

УДК 628.336.6; 628.35; 62-62

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СУМІСНОГО ЗБРОДЖУВАННЯ ГНОЮ СВИНЕЙ ТА СИЛОСУ КУКУРУДЗИ

Кучерук П. П., м. н. с.

Матвєєв Ю. Б., к. ф.-м. н., с. н. с.

Ходаківська Т. В., інж.

Гелетуха Г. Г., к. т. н.

Інститут технічної теплофізики НАН України

Тел./факс: (044) 456-94-62, 453-28-56

Морозова Є. В., студентка

Перерва Є. С., студент

Національний технічний університет України «КПІ»

Тел./факс: 456-94-62, 453-28-56

Наведено результати експериментальних досліджень ефективності сумісного анаеробного збродження гною свиней з силосом кукурудзи при мезофільному ($35\pm 1^\circ\text{C}$) режимі в біореакторах періодичної дії. Отримано кінетичні константи Міхаеліса-Ментен.

Ключові слова: анаеробне збродження, біогаз, силос кукурудзи, гній свиней, кінетичні константи.

Проблема. Технологія сумісного анаеробного збродження гнойових відходів з рослинною сировиною не є новою і досить широко використовується в різних країнах світу. Безперечним лідером в цьому напрямку слід вважати Німеччину, де використання рослинних ко-субстратів стимулюється зі сторони держави фінансовими механізмами. На сьогодні під вирощування енергетичних культур (переважно кукурудзи) для виробництва біогазу в Німеччині використовується близько 500 тис. га сільськогосподарських земель [1]. Дорожня карта з виробництва біометану в країнах ЄС показує можливість виробництва біогазу в 27 країнах ЄС у 2020 р. в об'ємі, еквівалентному 29,43 млн. тонн н.е. [2]. Для цього достатньо буде використати 35 % усіх гнойових відходів тваринницьких ферм і вирощувати енергетичні культури під біогаз на 5 % сільськогосподарських земель. При цьому переважний об'єм біогазу планується виробляти саме з енергетичних культур – близько 3/5 частин.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ідея використання силосу кукурудзи для виробництва біогазу виникла в результаті пошуку альтернативних видів органічної сировини, що здатна значно розширити загальний потенціал виробництва біогазу через свою доступність на більшості територій, зокрема в країнах ЄС, збільшувати ефективність використання об'єму біореакторів при зброджуванні субстратів з низьким питомим енергетичним потенціалом (насамперед рідких гнойових відходів). Крім того, сумісне зброджування з силосом кукурудзи дозволяє збільшувати інтегральний ступінь розкладання органіки в сумішах з іншими субстратами. Так, групою італійських учених [3] експериментально встановлено, що збільшення масової частки сухої органічної речовини (COP) силосу кукурудзи в суміші з гноем великої рогатої худоби до 70 % в діапазоні органічного навантаження анаеробного біореактора проточного типу 4,45-7,78 гCOP/л/добу призводить до збільшення питомого виходу метану в 2,1 разу.

Із впровадженням «зеленого» тарифу на електричну енергію з біогазу використання технологій сумісного зброджування гнойових відходів з рослинними ко-субстратами в Україні може стати актуальним, оскільки при поточній собівартості вирощування кукурудзи на силос такі технології є привабливішими з економічної точки зору, ніж технології монозброджування гною. Основними передумовами поширення таких технологій в Україні є досить висока врожайність кукурудзи на більшості території.

В Україні в 2008 році не використовувалось близько 18 % сільськогосподарських угідь, частину яких без порушення агропромислового циклу можливо використати під вирощування кукурудзи. За даними авторів [4], загальний потенціал виробництва біогазу з кукурудзи, при використанні під її вирощування половини вільних сільськогосподарських угідь в Україні (близько 2 млн. га), складає близько 4 млрд. м³ СН₄ (4,93 млн. тонн н. е.) при врожайності 30 т/га.

