

УДК 628.35; 62-62

П.П.Кучерук, Ю.Б.Матвєєв, канд.фіз.-мат.наук, Т.В.Ходаківська (Ін-т технічної теплофізики НАН України, Київ)

Дослідження ефективності метаногенезу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ з рослинними рештками

Наведено результати експериментальних досліджень ефективності сумісного анаеробного зброджування гною ВРХ з рослинними рештками при психрофільному ($22\pm 1^\circ\text{C}$) та мезофільному ($35\pm 1^\circ\text{C}$) режимах в умовах періодичного завантаження біореактора. Запропоновано методику оцінки ефективності процесу за ступенем розпаду сухої органічної речовини.

Представлены результаты экспериментальных исследований эффективности совместного анаэробного сбраживания навоза крупного рогатого скота с растительными остатками при психрофильном ($22\pm 1^\circ\text{C}$) и мезофильном ($35\pm 1^\circ\text{C}$) режимах в условиях периодической загрузки биореактора. Предложена методика оценки эффективности процесса по степени распада сухого органического вещества.

Останнім часом у світі все більше уваги приділяється розвитку технологій отримання альтернативних енергоносіїв, серед яких належне місце зайняли технології отримання газоподібного палива з органічної маси. В Україні існує тенденція до інтенсивного розвитку цього сегменту відновлюваної енергетики, а тому питання пошуку оптимальних, як з економічної, так і з екологічної точки зору, рішень є на часі.

Найбільш відомою та апробованою в усьому світі технологією отримання газоподібного палива є анаеробне зброджування органічної маси з виділенням біогазу, що на 55-70% складається з метану, на 30-45% – з вуглекислого газу та менш, ніж на 1% – з інших газів (сірководень, азот, ароматичні вуглеводні тощо).

Виробництво біогазу в країнах ЄС у 2007 р. склало 6012,4 тис. т н.е. і виросло у порівнянні з 2006 р. на 21,2% [1]. У висновках до досліджень, проведених Öko-Institut та Institut für Energetik (Лейпциг, Німеччина), йдеться мова про можливість виробництва в одній лише Німеччині у 2020 році більше біогазу, ніж імпортується природного газу з Росії в країні ЄС на сьогодні [2]. Біогаз виробляють як з гнойових стоків тваринницьких ферм, так і з цілого ряду органічних відходів рослинного та тваринного походження. Останнім часом намітилася стійка тенденція до використання для виробництва біогазу енергетичних рослин (кукурудзи, сорго, конюшини тощо).

Згідно досліджень авторів, технічно досяжний потенціал виробництва біогазу із гнойових

відходів тваринницьких ферм в Україні складає 1718,6 тис. т н.е. При виробництві біогазу з відходів промисловості (цукрових, пивних, спиртових, молокопереробних заводів) та силосної кукурудзи такий потенціал можливо збільшити не менше, ніж у 3 рази. Інтенсивна реалізація цього потенціалу вимагає насамперед наявності економічно доцільних та ефективних технологічних і технічних рішень у концепціях біогазових установок вітчизняного виробництва.

В Україні вже сьогодні побудовані та функціонують 3 великі біогазові установки на базі тваринницьких комплексів (с. Оленівка Дніпропетровської обл., с. В.Крупіль та смт. Терезине Київської обл.). Експлуатуються також біогазова установка, збудована на базі Лужанського спиртового заводу, та біогазова установка на базі картоплепереробного підприємства ЗАТ "Крафт Фудз Україна". Відомо про проект будівництва біогазового парку на базі цукрового заводу, де планується виробляти до 40 млн м³ біогазу на рік, який у подальшому будуть очищати та подавати в газотранспортну мережу України [3]. Всі установки побудовані за західноєвропейськими технологіями та з великою часткою імпортного обладнання, що обумовлює їх відносно високу вартість, а тому обмежує поширення.

Історія вітчизняних досліджень починається ще за часів СРСР, коли було проведено ряд досліджень та створено прототипи біогазових установок. Зокрема наукові дослідження проводилися у ВАСХНІЛ, АКГ ім. Памфілова, ГипроНИИсель-

хоз, КТИПП, Запорізькому ЦНІПТИ-МЭЖ та інших установах. Значний внесок у створення перших вітчизняних біоенергетичних установок зробили спеціалісти Сумського МНПО ім. Фрунзе, інституту НДКомпресормаш, Харківського політехнічного інституту в тісній співпраці з вченими інституту мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного АН України, інституту біохімії ім. А.Н. Баха АН Росії [4].

