

Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Козловець Олександр Анатолійович**

УДК 662.659:606:628:543.2:543.5:004.942

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**Біотехнологія одержання біогазу при коферментації посліду птахів**

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за  
спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:

\_\_\_\_\_ О. А. Козловець

Науковий керівник: **Голуб Наталія Борисівна**, доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник, доцент

**Київ – 2017**

## АНОТАЦІЯ

*Козловець О. А.* Біотехнологія одержання біогазу при коферментації посліду птахів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. Київ, 2017.

З кожним роком на території України та в світі збільшується кількість аграрно–промислових комплексів (АПК) по вирощуванню тварин та птиці.

З ростом АПК на пряму зв'язаний ріст відходів галузі, які можуть бути перероблені на альтернативні енергоносії (біогаз) шляхом ферментативного зброджування.

Проблема утилізації посліду з метою одержання біогазу полягає в тому, що чистий послід погано піддається процесам метанової ферментації внаслідок значного вмісту іонів амонію. Для зниження концентрації іонів амонію, підвищення швидкості бродіння та виходу біогазу застосовують процес коферментації з целюлозовмісною сировиною. Як косубстрат можливо використовувати сільськогосподарські рослинні відходи, кількість яких збільшується у зв'язку з євроінтеграцією України. Так, теоретичний потенціал сільського господарства, який придатний для переробки в біогаз станом на 2013 рік складав 68,1 млн. т., що еквівалентно 7,24 млн. т. у.п. [*Біоенергетична асоціація України, 2016*] і це без урахування тих культур, які були вирощені спеціально для переробки на біогаз. Тобто, Україна має високий потенціал у сфері одержання біогазу з відходів птахівництва з додаванням рослинного косубстрату.

Як косубстрат можливо використовувати відходи рослинництва сільського господарства. На теперішній час для зброджування посліду використовують, в основному, відходи або спеціально вирощену кукурудзу.

При чому вміст целюлозовмісної сировини складає біля 70 %. Це призводить до зростання ціни на кінцевий продукт, оскільки витрати на її доставку складають до 25 % ціни біогазу [Вяткін П.С., 2016]. Тому дослідження, які спрямовані на підвищення вмісту посліду в субстраті та заміні кукурудзи на інші целюлозовмісні відходи при коферментації сировини, є актуальними.

Для утворення біогазу з пташиного посліду важливе значення має походження та склад косубстрату. При переробці посліду у біогаз оптимальним являється целюлозовмісний косубстрат, як такий, що дає змогу встановити раціональне співвідношення C/N. В літературі відсутні дані щодо раціонального косубстрату для ферментації посліду, не визначено раціонального співвідношення компонентів сировини для ферментації, за яких збільшується вихід біогазу.

В дисертаційній роботі визначено целюлозовмісний косубстрат, який дає змогу підвищити вихід біогазу та вміст метану в ньому при ферментації посліду.

Розглянуто основні параметри процесу ферментації, які впливають на вихід біогазу та вміст метану в ньому. Основним параметром є співвідношення C/N, співвідношення якого коливається в межах 30:1, відповідно. При зниженні цього значення (при використанні посліду за рахунок значної кількості азотовмісних сполук) відбувається закиснення середовища, що призводить до інгібування процесу метаногенезу.

Встановлено раціональне співвідношення посліду та целюлозовмісного косубстрату для підвищення вмісту посліду у середовищі без зміни раціонального значення рН для процесу утворення метану асоціацією мікроорганізмів.

Показано, що метан в процесі ферментації може утворюватися з різних видів сполук, а продукти метаболізму при накопиченні можуть інгібувати процес метаногенезу. В літературних джерелах майже відсутні математичні моделі, за використання яких можна визначити умови перебігу процесу за змінних параметрів ферментації.

В роботі наведено математичний опис процесу виходу біогазу в залежності від рН середовища та вмісту в ньому оцтової кислоти, як одного з основних попередників в ланцюзі утворення біогазу в процесі ферментації.

