлено, что диапазон концентрации аммония $0,1\text{--}3 \text{ г}$ на литр приводит к оптимальному продуцированию метана. Это приблизительно соответствует общей концентрации аммиачного азота $0,1\text{--}2,5 \text{ г}$ на литр. Как уже пояснялось выше, общая концентрация элементарного азота должна быть, по крайней мере, $0,3 \text{ г}$ на литр, чтобы поддерживать рост бактериального сообщества в реакторе получения

биогаза. Таким образом, с учетом доли аммонийного азота, а также требований по азоту бактериального сообщества, максимально допустимая концентрация общего элементарного азота составляет 2,8 г на литр.

Таблица 6

Процесс Ductor в сравнении с обычным процессом получения биогаза. Оба процесса проводили в течение 58 дней в 40-литровых автоклавах биореакторах с использованием смеси 50:50 (масс./масс.) куриного помета и кукурузного силоса в качестве сырья. Результаты представлены как средние по двум параллельным реакторам. Расхождение между указанными двумя реакторами обычно было меньше 10%, а в некоторых редких случаях составляло от 10 до 15%.

Дни от начала	OLR [кг VS м ⁻³ d ⁻¹]	Концентрация аммония [мг L ⁻¹]		Сравнительное производство метана [%]	
		Процесс Ductor	Обычный процесс	Процесс Ductor	Обычный процесс
2	2	752	1014	100	95
7	2	718	1075	100	109
14	2	731	1204	100	112
23	3	543	1502	100	111
28	3	504	1676	100	85
37	3	655	2183	100	79
44	3	677	2728	100	79
51	3	729	3343	100	57
58	3	679	4216	100	57

Включение посредством отсылки

В данном описании процитированы многочисленные ссылки, все из которых во всей их полноте включены в данное описание посредством ссылки.

Испрашивание приоритета

Данная заявка испрашивает приоритет предварительной заявки США с серийным номером N 61/973577, поданной 1 апреля 2014 г., содержание которой во всей полноте включено в данное описание посредством ссылки.

Декларация о депонировании

Культуры следующего биологического вещества депонированы в следующем международном депозитари:

Centraalbureau voor Schimmelcultures (CBS)

Uppsalaalalan 8
3584 CT Utrecht
The Netherlands

в условиях, которые удовлетворяют требованиям Будапештского договора о международном признании депонирования микроорганизмов для целей патентной процедуры.

Поступление в международный депозитарий

<u>Депонированная</u>	<u>смешанная</u>	<u>Инвентарный номер CBS</u>	<u>Дата</u>
<u>бактериальная популяция</u>			<u>депонирования</u>
S1		CBS 136063	22 августа 2013

Процитированные ссылки

Патентные документы

US 4022665 05/1977 Ghosh *et al.*
US 6716,351 B2 04/2004 Fassbender
EP 1181252 B1 04/2004 Bakke *et al.*
EP 1320388 B1 11/2005 Bonde & Pedersen
EP 0970922 B1 09/2007 Moro *et al.*
US 7309435 B2 12/2007 Rozich
EP 2220004 B1 09/2012 Gerritsen & Blankenborg
US 8613894 B2 12/2013 Zhao *et al.*
US 8642304 B2 02/2014 Raap *et al.*
US 8691551 B1 04/2014 Lahtinen *et al.*
EP 2039775 A2 03/2009* Iwai *et al.*
WO 2013038216 A1 03/2013* Kovács *et al.*
EP 2578558 A1 04/2013* Natta & Donati
EP 2614890 A1 07/2013* Wennergren & Christensen
US 20140271438 A1 09/2014* Oksanen *et al.*

*Дата публикации

Другие публикации

Balkwill, D.L., Leach, F.R., Wilson, J.T., McNabb, J.F., White, D.C. 1988. Equivalence of microbial biomass measures based on membrane lipid and cell wall components, adenosine triphosphate, and direct counts in subsurface aquifer sediments. *Microbial Ecology* 16: 73-84.

Bengelsdorf, F.R., Gerischer, U., Langer, S., Zak, M., Kazda, M. 2012. Stability of a biogas-producing bacterial,

archaeal and fungal community degrading food residues. *FEMS Microbiology Ecology* 84: 201-12.

Dowd, S.E., Wolcott, R.D., Sun, Y., McKeehan, T., Smith, E., Rhoads, D. 2008. Polymicrobial nature of chronic diabetic foot ulcer biofilm infections determined using bacterial tag encoded FLX amplicon pyrosequencing (bTEFAP). *PLoS ONE* 3(10): e3326.

Fagerbakke, K.M., Haldal, M., Norland, S. 1996. Content of carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and phosphorus in native aquatic and cultured bacteria. *Aquatic microbial ecology* 10: 15-27.

Flythe M., Russell, J. 2006. Fermentation acids inhibit amino acid deamination by *Clostridium sporogenes* MD1 via a mechanism involving a decline in intracellular glutamate rather than protonmotive force. *Microbiology* 152: 2619-24.

Ramsay, I., Pullammanappallil, P. 2001. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry. *Biodegradation* 12: 247-57.

Resch, C., Wörl, A., Waltenberger, R., Braun, R., Kirchmayr, R. 2011. Enhancement options for the utilization of nitrogen rich animal by-products in anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 102: 2503-10.

Sundberg, C., Al-Soud, W.A., Larsson, M., Alm, E., Yekta, S.S., Svensson, B.H., Sorensen, S.J., Karlsson, A. 2013. 454 pyrosequencing analyses of bacterial and archaeal richness in 21 full-scale biogas digesters. *FEMS Microbiol. Ecol.* 85: 612-626.