Незважаючи на значні досягнення закордонних дослідників з вивчення процесів сумісного зброджування гнойових відходів з рослинними ко-субстратами, в т. ч. з силосом кукурудзи, закордонними дослідниками, в Україні досі нема достатньої бази наукових і інженерних розрахунків для обґрунтованого вибору технології анаеробного зброджування. Не вивчені основні закономірності розкладання органічної речовини в сумішах гнойових відходів з силосом кукурудзи, не встановлені оптимальні співвідношення вмісту органіки в таких сумішах і вплив температури процесу на інтенсивність утворення метану, нема відомостей про кінетичні константи швидкості анаеробного розкладання органіки в таких сумішах.

Широке використання кукурудзи як субстрату для виробництва біогазу обумовлене досить високим вмістом в її складі органічної речовини, що легко піддається розкладанню в процесі метанового бродіння та порівняно високою

врожайністю. Середня врожайність кукурудзи в країнах ЄС-15 склала 42,1 т/га, що відповідає близько 12,6 тСОР/га [5]. Вміст сухих речовин в сортах кукурудзи пізнього дозрівання (Tonale, PR34G13, Tixxus, LZM 600) складає 18-20% (за масою) на ранній стадії зрілості (після 97 днів вегетації) і сягає 43-53% на пізній стадії зрілості (після 151 дня вегетації) [6]. Сорти кукурудзи пізнього періоду дозрівання характеризуються досить високим співвідношенням С:N (до 42 після 150 днів вегетації), натомість сорти раннього та середнього періоду дозрівання – меншим співвідношенням С:N (близько 24 після 97 днів вегетації) [7].

З таблиці 1 видно, що зі збільшенням тривалості вегетації питомий вихід метану на одиницю маси СОР силосу кукурудзи помітно падає при збільшенні тривалості вегетації з 97 днів до 151. Вихід метану з 1 т свіжого силосу виростає в 1,9-2,5 разу. Для виробництва біогазу придатна вся наземна частина рослини кукурудзи, включаючи стебло, листя, початки та зерно. Більше того, закордонні дослідження показали, що зброджування суміші зерна кукурудзи з початками, лише зерна або лише стебел без зерна та початків призводить до зниження виходу метану на 43-70 % у порівнянні зі зброджуванням усієї наземної частини рослини (табл. 1).

Таблиця 1 – Компонентний склад і питомий вихід метану із сортів кукурудзи пізнього періоду дозрівання [6]

Сорт кукурудзи	Урожай	Склад кукурудзи різних сортів											Q _{мет} лн СН ₄ /кг СОР	
		% до СР										% до СМ		
		Бзаг	Жзаг	З	Лігн	Цел	ГЦел	С	Крох	Цукр	С/N	СР		СОР
Tonale	1	10,1	1,4	5,3	6,4	36,2	25,3	49,6	1,2	0,3	24,2	19,4	18,4	334
Tonale	2	7,9	2,1	4,8	5,3	28,6	38,0	49,9	20,2	1,0	39,6	29,8	28,3	283
Tonale	3	6,9	1,5	2,9	4,8	22,2	30,4	50,1	32,1	2,9	45,1	43,1	41,8	280
PR34G13	1	9,2	1,2	4,1	8,6	33,8	25,4	50,6	4,1	1,5	24,9	18,0	17,2	366
PR34G13	2	7,8	2,5	4,5	5,5	26,1	32,7	50,5	27,4	0,8	33,5	28,2	26,9	302
PR34G13	3	7,2	2,2	3,5	6,7	28,9	35,9	50,9	25,5	2,4	46,2	43,0	41,4	268
Tixxus	1	7,9	1,2	4,9	5,3	37,1	26,4	50,3	2,9	0,3	37,0	19,4	18,4	-
Tixxus	2	6,9	2,3	5,2	4,5	25,0	35,5	50,3	25,5	1,1	44,1	30,2	28,6	322
Tixxus	3	5,9	2,6	4,2	4,6	23,8	36,2	51,0	30,9	4,8	52,1	52,9	50,7	-
LZM 600	1	7,8	1,3	4,1	7,5	37,3	26,1	50,4	1,2	0,5	43,5	18,1	17,4	313
LZM 600	2	6,7	2,4	5,3	6,1	27,5	33,7	49,6	22,6	0,4	42,1	29,0	27,5	326
LZM 600	3	6,7	2,4	2,8	4,3	19,3	34,2	49,3	44,6	0,3	42,2	48,0	46,7	287