Також не вирішеним лишається питання очищення води після зневоднення зброженої біомаси, оскільки висока концентрація іонів амонію, що залишається в воді, ускладнює процес очищення та не дозволяє використовувати її повторно. Тому актуальним є обґрунтування технологічних рішень очищення води після зневоднення зброженої біомаси для її повторного використання в процесі ферментації.

В даній роботі обґрунтовано та експериментально доведено ефективність анаеробно-аеробного способу очищення води у від іонів амонію після процесу ферментації посліду для її повторного використання в процесах бродіння. Вода поділяється на два потоки, один направляєється на аерацію, де відбувається процес нітрифікації, інший разом з аерованим – у реактор-денітрифікатор, асоціація мікроорганізмів у якому збагачена *аматтох*-бактеріями

Тема дисертаційної роботи відповідає напрямам розвитку науки і техніки «Рациональне природокористування» та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні на 2009 – 2020 роки, а саме: «Вдосконалення хімічних технологій, нові матеріали, розвиток біотехнологій»; «Охорона і оздоровлення людини та навколишнього середовища».

Дослідження та наукові розробки за темою дисертації є складовою частиною тематики кафедри, а саме: «Дослідження процесів біодеструкції органічних відходів різноманітного походження для захисту довкілля на станції «Академік Вернадський», № ДР 0113U005685 (2013 р.), «Фотобіоелектрохімічна конверсія відходів і біосировини з одержанням електричної енергії та енергоносіїв», № ДР 0113U001650 (2013 – 2014 р. р.),

У дисертації *вперше* одержані такі наукові результати:

- визначено залежність продукування мікроорганізми біогазу (біометану) від компонентного складу целюлозовмісної сировини при коферментації посліду, що дозволяє підвищити вихід цільового продукту;

- запропоновано та експериментально підтверджено математичну залежність виходу біогазу від вмісту ацетату в складі біомаси, яка зброджується що дає змогу прогнозувати перебіг процесу метанового зброджування;

- показано вплив компонентного складу косубстрату на вміст сполук нітрогену у воді після зневоднення збродженої біомаси в процесі отримання біогазу з посліду, що дозволяє запропонувати технологічні режими анаеробно-аеробного очищення води після зневоднення збродженої біомаси для її повторного використання у технологічному процесі зброджування;

*дістало подальший розвиток:*

- визначення закономірностей продукування та шляхів підвищення швидкості утворення метану з пташиного посліду в залежності від терміну знаходження субстрату та співвідношення посліду та целюлозовмісного косубстрату, що дозволяє створити промислову технологію одержання біогазу з посліду за використання різної целюлозовмісної сировини.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у вирішенні проблеми утилізації пташиного посліду з одержанням біогазу отримано такі практичні результати:

- визначено альтернативні косубстрати для ферментації пташиного посліду, що дозволяє ефективно замінити кукурудзу на очерет та/або інші альтернативні джерела;

- встановлені технологічні параметри зброджування пташиного посліду дозволяють отримати біогаз з концентрацією метану до 80 %, що дає змогу підвищити енергоефективність птахофабрики, зменшує антропогенне навантаження на навколишнє середовище та знижує собівартість продукції. Розроблені технологічні рішення анаеробної переробки пташиного посліду та очищення води після зневоднення збродженої біомаси для повторного використання впроваджено у проектну документацію в розділі «Технологія виробництва» ТОВ «Про Інжиніринг Груп» (Акт впровадження від 19.04.2017 р.);

- запропоноване технологічне рішення очищення води після зневоднення зброженої біомаси від сполук нітрогену дозволяє повторно її використання для процесу одержання біогазу, підвищує екологічність отримання енергоносія та зменшує витрати чистої води.

- Результати проведених досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» за спеціалізацією «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» (Акт впровадження від 10.04.2017 р.)