На сьогоднішній день дослідниками з різних країн світу встановлено, що на ефективності метаногенезу позначаються цілий ряд факторів, серед яких найбільш важливими є наступні: компонентний склад органічної сировини, що завантажується в біореактор (вміст білків, жирів, вуглеводів, азоту та вуглецю, мікроелементів); температура та рН реакційного середовища; навантаження біореактора органічною речовиною (кг СОР/м³·добу); співвідношення С:N; інтенсивність та частота перемішування вмісту біореактора тощо.

Попри інтенсивний розвиток технології анаеробного зброджування у світі, сучасний поступ вітчизняної науки в цьому напрямку слід вважати незначним, головним чином, через брак сучасних наукових досліджень. Слід зауважити, що результати проведених десятиріччя тому досліджень не можна у повній мірі покласти в основу нових. Приміром, сучасний тип годування та утримання тварин значною мірою відрізняється від такого на початку 90-х років минулого сторіччя, а це позначається і на компонентному складі гнойових стоків. Подібним чином неправомірно використовувати результати досліджень, проведених на основі подібних субстратів в інших регіонах планети. При цьому загальні закономірності процесів можна враховувати при проведенні нових досліджень.

Серед останніх наукових досліджень в Україні слід відзначити роботи Лукашевича Є.А. з дослідження процесу анаеробного зброджування молочної сироватки (2003) [5], Дичко А.О. з дослідження термофільного метанового зброджування стоків олійно-жирових підприємств (2002) [6], Таргоні В.С. з дослідження метанового зброджування безпідстилкового гною ВРХ в мезофільному режимі (1999) [7]. Як видно, усі проведені дослідження базувались на монозброджуванні окремих типів субстратів. Натомість численні сучасні

дослідження доводять той факт, що використання полікомпонентних сумішей субстратів приводить як до збільшення загального та питомого виходу біогазу, так і до інтегрального збільшення глибини розпаду органічної речовини в суміші у порівнянні з монозброджуванням [8–12].

Аналіз досвіду експлуатації понад 60-ти біогазових станцій у Німеччині показав, що лише 14% з них працюють на одному субстраті. На переважній більшості станцій практикують сумісне зброджування 2-10 та більше косубстратів (рис. 1). При цьому разом зі збільшенням частки косубстратів у суміші збільшується питомий вихід метану (рис. 2).

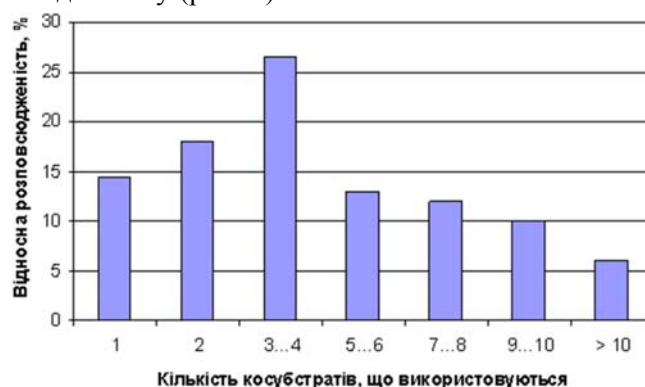


Рис. 1. Відносна поширеність біогазових станцій у Німеччині за кількістю косубстратів у суміші [13].

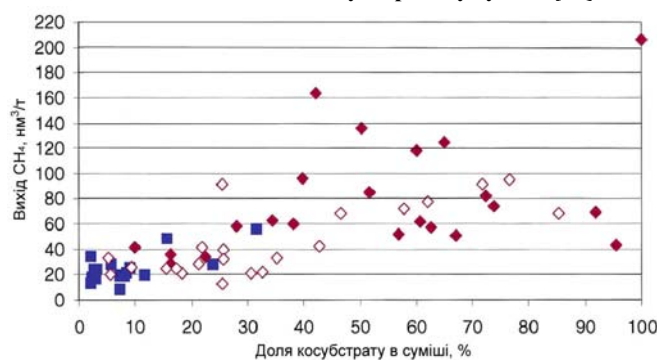


Рис. 2. Вихід метану в залежності від дольового вмісту косубстратів у суміші [13]:

- – з використанням енергетичних рослин;
- ◇ – без використання енергетичних рослин;
- ◆ – з використанням жирів, гліцерину тощо.