Примітки: урожай 1 – після 97 днів вегетації на стадії «молочної» зрілості; урожай 2 – після 122 днів вегетації на стадії «воскової» зрілості; урожай 3 –

після 151 днів вегетації на стадії повної зрілості; Бзаг – вміст білків загальний; Жзаг – вміст жирів загальний; З – вміст золи; Лігн – лігнін; Цел – вміст целюлози; ГЦел – вміст геміцелюлози; С – вміст вуглецю; Крох – вміст крохмалю; Цукр – вміст цукрози; С/Н – співвідношення вмісту вуглецю до азоту; СР – вміст сухої речовини; СОР – вміст сухої органічної речовини; СМ – свіжа маса; Q_{bg} – питоми вихід метану; нл – нормальний літр (273 К; 1,013 бар).

Очевидно, що використання кукурудзи різних сортів, зібраних у різний період, може помітно позначатись на інтенсивності протікання біохімічних процесів при метановому зброджуванні та загальному очікуваному виході біогазу, що обумовлює необхідність експериментальних досліджень для оптимізації сумісного метанового зброджування силосу кукурудзи того чи іншого сорту з гнойовими відходами.

Мета досліджень – експериментальним шляхом визначити вплив величини масової частки СОР силосу кукурудзи, вирощуваної на території України, в сумішах з гноєм свиней на ефективність метаногенезу, зокрема вихід і склад біогазу, інтенсивність розкладання органічної речовини. Дослідження виконані в непроточному режимі за температури 35 ± 1 °С.

Матеріали та методи. Базовими субстратами в експерименті були гній свиней та силос кукурудзи, модельними субстратами – суміші гною свиней з силосом кукурудзи, причому співвідношення СОР кукурудзи до СОР гною вибиралось в діапазоні від 0:100 до 100:0. Гній свиней відібрано з очисних споруд (накопичувальні резервуари осаду первинних відстійників) свиногокомплексу с. Калита Зразки стебел кукурудзи відібрано в період вегетації, коли висота їх наземної частини сягала 0,9-1,1 м. Як стартовий інокулянт використано зброжену масу з попередніх лабораторних досліджень. Характеристики усіх використаних субстратів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Характеристики базових субстратів та інокулянту

Показник	Інокулянт	Гній свиней	Силос кукурудзи
Вміст СР, %	2,1	5,7	21,9
Вміст СОР, % від СР	72,1	84,1	92,1

Після подрібнення стебел кукурудзи в подрібнювачі АЛ-КО типу New ТЕС 2400 R було утворено модельний силос, в якому виділено 11 фракцій з лінійними розмірами часток в діапазоні 0,2-37,9 мм і середньою масою 2,4-15,0 мг (табл. 3).

Таблиця 3 – Характеристика фракцій силосу кукурудзи

№ фракції	Маса частки	Лінійний розмір 1	Лінійний розмір 2	Лінійний розмір 3
	мг	мм	мм	мм
1	1,7	10,2	5,1	0,25
2	2,4	37,9	1,1	0,61
3	3,1	34,4	2,1	0,21
4	3,5	9,5	2,5	0,25
5	5,0	35,0	5,8	0,50
6	7,2	12,4	6,2	0,81
7	8,1	23,5	2,8	0,14
8	8,4	18,1	3,2	0,25
9	10,0	10,7	4,9	2,29
10	12,5	12,9	7,5	1,25
11	15,0	14,2	10,0	1,10

Найбільша частка в суміші фракцій силосу (близько 75 %) припала на фракцію № 4 з середнім лінійним розміром 4 мм та вагою 3,5 мг (рис. 1).