Автором особисто відібрано і проаналізовано вітчизняну та зарубіжну наукову літературу за темою дослідження.

Всі результати дисертаційної роботи одержано здобувачем особисто. Внесок дисертанта включає: розробку та конструювання лабораторної установки, яка дозволяє регулювати масообмінні процеси, температуру, збір біогазу; проведення ферментації посліду з різними видами целюлозовмісної сировини; визначення раціональних параметрів отримання біогазу при коферментації посліду; створення апаратурних та технологічних схем отримання біогазу та очищення води після зневоднення зброженої біомаси після ферментації.

Робота є результатом самостійних досліджень О. А. Козловець.

За темою дисертації опубліковано 29 наукових праць, у тому числі: 7 наукових статей, з яких 3 статі у наукових фахових виданнях України та 1 – у фаховому іноземному виданні; 3 статті у інших виданнях; 1 патент України на винахід; 1 патент України на корисну модель; 20 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

**Ключові слова:** біогаз, зброжування пташиного посліду, целюлозовмісний косубстрат, вода після зневоднення зброженої біомаси.

## SUMMARY

Kozlovets O. Biotechnology for obtaining biogas during co-fermentation of bird droppings. – As a manuscript.

Thesis for candidate of technical sciences the degree in the specialty 03.00.20 – biotechnology. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine. Kyiv, 2017.

Every year in Ukraine and the world, the number of poultry and livestock agro-industrial complexes (AIC) greatly grows.

Growth of AIC is direct connected to growth of the industry waste, which can be converted to alternative energy sources (biogas) by enzymatic digestion.

The problem of bird droppings utilization with simultaneous biogas obtaining is that pure manure is poorly subjected to methane fermentation processes due to the high content of ammonium ions.

To reduce the ammonium ions content and to increase fermentation rate and biogas yield, the co-fermentation with cellulosic raw materials process is used.

As a co-substrate, it is possible to use agricultural plant waste, the quantity of which increases due to the European integration of Ukraine.

So the theoretical potential of agriculture wastes, which is suitable for processing in biogas as of 2013, amounted to 68.1 million tons, which is equal to 7.24 million tons of oil equivalent [*Bioenergy Association of Ukraine, 2016*] and this is without taking into account those crops that were cultivated specifically for biogas production. That is, Ukraine has a high potential for obtaining biogas from bird droppings with the addition of plant co-substrate.

As a co-substrate it is possible to use agricultural crop residues. Currently, for fermentation, wastes or specially grown corn are mainly used. In addition, the content of cellulosic raw material is about 70 %.

This leads to increase in final product price, since the cost of its transportation is up to 25% of the biogas price [*Vyatkin P, 2016*]. Therefore, studies aimed at

poultry waste increase in substrate and corn replacement with other cellulose containing waste during co-fermentation are relevant.

For biogas obtaining from bird droppings, the origin and composition of the co-substrate is important. During poultry waste recycling to biogas, optimal is such cellulose-containing co-substrate, which makes it possible to establish a rational C/N ratio. The literature does not contain data on rational co-substrate for bird droppings fermentation, also rational raw material components ratio, required to increase biogas yield, is not defined.

In this dissertation, a cellulose-based co-substrate was determined, which allows to increase biogas yield and methane content during bird droppings fermentation.

The main fermentation process parameters that influence the biogas output and the methane content in it were considered. The main parameter is the ratio of C/N, the ratio of which varies near 30:1, respectively. When this value is lowered (when using bird droppings due to a significant amount of nitrogen-containing compounds), the medium acidification occurs, which leads to methanogenesis process inhibition.

Rational ratio of bird droppings and cellulose-containing co-substrate was established which allows higher droppings content in the medium without change in the rational pH value for microorganism association methanogenesis.

It is shown that methane in the fermentation process can be formed from various types of compounds, and metabolic products which accumulation can inhibit the methanogenesis process. In literary sources there are almost no mathematical models, using which allows process conditions determination for variable fermentation parameters.