Wolcott, R., Gontcharova, V., Sun, Y., Dowd, S.E. 2009. Evaluation of the bacterial diversity among and within individual venous leg ulcers using bacterial tag-encoded FLX and Titanium amplicon pyrosequencing and metagenomic approaches. *BMC Microbiology* 9: 226.

Zhang, C., Yuan, Q., Lu, Y. 2014. Inhibitory effects of ammonia on methanogen *mcrA* transcripts in anaerobic digester sludge. *FEMS Microbiology Ecology* 87: 368-77.

Списки последовательностей

<110> Ductor Oy
Ketola, Ari
Koskenniemi, Kerttu
Lahtinen, Minna
Nummela, Jarkko
Virolainen, Nina
Virkajarvi, Ilkka

<120> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

<130> 44545-1007-U

<140>

<141>

<150> 61/973,557

<151> 2014-04-01

<160> 2

<170> PatentIn version 3.5

<210> 1

<211> 19

<212> ДНК

<213> Искусственная

<220>

<223> Универсальный бактериальный праймер 16S

<220>

<221> misc_feature

<222> (11)..(11)

<223> n is a, c, g, or t

<400> 1

gagtttgatc ntggctcag

19

<210> 2

<211> 18

<212> ДНК

<213> Искусственная

<220>

<223> Универсальный бактериальный праймер 16S

<220>

<221> misc_feature

<222> (3)..(3)

<223> n is a, c, g, or t

<220>

<221> misc_feature

<222> (8)..(8)

<223> n is a, c, g, or t

<220>

<221> misc_feature

<222> (14)..(14)

<223> k is t or g

<400> 2
gtnttaacngc ggckgctg

18

2

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ оптимизации получения биогаза из одного или более исходных материалов, где получение биогаза проводят, по меньшей мере, во втором реакторе, при этом способ включает:

(a) определение содержания общего элементарного азота (N) в летучих твердых веществах (VS) или молярного отношения углерода к азоту (C/N) в одном или более исходных материалах, и

(b) определение содержания общего элементарного азота или содержания общего аммиачного азота, или молярного отношения C/N в содержимом второго реактора,

где исходный материал обогащен азотом при молярном отношении C/N в исходном материале меньше 15, или при содержании общего элементарного азота в VS в исходном материале, превышающем 40 г N на килограмм VS,

где исходный материал обогащен углеродом при молярном отношении C/N в исходном материале более 15, или при содержании общего элементарного азота в летучих твердых веществах в исходном материале, составляющем менее 40 г N на килограмм VS,

где статус азота во втором реакторе является оптимальным при молярном отношении C/N в содержимом реактора, составляющем от 5,0 до 12, или при количестве общего аммиачного азота в содержимом реактора, составляющем от 0,1 до 2,5 г на литр, или при количестве общего элементарного азота в содержимом реактора, составляющем от 0,3 до 2,8 г на литр,

(c) в том случае, когда определение статуса азота на стадии (a) или на стадии (b) указывает на то, что исходный материал обогащен азотом или что второй реактор имеет меньше, чем оптимальное молярное отношение C/N или выше, чем оптимальное содержание общего аммиачного или элементарного азота, обработку обогащенного азотом исходного материала в первом реакторе, по меньшей мере, одним видом аммонифицирующих бактерий для получения аммиачного дигестата, где аммиачный дигестат представляет собой дигестат, образовавшийся в первом реакторе, в котором исходное сырье аммонифицируют до момента, когда, предпочтительно, более чем 50% общего элементарного азота в исходном сырье преобразовано в аммиак,

(d) доставку аммиачного дигестата из первого реактора в систему удаления азота,

(e) обработку аммиачного дигестата в системе удаления азота с получением дигестата со сниженным содержанием аммиака, где дигестат со сниженным содержанием аммиака представляет собой аммиачный дигестат, пропущенный через систему удаления азота так, что, по меньшей мере, 80% аммиачного азота удалено,

(f) доставку дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы удаления азота во второй реактор;

(g) когда определение статуса азота на стадии (a) указывает на то, что исходное сырье обогащено углеродом, доставку обогащенного углеродом сырья непосредственно во второй реактор;

(h) когда определение статуса азота на стадии (b) указывает на то, что второй реактор имеет большее, чем оптимальное молярное отношение C/N или более низкое, чем оптимальное содержание общего аммиачного или элементарного азота, доставку обогащенного азотом сырья непосредственно во второй реактор;

при этом способ дополнительно включает,

(i) получение биогаза из доставленного сырья с использованием во втором реакторе, по меньшей мере, одного вида метаногенных микроорганизмов, и

(j) определение статуса азота в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота и контроль эффективности системы удаления азота и потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор.

2. Способ по п. 1, в котором, когда молярное отношение C/N в содержимом второго реактора превышает оптимальный диапазон, или содержание общего элементарного или аммиачного азота в содержимом второго реактора находится ниже оптимального диапазона, азот доставляют во второй реактор посредством осуществления одной или более из следующих операций:

(i) добавление аммиачного азота во второй реактор,

(ii) совместное дигерирование обогащенного азотом и обогащенного углеродом исходного сырья во втором реакторе,

(iii) доставка обогащенного азотом исходного сырья непосредственно во второй реактор без проведения аммонификации или удаления азота,

(iv) повышение концентрации общего содержания аммиачного азота или общего содержания элементарного азота в дигестате со сниженным содержанием аммиака посредством контроля эффективности системы удаления азота и регулирования потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор.