З огляду на перспективність напрямку сумісного анаеробного зброджування гнойових відходів тваринницьких ферм з косубстратами, в тому числі й з рослинними, було поставлено задачу провести такі експериментальні дослідження на базі лабораторії біоенергетики Інституту технічної теплофізики НАН України. Дослідження проведено в рамках проекту E! 4528 "BIOREACTOR"

Міжнародної Європейської інноваційної науково-технічної програми EUREKA.

Метою досліджень було встановлення ефективності зброджування в психрофільному ($22\pm 1^\circ\text{C}$) та мезофільному ($35\pm 1^\circ\text{C}$) режимах гною ВРХ з рослинними косубстратами на предмет ступеня розпаду органічної речовини, виходу біогазу та вмісту в ньому метану, вуглекислого газу, кисню та сірководню. Дослідження проводилися в лабораторних біореакторах з робочим об'ємом 16 л, принципова схема і загальний вигляд яких показано на рис. 3 та рис. 4 відповідно.

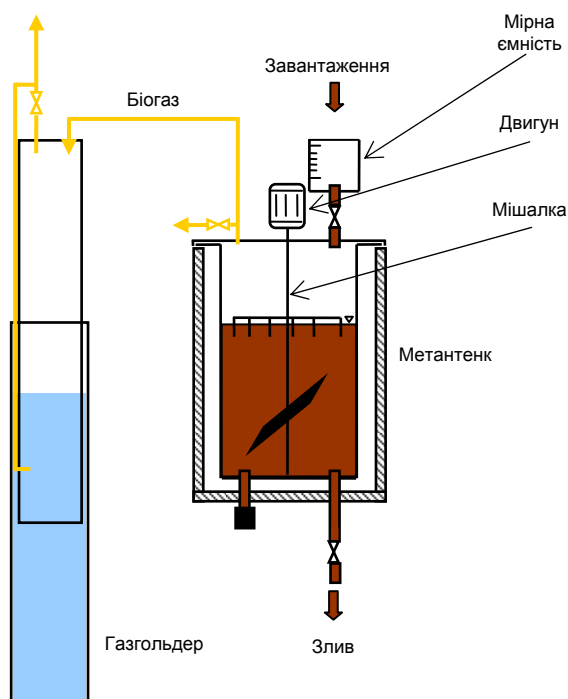


Рис. 3. Схема експериментальної установки.

Біореактор обладнано системою підігрівання та контролю температури, системою перемішування, відведення біогазу, подачі та вивантаження

сировини. Для накопичення та вимірювання об'єму утвореного біогазу були використані зовнішні газгольдери типу "труба в трубі" з гідрозатором. Для вимірювання рівня концентрації метану, двоокису вуглецю, кисню та сірководню було використано портативні цифрові газоаналізатори типу GEM-500 та Drager X-am 7000.



Рис. 4. Загальний вигляд експериментальної установки.

Для досліджень були використані субстрати з характеристиками, наведеними в таблиці 1. Оцінку вмісту сухої речовини (СР) та сухої органічної речовини (СОР) виконано за стандартними методиками [14, 15]. При оцінюванні вмісту Б:Ж:В в косубстратах були використані дані згідно [16], у гноєві ВРХ – дані згідно [17].

Таблиця 1. Компонентний склад використаних в експериментах субстратів

Показник	Гній ВРХ	Зелена трава	Вижимки яблук	Суміш з овочевих відходів (морква, картопля, буряк, цибуля, перець – 1:1:1:1:1)
Вміст СР, %	5,87	24,92	29,94	14,8
Вміст СОР, % від СР	89,06	84,1	94,8	93,4
Білки, %	1,66	2,25	0,4	1,5
Жири, %	0,34	0,25	0,4	0,12
Вуглеводи, %	4,02	7,23	11,8	11,36
Теоретичний вихід метану, л/кг вихідного матеріалу	16,1	25,1	76,2	33,6

Для аналізу ступеня розпаду органіки була використана наступна залежність:

$$R_d = \frac{V_{bg}^a}{V_{bg}^t}, \quad (1)$$

де V_{bg}^a – фактичний об’єм виділеного метану на момент часу τ_i , л; V_{bg}^t – теоретичний потенціал виходу метану при розпаді всієї органічної речовини суміші субстратів, л.