The thesis presents a mathematical description of the biogas yielding process, depending on the medium pH and the content of acetic acid in it, as one of the main precursors in the chain of biogas formation during fermentation.

Also, the issue of water purification after fermented biomass dehydration remains unresolved, since the high ammonium ions concentration which remain in water complicates the purification process and prevents it from being reused.



Therefore, the substantiation of technological solutions for water purification after fermented biomass dehydration is necessary for its reuse in the fermentation process.

In this thesis, was substantiated and experimentally proved the efficiency of anaerobic-aerobic method for water purification from the stage of remains digestion from ammonium ions after bird droppings fermentation for its reuse in fermentation processes. Water is divided into two streams; one is directed to aeration, where the nitrification process takes place, the other together with aerated – into the denitrification reactor, microorganisms association which is enriched with *anammox*-bacteria.

The theme of the dissertation corresponds to the directions of science and technology development «Rational Use of Nature» and innovation activity strategic priority directions in Ukraine for 2009 – 2020, namely: «Improvement of chemical technologies, new materials, development of biotechnologies»; "Protection and rehabilitation of man and the environment».

Research and scientific developments on the dissertation theme are an integral part of the department's topics, namely: «Investigation of the processes of biological degradation of organic waste of various origins for environmental protection at the station» «Academician Vernadsky», № ДР 0113U005685 (2013) «Photoelectrochemical conversion of waste and biomaterials for electric energy and energy carriers obtaining», № ДР 0113U001650 (2013 – 2014 years).

The following scientific results were obtained for the first time in the dissertation:

- determined the dependence of biogas production (biomethane) by microorganisms on the component composition of cellulosic raw material during co-fermentation of bird droppings, which allows to increase the yield of the target product;
- proposed and experimentally proved the mathematical dependence of biogas output on acetate content in fermented biomass composition, which allows to predict the methane digestion process course;

- shown the influence of co-substrate component composition on nitrogen compounds content in water after fermented biomass dehydration in the process of biogas obtaining from bird droppings, which allows to propose technological regimes of anaerobic-aerobic water treatment after fermented biomass dehydration for its reuse in the technological process;

*Further developed:*

- determination of production patterns and ways to increase the methane formation rate from bird droppings, depending on the time of substrate holding and the ratio of bird droppings to cellulose-containing co-substrate, which allows to create an industrial technology for biogas production from bird droppings using various cellulose containing raw materials.

The practical significance of dissertation is to solve the problem of bird droppings utilization with the biogas production, for which the following practical results were obtained:

- identified alternative co-substrates for bird droppings fermentation, which allows the corn to be effectively replaced by reeds and / or other alternative sources;
- The technological parameters for bird droppings digestion have been established allowing to obtain biogas with a methane content up to 80%, which allows to increase poultry farm energy efficiency, reduce anthropogenic load on the environment and reduce the production cost. Developed technological solutions for the bird droppings anaerobic digestion and water purification after fermented biomass dehydration for reuse, results are implemented in the project documentation in the section «Production technology» LLC «Pro Engineering Group» (Act of implementation dated 19.04.2017);
- the proposed technological solution for water purification after fermented biomass dehydration from nitrogen compounds allows it to be reused for biogas production process, increases the environmental friendliness of the energy source and reduces clean water usage.
- The results of the researches have been implemented into the specialists educational process in specialty 162 «Biotechnologies and bioengineering»,

specializing in «Ecological biotechnology and bioenergy» (Implementation Act dated April 10, 2017).

The author has personally selected and analyzed native and foreign scientific literature on the research subject.

All the results of dissertation were received personally by the competitor. The competitor contribution includes: development and design of a laboratory installation, which allows to regulate mass exchange processes, temperature, biogas collection; bird droppings fermentation with different types of cellulose raw materials; rational parameters determination for biogas obtaining at bird droppings co-fermentation; creation of apparatus and technological schemes for biogas obtaining and water purification after fermented biomass dehydration.