3. Способ по п. 1 или 2, где исходное сырье обрабатывают в первом реакторе до момента, когда более чем 50% общего элементарного азота в исходном сырье преобразовано в аммиак.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где, по меньшей мере, одним видом аммонифицирующих микроорганизмов является продуцирующая аммиак смешанная бактериальная популяция S1, депонированная в CBS под регистрационным № 136063.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где способ удаления азота включает извлечение аммиака в виде аммиачной воды или соли аммония.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий уменьшение количества твердых веществ в аммиачном дигестате перед введением его в систему удаления азота.

7. Способ по п. 6, дополнительно включающий введение твердых веществ, удаленных из аммиачного дигестата, непосредственно во второй реактор.

8. Способ по п. 6, дополнительно включающий введение твердых веществ, удаленных из аммиачного дигестата, в процесс извлечения фосфора до переноса указанных твердых веществ во второй реактор.

9. Способ по п. 8, дополнительно включающий извлечение фосфора в виде раствора фосфата или осадка соли; и использование раствора фосфата в качестве поглотителя в системе удаления азота.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий разделение дигестата из второго

реактора на твердую фракцию с повышенным содержанием твердых веществ и жидкую фракцию с пониженным содержанием твердых веществ; и рециклирование жидкой фракции в первый или во второй реактор.

11. Способ по п. 1, где температура в первом реакторе и/или во втором реакторе находится в мезофильном диапазоне, т.е. в диапазоне от 30°C до 40°C.

12. Способ по п. 1, где температура в первом реакторе и/или во втором реакторе в термофильном диапазоне, т.е. в диапазоне от 45°C до 60°C.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, где аммонификацию осуществляют в первом реакторе следующим образом:

во-первых, обогащенное азотом сырье, содержащее менее чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, подают в первый реактор для проведения предварительной аммонификации,

во-вторых, обогащенное азотом сырье, обогащенное азотом сырье, содержащее более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, подают в первый реактор для непрерывной аммонификации с предварительно аммонифицированным сырьем.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, где газ, полученный в первом реакторе, направляют во второй реактор для повышения выхода биогаза.

15. Система для оптимизации получения биогаза из исходного сырья, при этом система включает:

первый реактор для обработки сырья для осуществления аммонификации для получения аммиачного дигестата,

систему для удаления азота для получения дигестата со сниженным содержанием аммиака из аммиачного дигестата,

второй реактор для получения биогаза из дигестата со сниженным содержанием аммиака,

средства для отдельной доставки различных типов исходного сырья в первый реактор,

средства для доставки аммиачного дигестата из первого

реактора в систему для удаления азота,

средства для подачи дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы для удаления азота во второй реактор и

средства для подачи сырья или аммиачного азота непосредственно во второй реактор.

16. Система по п. 15, где статус азота в способе контролируется с помощью:

первой измеряющей системы, определяющей содержание общего элементарного азота в летучих твердых веществах или молярное отношение углерода к азоту в исходном сырье,

второй измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота,

третьей измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в содержимом второго реактора,

средств для управления распределением обогащенного азотом сырья, обогащенного углеродом сырья или обогащенного азотом исходного сырья, содержащего более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг летучих твердых веществ в первый или второй реактор для поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

средств для регулирования эффективности системы удаления азота и потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, подаваемого во второй реактор, на основе данных измерений, полученных от второй и третьей измерительной системы, для поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

где исходный материал обогащен азотом при молярном отношении C/N в исходном сырье менее 15, или при общем содержании элементарного азота в VS в исходном материале,

превышающем 40 г N на килограмм VS,

где исходный материал обогащен углеродом при молярном отношении C/N в исходном сырье более 15, или при общем содержании элементарного азота в летучих твердых веществах исходного материала, составляющем менее 40 г N на килограмм VS, и

где статус азота в содержимом второго реактора является оптимальным при молярном отношении C/N, составляющим в диапазоне от 5,0 до 12, или при количестве общего аммиачного азота, составляющим в диапазоне от 0,1 до 2,5 г на литр, или при количестве общего элементарного азота, составляющим в диапазоне от 0,3 до 2,8 г на литр.

По доверенности

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ**

1. Способ оптимизации получения биогаза из одного или более исходных материалов, где получение биогаза проводят, по меньшей мере, во втором реакторе, при этом способ включает:

(a) определение содержания общего элементарного азота (N) в летучих твердых веществах (VS) или молярного отношения углерода к азоту (C/N) в одном или более исходных материалах, и

(b) определение содержания общего элементарного азота или содержания общего аммиачного азота, или молярного отношения C/N в содержимом второго реактора,

причем исходный материал обогащен азотом при молярном отношении C/N в исходном материале меньше 15, или при содержании общего элементарного азота в VS в исходном материале, превышающем 40 г N на килограмм VS,

при этом исходный материал обогащен углеродом при молярном отношении C/N в исходном материале более 15, или при содержании общего элементарного азота в летучих твердых веществах в исходном материале, составляющем менее 40 г N на килограмм VS,

причем статус азота во втором реакторе является оптимальным при молярном отношении C/N в содержимом реактора, составляющем от 5,0 до 12, или при количестве общего аммиачного азота в содержимом реактора, составляющем от 0,1 до 2,5 г на литр, или при количестве общего элементарного азота в содержимом реактора, составляющем от 0,3 до 2,8 г на литр,