Теоретичний потенціал виходу метану обчислюється за наступною залежністю:

$$V_{bg}^t = \sum_{i=1}^n Q_{VS_{dec}}^i \cdot \bar{q}_{bg}^i, \quad (2)$$

де \bar{q}_{bg}^i – питомий вихід метану при розпаді СОР і-го субстрату суміші, л/г; $Q_{VS_{dec}}^i$ – маса СОР і-го субстрату суміші, г, що теоретично може розпастися за анаеробних умов, яка обчислюється за наступною залежністю:

$$Q_{VS_{dec}}^i = R_{lim}^i \cdot Q_{VS}^i, \quad (3)$$

де R_{lim}^i – теоретичний ступінь розпаду СОР і-го субстрату суміші, %; Q_{VS}^i – маса СОР і-го субстрату суміші, що завантажена в біореактор, г.

$$R_{lim} = (0,92C_{fat} + 0,62C_{ch} + 0,34C_{prt}) \cdot 100, \quad (4)$$

де C_{fat} , C_{ch} , C_{prt} – відповідно вміст жирів, вуглеводів та білків, у г на 1 г СОР.

Наведена оцінка ступеня розпаду органіки показує величину, що відповідає повному розщепленню органічних сполук в анаеробних умовах до про-

стих речовин (метану, двоокису вуглецю та води).

У відповідності до плану експерименту були проведені дослідження процесу зброджування власне гною ВРХ при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$, зброджування сумішей гною ВРХ з рослинними косубстратами при температурах $22 \pm 1^\circ\text{C}$ та $35 \pm 1^\circ\text{C}$. Дослідження проведено в режимі періодичного завантаження біореакторів модельними розчинами субстратів.

При монозброджуванні гною ВРХ при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$ найбільший питомий вихід біогазу склав 0,045 л на л об’єму біореактора за добу, середній – 0,021 л/л·добу. При цьому концентрація метану не перевищувала 33,3% і варіювалася в межах 18-33,3%, вміст сірководню не перевищував 20 ppm.

Додавання косубстратів помітно підвищило як середній питомий вихід біогазу, так і вміст у ньому метану (таблиця 2). При цьому вміст сірководню не перевищував 15 ppm.

Як видно з результатів досліджень, збільшення частки СОР зеленої трави в суміші з гноєм ВРХ призвело до зниження виходу як біогазу, так і метану. При цьому скоротилася тривалість процесу до досягнення максимальної величини питомого виходу біогазу та метану, а також спостерігалася синхронність у динаміці зміни їх виходу. При додаванні яблучних вижимків та овочевих відходів пік виходу метану помітно відставав у часі по відношенню до піку виходу біогазу, причому середні величини виходу біогазу помітно зросли по відношенню до такого при зброджуванні гною ВРХ із зеленою травою.

Таблиця 2. Основні показники серії експериментальних досліджень ефективності зброджування сумішей гною ВРХ та зеленої біомаси при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$

Показники процесу	Гній ВРХ + зелена трава (0,8% за СОР)	Гній ВРХ + зелена трава (2,4% за СОР)	Гній ВРХ + вижимки яблук (13,3% за СОР)	Гній ВРХ + суміш овочевих відходів (6,6% за СОР)
Максимальний питомий вихід біогазу, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$ / день експерименту	0,222 / 15	0,108 / 3	0,412 / 3	0,575 / 6
Максимальний питомий вихід метану, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$ / день експерименту	0,136 / 15	0,059 / 3	0,164 / 12	0,277 / 12
Середній питомий вихід біогазу за добу, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$	0,093	0,064	0,220	0,265
Середній вміст метану, %	56,5	50,8	44,3	54,4
Вміст сірководню, ppm	6-15	6-8	0-6	0-5

Аналіз розрахунків ступеня розпаду органічної речовини показує, що у всіх дослідних випадках ефективність зброджування є недостатньою для стабілізації гнойової суміші протягом 15-25 діб (рис. 5). Найкраща динаміка та найвищий ступінь розпаду органіки спостерігається при сумісному зброджуванні гною із сумішшю овочевих відходів.

Слід відмітити, що у випадках використання яблучних вижимків та овочевих відходів динаміка розпаду органіки в суміші з гноем після 25-го дня експерименту зберігала позитивний тренд, що вказує на можливе збільшення ефективності розпаду при збільшенні тривалості процесу зброджування. Натомість при зброджуванні гною із зеленою травою спостерігалось суттєве уповільнення динаміки розпаду органіки вже на 19-й день експерименту, що в свою чергу вказує на неефективність пролонгації процесу.