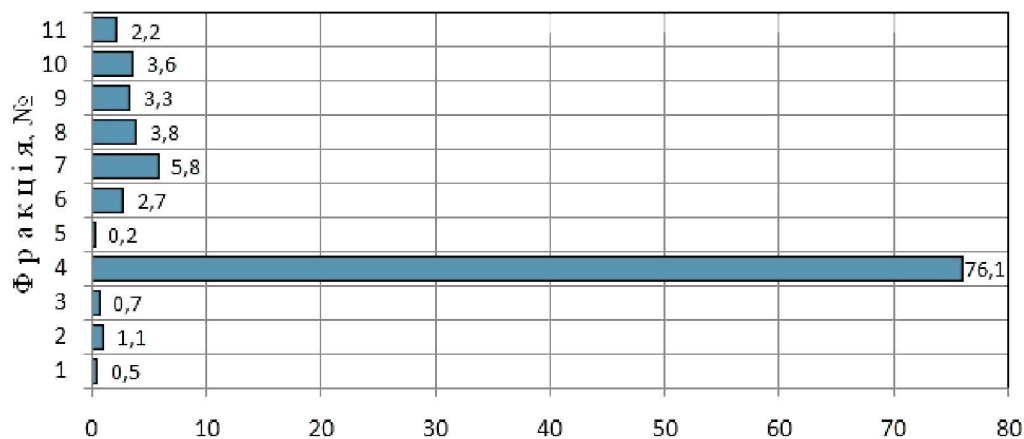
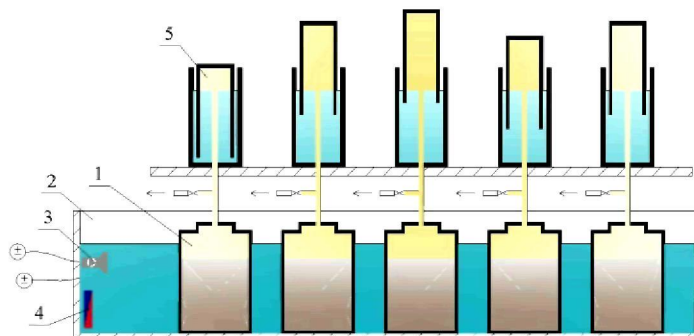


Рисунок 1 – Розподіл часток фракцій силосу в суміші



Рисунок 2 – Загальний вид часток фракції № 4

Для проведення експериментальних досліджень використано 2 ряди біореакторів об'ємом 2 л кожний (основний і дублюючий) з системами накопичення, вимірювання об'єму, відведення та визначення складу біогазу. Принципова схема та загальний вид експериментального стенда показана на рисунках 3 і 4.



1 – реактор; 2 – ємність з теплоносієм (вода); 3 – мішалка; 4 – термостабілізатор;
5 – еудіометр

Рисунок 3 – Принципова схема експериментального стенда



Рисунок 4 – Загальний вид експериментального стенда

Вимірювання об'єму біогазу здійснювалось візуальним способом за показами рухомої частини еудіометра. Об'єм утвореного біогазу приведено стандартним методом до нормальних умов (273 К; 101,325 кПа) для сухого газу. Вміст метану, двоокису вуглецю та сірководню в біогазі вимірювався цифровими газоаналізаторами GEM-500 і Dräger X-am 7000. Для визначення вмісту сухої речовини та сухої органічної речовини використано стандартні методики (вміст вологи та сухого залишку згідно з ГОСТ 26713-86, вміст золи – ГОСТ 26714-86).

Результати досліджень. Як свідчать результати досліджень (табл. 4), збільшення частки СОР силосу в суміші з гноєм свиней призводило до збільшення

інтенсивності виходу біогазу з одиниці робочого об'єму біореактора – до 25 % у порівнянні з моно-зброджуванням гною. Натомість монозброджування силосу призводило до падіння пікового значення виходу метану та середньої інтенсивності утворення біогазу протягом дослідного періоду.