(c) в том случае, когда определение статуса азота на стадии (a) или на стадии (b) указывает на то, что исходный материал обогащен азотом или что второй реактор имеет меньше, чем оптимальное молярное отношение C/N или выше, чем оптимальное содержание общего аммиачного или элементарного азота, обработку обогащенного азотом исходного материала в первом реакторе, по меньшей мере, одним видом аммонифицирующих бактерий для получения аммиачного дигестата, причем аммиачный дигестат представляет собой дигестат, образовавшийся в первом реакторе, в котором исходное сырье аммонифицируют до момента, когда, предпочтительно, более чем 50% общего элементарного

азота в исходном сырье преобразовано в аммиак,

(d) доставку аммиачного дигестата из первого реактора в систему удаления азота,

(e) обработку аммиачного дигестата в системе удаления азота с получением дигестата со сниженным содержанием аммиака, при этом дигестат со сниженным содержанием аммиака представляет собой аммиачный дигестат, пропущенный через систему удаления азота так, что, по меньшей мере, 80% аммиачного азота удалено,

(f) доставку дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы удаления азота во второй реактор;

(g) когда определение статуса азота на стадии (a) указывает на то, что исходное сырье обогащено углеродом, доставку обогащенного углеродом сырья непосредственно во второй реактор;

(h) когда определение статуса азота на стадии (b) указывает на то, что второй реактор имеет большее, чем оптимальное молярное отношение C/N или более низкое, чем оптимальное содержание общего аммиачного или элементарного азота, доставку обогащенного азотом сырья непосредственно во второй реактор;

при этом способ дополнительно включает,

(i) получение биогаза из доставленного сырья с использованием во втором реакторе, по меньшей мере, одного вида метаногенных микроорганизмов, и

(j) определение статуса азота в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота и контроль эффективности системы удаления азота и потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор,

причем способ осуществляют в системе, которая включает:

первый реактор для обработки обогащенного азотом исходного сырья для получения аммиачного дигестата,

систему для удаления азота для получения дигестата со сниженным содержанием аммиака из аммиачного дигестата,

второй реактор для получения биогаза из дигестата со сниженным содержанием аммиака, или из обогащенного углеродом исходного сырья, или обогащенного азотом исходного сырья,

средства для подачи аммиачного дигестата из первого реактора в систему для удаления азота,

средства для подачи дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы для удаления азота во второй реактор,

средства для подачи сырья или аммиачного азота непосредственно во второй реактор.

2. Способ по п. 1, в котором, когда молярное отношение C/N в содержимом второго реактора превышает оптимальный диапазон, или содержание общего элементарного или аммиачного азота в содержимом второго реактора находится ниже оптимального диапазона, азот доставляют во второй реактор посредством осуществления одной или более из следующих операций:

(i) добавление аммиачного азота во второй реактор,

(ii) совместное дигерирование обогащенного азотом и обогащенного углеродом исходного сырья во втором реакторе,

(iii) доставка обогащенного азотом исходного сырья непосредственно во второй реактор без проведения аммонификации или удаления азота,

(iv) повышение концентрации общего содержания аммиачного азота или общего содержания элементарного азота в дигестате со сниженным содержанием аммиака посредством контроля эффективности системы удаления азота и регулирования потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, направляемого во второй реактор.

3. Способ по п. 1 или 2, при котором исходное сырье обрабатывают в первом реакторе до момента, когда более чем 50% общего элементарного азота в исходном сырье преобразовано в аммиак.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, при котором, по меньшей мере, одним видом аммонифицирующих микроорганизмов является продуцирующая аммиак смешанная бактериальная популяция S1, депонированная в CBS под регистрационным № 136063.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, при котором способ удаления азота включает извлечение аммиака в виде аммиачной воды или соли аммония.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий уменьшение количества твердых веществ в аммиачном дигестате перед введением его в систему удаления азота.

7. Способ по п. 6, дополнительно включающий введение твердых веществ, удаленных из аммиачного дигестата, непосредственно во второй реактор.

8. Способ по п. 6, дополнительно включающий введение твердых веществ, удаленных из аммиачного дигестата, в процесс извлечения фосфора до переноса указанных твердых веществ во второй реактор.

9. Способ по п. 8, дополнительно включающий извлечение фосфора в виде раствора фосфата или осадка соли; и использование раствора фосфата в качестве поглотителя в системе удаления азота.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий разделение дигестата из второго реактора на твердую фракцию с повышенным содержанием твердых веществ и жидкую фракцию с пониженным содержанием твердых веществ; и рециклирование жидкой фракции в первый или во второй реактор.

11. Способ по п. 1, при котором температура в первом реакторе и/или во втором реакторе находится в мезофильном диапазоне, т.е. в диапазоне от 30°C до 40°C.

12. Способ по п. 1, при котором температура в первом реакторе и/или во втором реакторе в термофильном диапазоне, т.е. в диапазоне от 45°C до 60°C.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, при котором аммонификацию осуществляют в первом реакторе следующим образом:

во-первых, обогащенное азотом сырье, содержащее менее чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, подают в первый реактор для проведения предварительной аммонификации,

во-вторых, обогащенное азотом сырье, обогащенное азотом

сырье, содержащее более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг VS, подают в первый реактор для непрерывной аммонификации с предварительно аммонифицированным сырьем.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, при котором газ, полученный в первом реакторе, направляют во второй реактор для повышения выхода биогаза.