Загалом додавання рослинних косубстратів помітно підвищило ефективність зброджування гною ВРХ, при цьому середній питомий вихід біогазу в порівнянні з таким при монозброджуванні гною у психрофільному режимі (0,021 л/(л·добу)) збільшився:

- для суміші гній + зелена трава (0,8 % за COP) – у 4,4 рази;
- для суміші гній + зелена трава (2,4 % за COP)

– у 3 рази;

- для суміші гній + вижимки яблук (13,3 % за COP) – у 10,5 разів;
- для суміші гній + овочеві відходи (6,6 % за COP) – у 12,6 разів.

Середня концентрація метану в біогазі збільшилася в 2,26; 2,03; 1,77 та 2,18 разів відповідно.

Підняття температури реакційного середовища до $35 \pm 1^\circ\text{C}$ суттєво покращило динаміку розпаду органіки та виходу метану при сумісному зброджуванні гною ВРХ з яблучними вижимками та сумішшю овочевих відходів (табл. 3, рис. 6). У випадку сумісного зброджування з травою такий ефект був помітно меншим. Після 20-го дня експерименту динаміка розпаду органіки в сумішах гною з фруктовими та овочевими відходами зберігала позитивний тренд, при цьому ступінь розпаду органіки можна вважати достатнім для стабілізації біохімічних процесів при зберіганні збродженої суміші в умовах навколишнього середовища. Ефективне зброджування гною ВРХ із зеленою травою мало місце 10-12 діб, після чого процес суттєво уповільнився. Ступінь розпаду органіки в даному випадку не перевищував 15% на 19-й день експерименту, що свідчить про недостатній рівень стабілізації гнойових відходів перед скидом у навколишнє середовище.

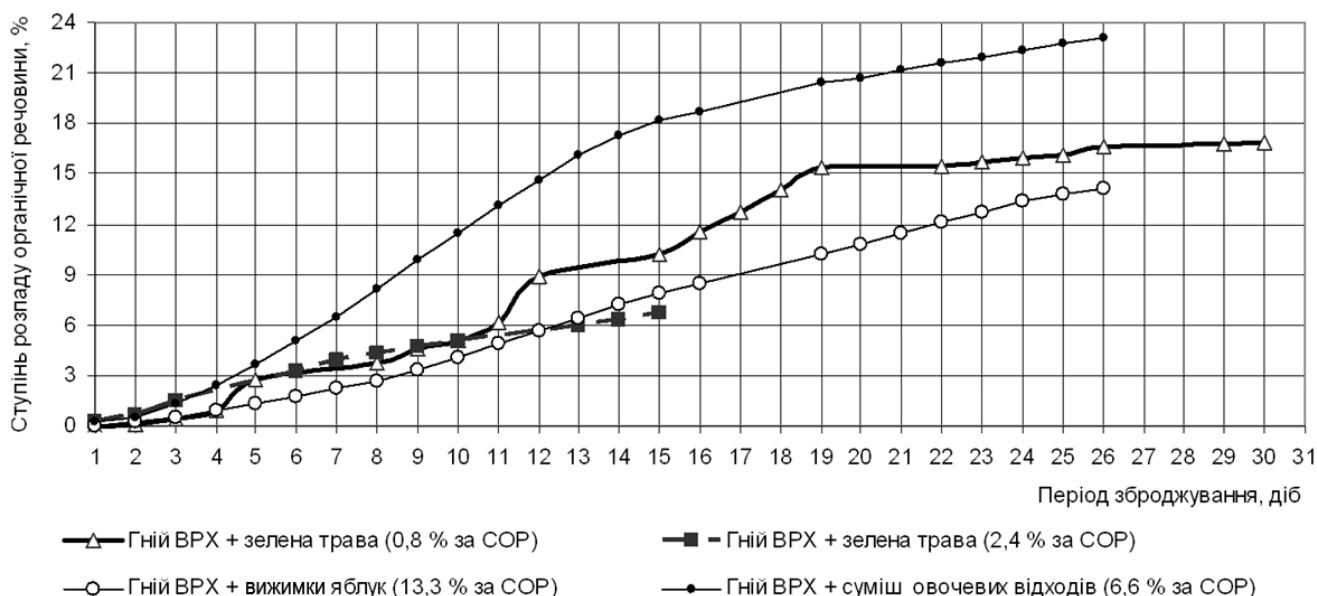


Рис. 5. Порівняльна динаміка розпаду органічної речовини при зброджуванні сумішей гною ВРХ з рослинними рештками при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Таблиця 3. Основні показники серії експериментальних досліджень ефективності зброджування сумішей гною ВРХ та зеленої біомаси при температурі 35±1°C