Таблиця 4 – Основні результати експериментальних досліджень

Номер реактора	1	2	3	4	5	6
Співвідношення СОР в суміші (Інокулянт: гній: силос), %	(10:90:0)	(12:75:13)	(12:61:27)	(13:43:44)	(14:23:63)	(15:0:85)
Початкова концентрація СОР модельної суміші, гСОР/л	67,99	71,72	76,49	82,93	92,02	105,8
Максимальний питомий вихід біогазу, $\text{нм}^3/(\text{м}^3\text{добу})/\text{день експерименту}$	0,81 / 20	0,98 / 14	1,03 / 14	1,23 / 3	1,60 / 3	1,70 / 3
Максимальний питомий вихід CH_4 , $\text{нм}^3/(\text{м}^3\text{добу})$ за день експерименту	0,58 / 20	0,77 / 14	0,79 / 14	0,79 / 13	0,91 / 6	0,85 / 6
Середній питомий вихід біогазу, $\text{м}^3/(\text{м}^3\text{добу})$	0,41	0,43	0,45	0,48	0,50	0,45
Питомий вихід CH_4 , нл/гСОР, що розпалась	0,502	0,494	0,501	0,468	0,490	0,367
Максимальна концентрація H_2S , ppm	244	295	314	236	168	100
Середня концентрація H_2S (перші 30 діб), ppm	116,8	99,7	89,6	85,1	57,7	16,1
Ступінь розкладання СОР (80-й день експерименту)	52,0	53,8	53,4	55,6	55,1	58,8
Константа Міхаеліса-Ментен, гСОР/л	32,1	34,1	34,0	33,5	34,4	33,1

Примітним є те, що процес метаноутворення відбувся в усіх дослідних зразках при стартовому органічному навантаженні інокулянту від 5,5 до 8,1 гСОР/гСОР_{ін.} Динаміка зміни інтенсивності утворення метану протягом експерименту вказує на пригнічення активності метаноутворюючих бактерій на початкових етапах в тестах, де співвідношення СОР гною та кукурудзи складало 1:1 і більше. Найтриваліша лаг-фаза процесу спостерігалась в тесті на монозброджування гною, де стартове навантаження інокулянту склало 8,1 СОР/гСОР_{ін.} Пік виходу біогазу та метану в тесті на моно-зброджування гною припав на 20-й день експерименту, а в тесті на моно-зброджування силосу кукурудзи – на 3-й і 6-й день спостережень відповідно.

Питомий вихід метану з одиниці маси внесеної органічної речовини утворених модельних сумішей гною з силосом виявився нижчим, аніж в тесті на монозброджування гною. Найнижче значення спостерігалось в тесті на монозброджування силосу кукурудзи – 0,367 нл/гСОР, що вказує на сповільнену динаміку розкладання органіки.

Графоаналітичним методом з використанням інтерпретації відомого рівняння Міхаеліса-Ментен отримано константу швидкості розкладання органіки в усіх дослідних сумішах. При цьому збільшення частки СОР кукурудзи в сумішах разом зі збільшенням початкової концентрації СОР призводило до зростання цієї константи з 32,1 до 34,4 гСОР/л. При монозброджуванні силосу кукурудзи, не зважаючи на найвищу стартову концентрацію СОР в реакторі, константа Міхаеліса-Ментен виявилась нижчою, ніж в усіх дослідних сумішах гною з кукурудзою – 33,1 гСОР/л.

Аналіз динаміки виходу метану показує, що для тестів з кукурудзою 80 % від утвореного протягом часу експозиції метану сформувався протягом 20-25 діб, з помітною закономірністю до зниження часу експозиції зі зростанням частки СОР силосу. Натомість при монозброджуванні гною подібна ефективність досягнута на 30-й день експерименту.