15. Система для оптимизации получения биогаза из исходного сырья, содержащая:

первый реактор для обработки обогащенного азотом сырья для осуществления аммонификации для получения аммиачного дигестата, систему для удаления азота для получения дигестата со сниженным содержанием аммиака из аммиачного дигестата,

второй реактор для получения биогаза из дигестата со сниженным содержанием аммиака, или из обогащенного углеродом исходного сырья, или из обогащенного азотом исходного сырья,

средства для доставки исходного сырья в первый реактор,

средства для доставки аммиачного дигестата из первого реактора в систему для удаления азота,

средства для подачи дигестата со сниженным содержанием аммиака из системы для удаления азота во второй реактор и

средства для подачи сырья или аммиачного азота непосредственно во второй реактор.

16. Система по п. 15, в которой статус азота в способе контролируется с помощью:

первой измеряющей системы, определяющей содержание общего элементарного азота в летучих твердых веществах или молярное отношение углерода к азоту в исходном сырье,

второй измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в дигестате со сниженным содержанием аммиака после удаления азота,

третьей измеряющей системы, определяющей количество общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярное отношение C/N в содержимом второго реактора,

средств для управления распределением обогащенного азотом

сырья, обогащенного углеродом сырья или обогащенного азотом исходного сырья, содержащего более чем 60 г моносахаридов, олигосахаридов, крахмалов или способных подвергаться ферментации пищевых волокон на кг летучих твердых веществ в первый или второй реактор для поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

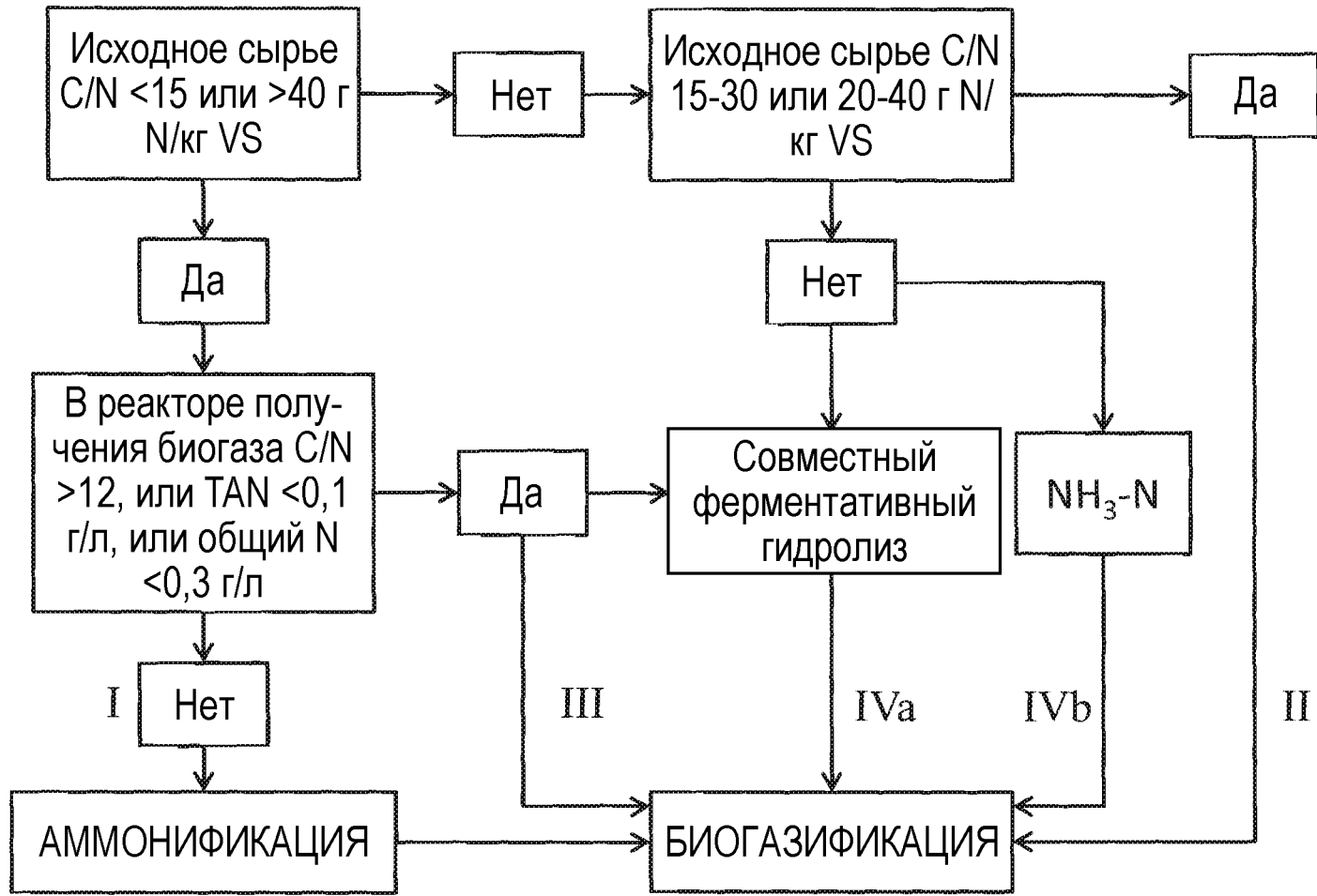
средств для регулирования эффективности системы удаления азота и потока дигестата со сниженным содержанием аммиака, подаваемого во второй реактор, на основе данных измерений, полученных от второй и третьей измерительной системы, для поддержания количества общего аммиачного азота, общего элементарного азота или молярного отношения C/N во втором реакторе в пределах оптимального диапазона,