Показники процесу	Гній ВРХ + зелена трава (3,1% за СОР)	Гній ВРХ + вижимки яблук (6,8% за СОР)	Гній ВРХ + суміш овочевих відходів (7,4% за СОР)
Максимальний питомий вихід біогазу, м ³ /(м ³ ·добу) / день експерименту	0,326 / 2	1,659 / 2	0,987 / 2
Максимальний питомий вихід метану, м ³ /(м ³ ·добу) / день експерименту	0,182 / 2	0,605 / 5	0,566 / 5
Середній питомий вихід біогазу за добу, м ³ /(м ³ ·добу)	0,119	0,659	0,569
Середній вміст метану, %	59,0	65,6	67,7
Вміст сірководню, ppm	3-20	0-18	6-72

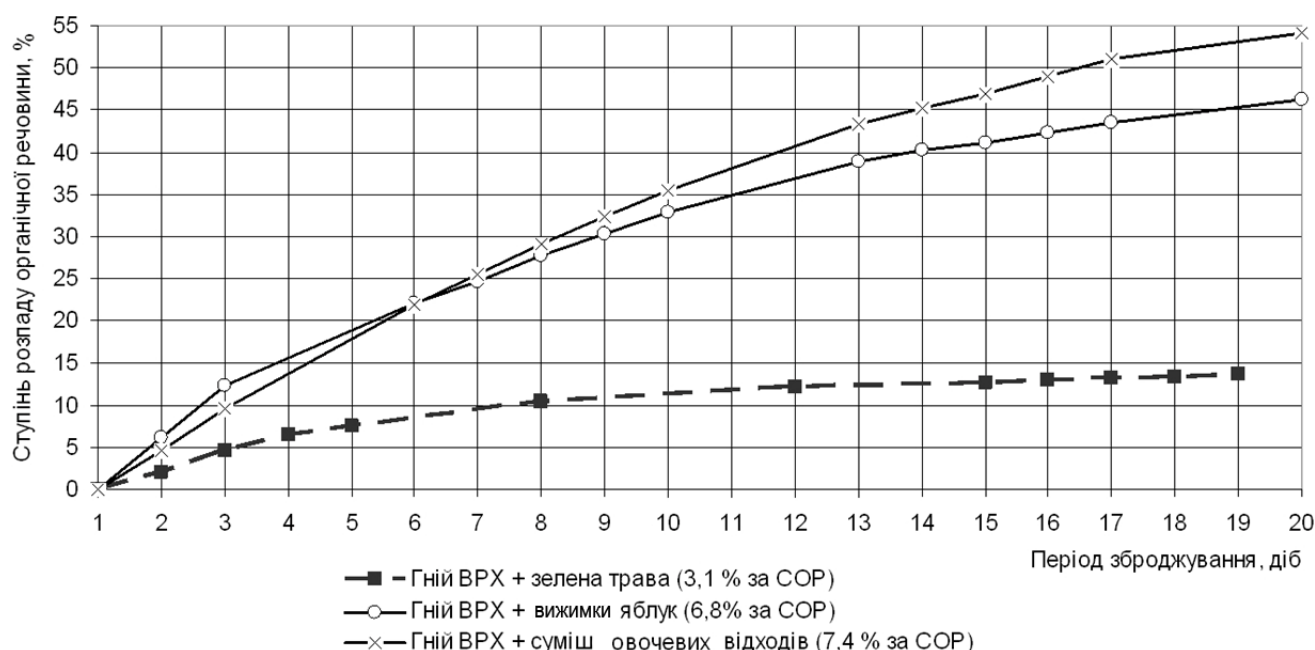


Рис. 6. Порівняльна динаміка розпаду органічної речовини при зброджуванні сумішей гною ВРХ з рослинними рештками при температурі 36±1°C.