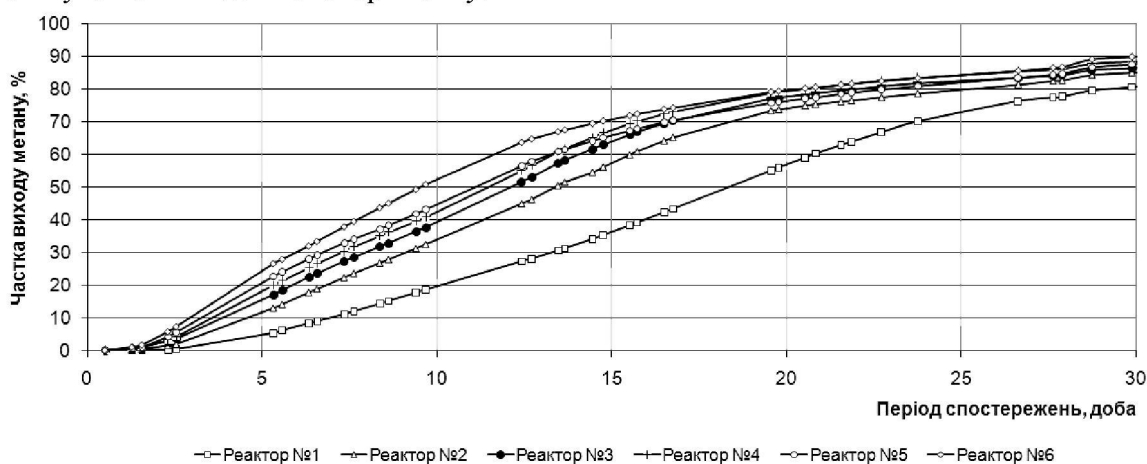


Рисунок 5 – Зміна частки виходу метану в часі

Збільшення частки СОР кукурудзи позначилось також на вмісті в біогазі сірководню. Вже при співвідношенні СОР гною до СОР кукурудзи 4 (реактор № 2) середня концентрація сірководню за період тесту 30 діб знизилась на 14,6 % з 116,8 до 99,7 ppm.

Висновки

1. Сумісне зброджування силосу кукурудзи з гноєм свиней – ефективніше з точки зору інтенсивності метаноутворення в порівнянні з монозброджуванням гною.

2. Найінтенсивніше розкладання органічної речовини відбувається при співвідношенні СОР гною та силосу кукурудзи в суміші, що дорівнює 0,365.
3. Константа швидкості метаноутворення збільшується при збільшенні частки СОР силосу кукурудзи в сумішах до 77 % і не перевищує значення 34,4 гСОР/л.
4. Навантаження органічної речовини анаеробного мулу свіжою сумішшю вище 6 гСОР/гСОР призводить до помітного збільшення лаг-фази процесу метаноутворення і свідчить про інгібування.
5. Потенціал утворення метану при моно-зброджуванні силосу кукурудзи складає 0,367 нл/гСОР при ступені розкладання органіки 58,8 %.

Перелік посилань

1. German Biogas Assotiation German Biogas Association FvB e.V. (2009) (з веб-сайту <http://ihk.pl>)
2. Biogas Road Map for Europe. Renewable Energy House, Brussels – October, 2009. (з веб-сайту: <http://aebiom.com>).
3. *Comino E.* Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix (2010) / E. Comino, M. Rosso, V. Riggio // *Bioresource Technology*. – 2010. – 101, pp. 3013-3019
4. *Кучерук П. П.* Перспективи виробництва біогазу в Україні / П. П. Кучерук, Ю. Б. Матвеев, Т. В. Ходаківська // *Відновлювана енергетика*. – 2011, № 3 (в друці).
5. Eurostat, 2003. Informationsdienst des Statistischen Amtes der Europäischen Gemeinschaften (Eurostat) in Zusammenarbeit mit dem Statistischen Bundesamt. Berlin. <http://www.eu-datashop.de/>.
6. *Amon T.* Biogas production from maize and dairy cattle manure – Influence of biomass composition on the methane yield / T. Amon, B. Amon, Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer, L. Gruber // *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118 (2007), p.p. 173-182.
7. *Amon T., Kryvoruchko V., Amon B., Zollitsch W., Pötsch E.* Biogas production from maize and clover grass estimated with the methane energy value system (з інтернет ресурсу: www.nas.boku.ac.at)

RESEARCH OF EFFICIENCY OF ANAEROBIC CO-DIGESTION PIG MANURE AND SILO MAIZE

Summary. Batch test results of anaerobic co-digestion of pig manure with maize silage at the mezophilic (35±1°C) conditions are given. Michaelis-Menten kinetic constant are estimated.