причем исходный материал обогащен азотом при молярном отношении C/N в исходном сырье менее 15, или при общем содержании элементарного азота в VS в исходном материале, превышающем 40 г N на килограмм VS,

при этом исходный материал обогащен углеродом при молярном отношении C/N в исходном сырье более 15, или при общем содержании элементарного азота в летучих твердых веществах исходного материала, составляющем менее 40 г N на килограмм VS, и

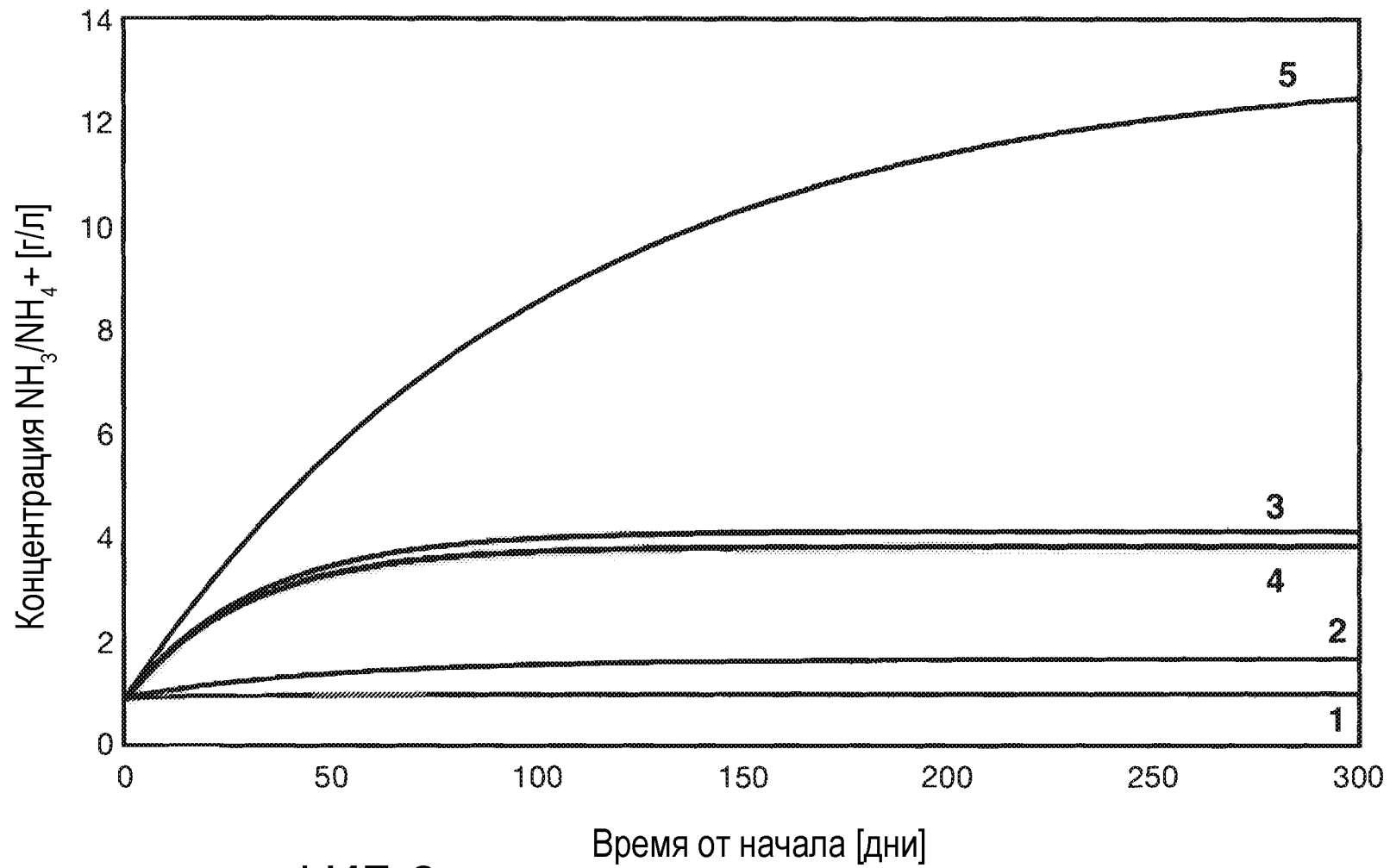
причем статус азота в содержимом второго реактора является оптимальным при молярном отношении C/N, составляющим в диапазоне от 5,0 до 12, или при количестве общего аммиачного азота, составляющим в диапазоне от 0,1 до 2,5 г на литр, или при количестве общего элементарного азота, составляющим в диапазоне от 0,3 до 2,8 г на литр.