Висновки. 1. Сумісне зброджування гною ВРХ з рослинними рештками, зокрема зеленою травою, яблучними вижимками, овочевими відходами, підвищує ефективність розпаду органічної речовини і питомий вихід біогазу та метану в порівнянні з монозброджуванням гною.

2. Анаеробне зброджування гною ВРХ самотійно, а також сумісно з рослинними косубстратами при температурі реакційного середовища 22±1°C протягом 25-30 днів не забезпечує достатнього ступеня розпаду органіки та стабілізації зброджуваної суміші; при цьому пролонгація сумісного зброджування гною ВРХ з фруктовими та овочевими відходами потенційно може збільшувати такий ступінь, на відміну від сумісного зброджування із зеленою травою.

3. Анаеробне зброджування гною ВРХ сумісно з фруктовими та овочевими відходами при темпера-

турі реакційного середовища 35±1°C протягом 20 днів забезпечує достатній ступінь розпаду органіки, причому пролонгація процесу зброджування може помітно збільшувати цю величину, на відміну від сумісного зброджування із зеленою травою.

4. Сумісне зброджування гною ВРХ зі свіжокошеною зеленою травою серед досліджених сумішей має найповільнішу динаміку розпаду органіки, причому збільшення частки СОР зеленої трави в суміші з гною ВРХ веде до зниження питомої швидкості розпаду органіки.

1. *The state of renewable energies in Europe* – Euroobserver – Edition, 2008. – P. 45–46.

2. Uwe R. Fritsche, Katia Hünecke, Claus Schmidt // *Möglichkeiten einer europäischen Biogas-einspeisungsstrategie – Teilbericht II* – Darmstadt, Januar 2007.

3. *Интернет-ресурс* <http://www.fuelalternative.com.ua>

4. Семененко И.В. Проектирование биогазовых установок. – Сумы: ПФ "МакДен", ИПП "Мрия-1" ЛТД, 1996. -347 с.
5. Автореф. дис... канд. техн. наук: 03.00.20 / С.А. Лукашевич; Нац. ун-т харч. технологій. – К.:, 2003. – 20 с.: рис. – укр.
6. Автореф. дис... канд. техн. наук: 03.00.20 / А.О. Дичко; Укр. держ. ун-т харч. технологій. – К.:, 2002. – 20 с. – укр.
7. Автореф. дис... канд. с.-г. наук: 03.00.20 / В.С. Таргоня; Білоцерк. держ. аграр. ун-т. – Біла Церква, 1999. – 19 с. – укр.
8. Bouallagui H. et al. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition / Journal of Environmental Management 90 (2009), – P. 1844 – 1849.
9. Ferreira L. et al. Fruit wastes bioconversion for anaerobic co-digestion with pig manure. Process development for the recycling in decentralized farm scale plants / Progress in Biogas – Biogas production from agricultural residues and organic wastes; Proceedings of the International Conference Progress in Biogas 2007. Stuttgart. – P. 135 – 140.
10. Alvarez René, Lidén Gunnar. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste / Renewable Energy, volume 33, Issue 4, April 2008. – P. 726 – 734.
11. Callaghan F. J. et al. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure / Biomass and Bioenergy, Volume 22, Issue 1, January 2002. – P. 71 – 77.
12. Kaparaju Prasad, Rintala Jukka Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure / Resources, Conservation and Recycling. Volume 43, Issue 2, January 2005. – P. 175–188.
13. Ergebnisse des Biogas-Messprogramms. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Gülzow, 2005. – P. 84, 95.
14. ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Методы определения влаги и сухого остатка
15. ГОСТ 26714-85 Удобрения органические. Методы определения золы
16. Интернет-ресурс: <http://www.edimka.ru>
17. Дубровский В.С., Виестур У.Э. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. – Рига: Зинанте, 1988. – 204 с.



Біогазова установка в смт. Терезине Київської обл. (фото Ю.Б. Матвєєва).

Проект – LIPP (Німеччина); установку введено в дію у 2009 році; добове завантаження – 60 м³ гною (90% ВРХ+10% свинячого)+стоки від доїльного цеху + відходи кормів; робочий об'єм реактора – 1500 м³; мезофільний температурний режим; вихід біогазу – 90 м³/год; вміст метану в біогазі – 50-65%; встановлена електрична і теплова потужність когенераційної установки відповідно – 250 кВт і 310 кВт; вироблена енергія спрямовується на власні потреби, в подальшому планується продаж електроенергії в мережу за "зеленим тарифом".