По доверенности

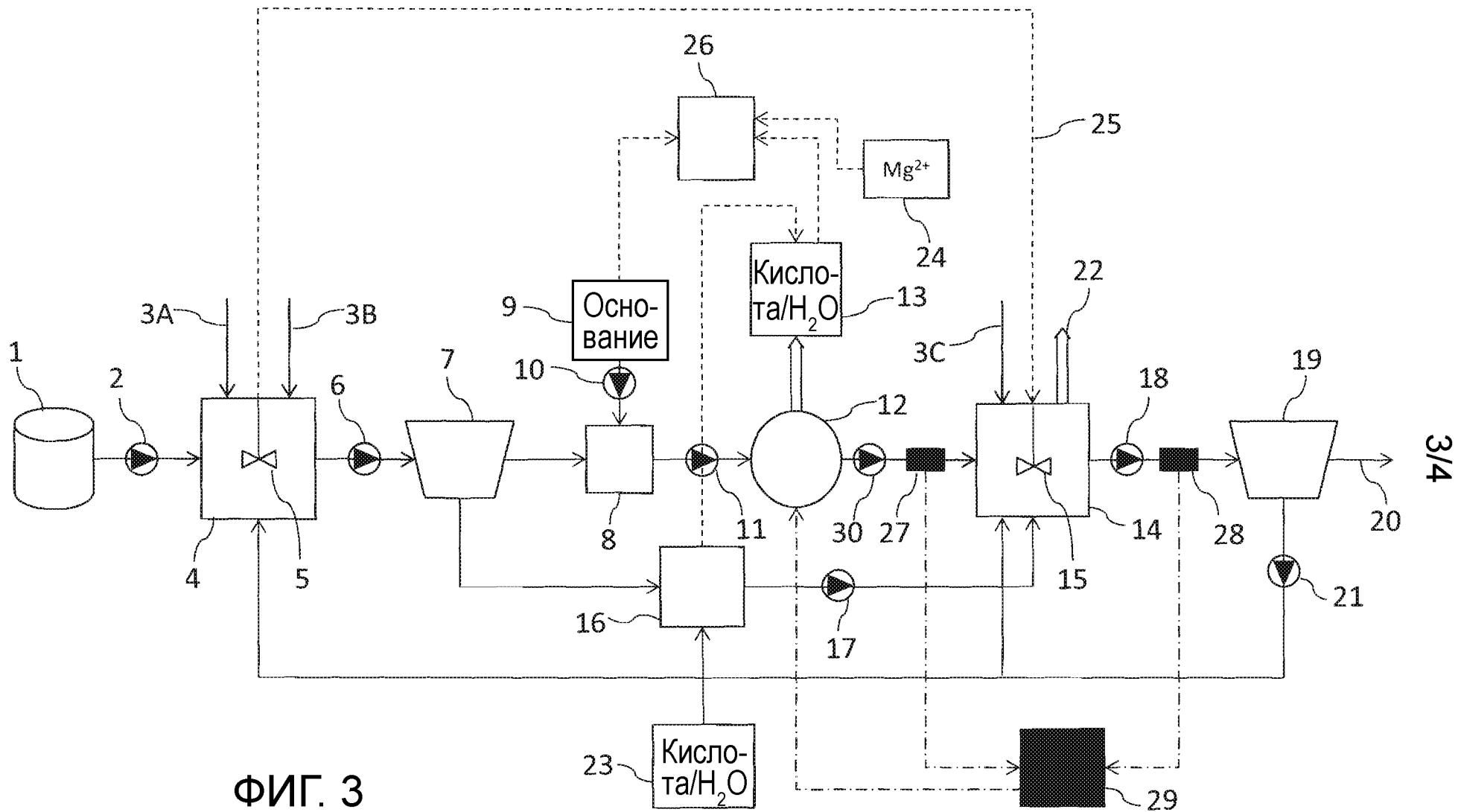


ФИГ. 1

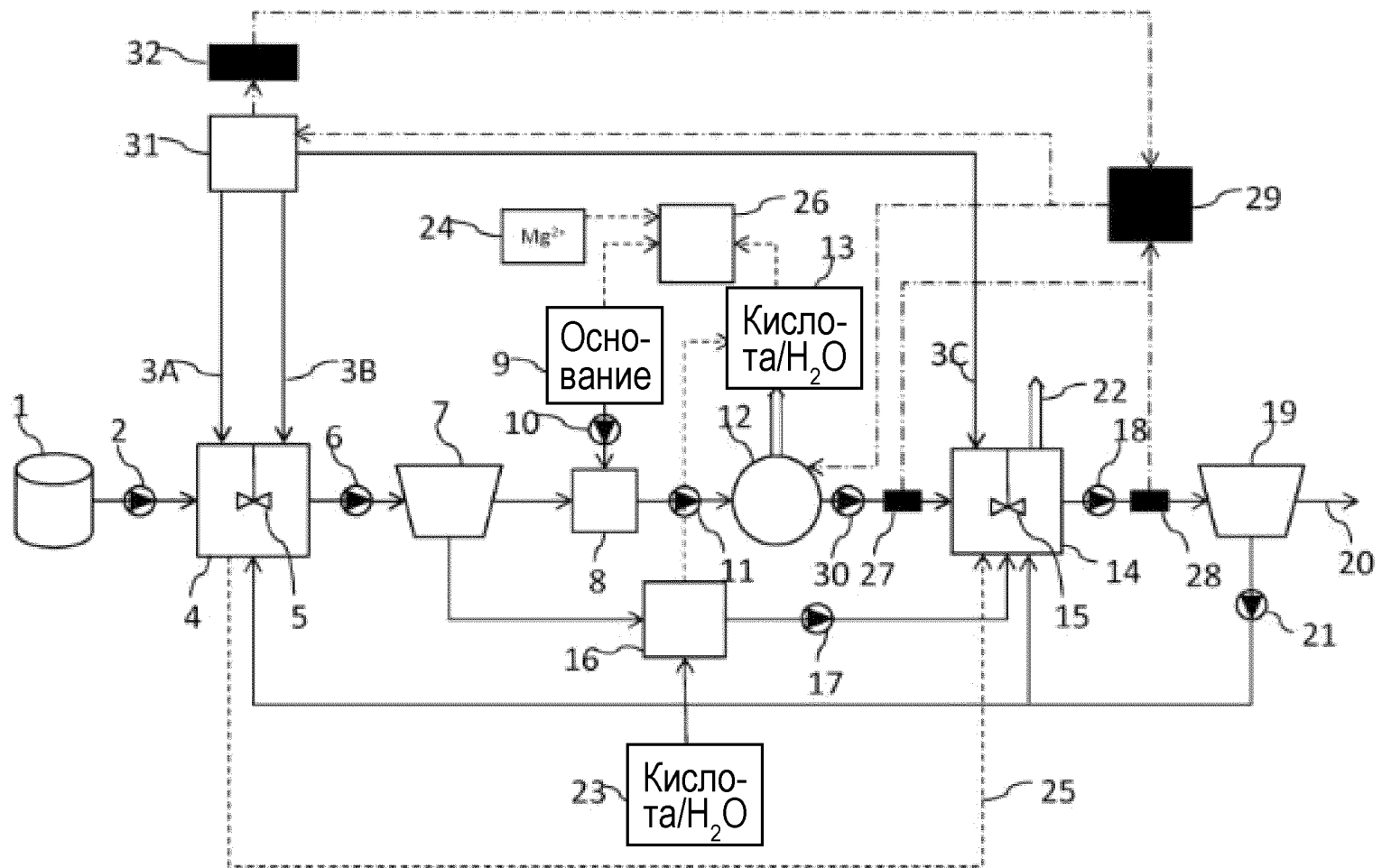
Концентрация аммиака/аммония



ФИГ. 2

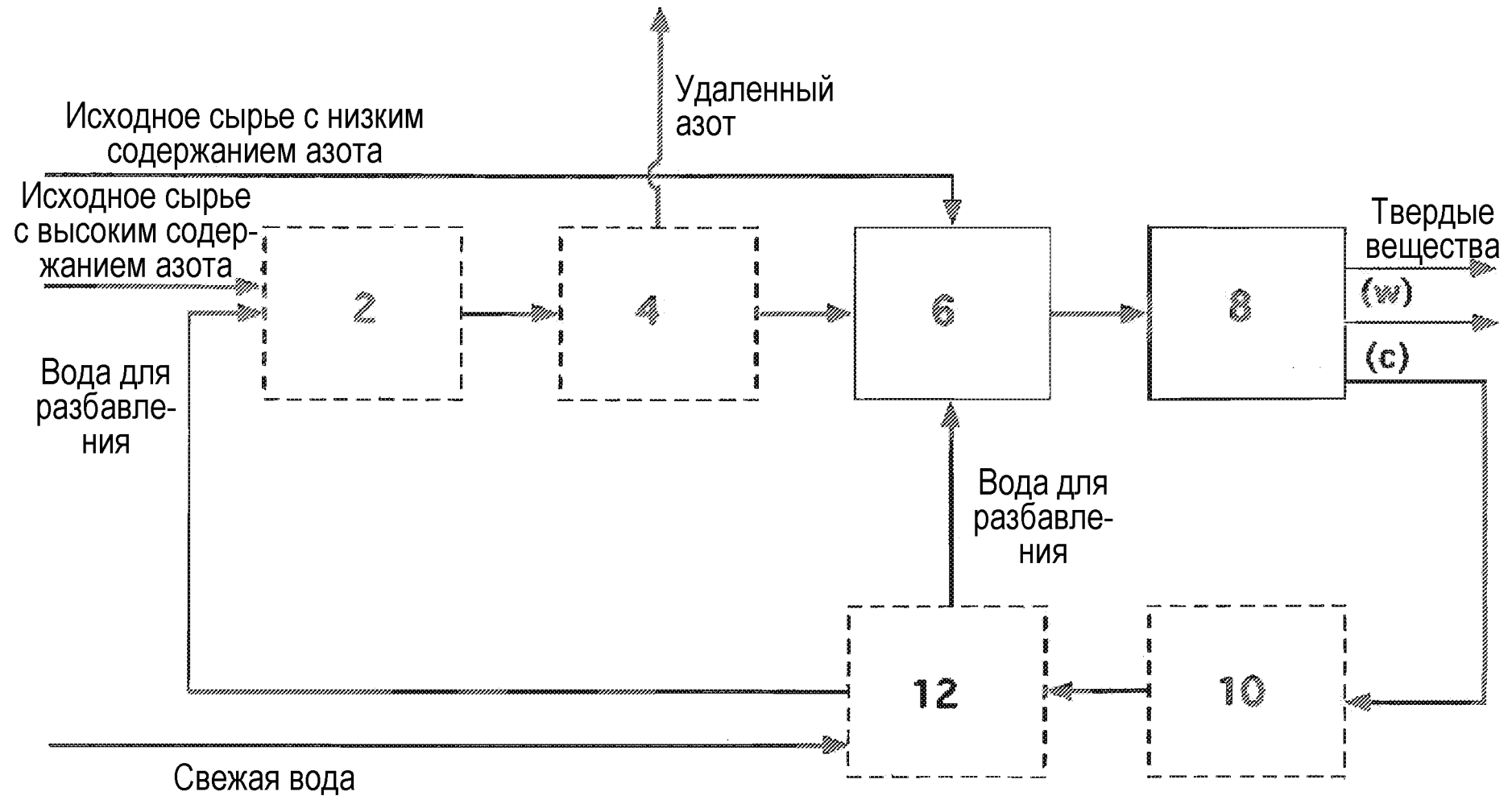


ФИГ. 3



ФИГ. 3

ФИГ. 4



4/4

(w) Отработанная вода, направляемая в отходы

(c) Рециклируемая отработанная вода