The work is the result of independent research O. Kozlovets

On the dissertation topic 29 scientific works were published, including: 7 scientific articles, of which 3 are in the scientific professional editions of Ukraine and 1 are in a professional foreign publication; 3 articles in other editions; 1 patent of Ukraine for invention; 1 patent of Ukraine for utility model; 20 theses reports, at all-Ukrainian and international conferences.

**Keywords:** biogas, bird droppings digestion, cellulose-containing co-substrate, water after fermented biomass dehydration.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Golub N. Technology of anaerobic-aerobic purification of wastewater from nitrogen compounds after obtaining biogas / N. Golub, O. Kozlovets // Eastern-European journal of enterprise technologies. – 2016. – Vol. 10. – № 3, – P. 35–40.

2. Голуб Н. Б. Совместное метановое сбраживание помета домашних птиц и отходов аграрно-промышленных комплексов / Н. Б. Голуб, А. А. Козловец // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – Вып. 163. – №. 23. – С. 67–72.

3. Голуб Н. Б. Математичне моделювання продукування метану в процесі ферментації / Н.Б. Голуб, О. А. Козловець // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. – № 3. – С.21–25.

4. Хрокало Л. А. Визначення компонентного складу біогазу валюмометричним методом / Л. А. Хрокало, Т. І. Обушенко, Є. С. Перерва, О. А. Козловець // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013.– № 3. – С.93–99.

5. Голуб Н. Б. Анаеробна коферментація пташиного посліду з целюлозовмісними відходами / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Відновлювана енергетика. – 2016. – Вып. 46. – №. 3. – С.81–93.

6. Голуб Н. Б. Комплексна технологія очищення стічних вод птахофабрик та фільтрату після їх анаеробного зброджування / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець, Шинкарчук М. В. Потапова М. В. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2016. – №27. – С.70–77.

7. Голуб Н. Б. Вплив коферментації сировини на вихід біогазу / Н. Б. Голуб, І. Г. Лелеко, О. А. Козловець // Відновлювана енергетика. – 2015. – Вып. 41. – №. 2. – С.87–92.

8. Патент України на винахід № 114766 UA, C02F 11/02, C02F 11/04, C02F 3/30, A62D 3/00, A62D 3/02. Спосіб очищення стічної води для одержання оборотної води для продукування біогазу з пташиного посліду / Голуб Н. Б. (UA), Козловець О. А. (UA). – Заявка а 2016 03011, 23.03.2016; Оп. 25.07.2017. – Бюл. №14.

9. Патент України на корисну модель № 98656 UA, C02F 11/04. Лабораторна біогазова установка / Голуб Н. Б. (UA), Козловець О. А. (UA). – Заявка №2014 07871, 14.07.2014; Оп. 12.05.2015. – Бюл. №9.

10. Голуб Н.Б. Комплексна технологія Культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з використанням біогазу в якості живильного середовища / Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук, І. І. Левтун, О. А. Козловець // Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті». (27-29 вересня 2017 р.). – м. Київ, 2017. – С. 734–736.

11. Голуб Н. Б. Вплив концентрації та умов обробки жировмісної сировини на вихід біогазу / Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук, О. А. Козловець // Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті». (27-29 вересня 2017 р.). – м. Київ, 2017. – С. 722–725.

12. Голуб Н. Б. Біотехнологія отримання біопалива з органічних відходів шкіряного виробництва / Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук, О. А. Козловець // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Біотехнологія: досвід, традиції та інновації» (15-16 грудня 2016 р.). – м. Київ, 2016. – С. 227–233.

13. Голуб Н. Б. Анаеробно-аеробне очищення стічної води від сполук нітрогену / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-28 жовтня 2016 р.). – м. Київ, 2016. – С. 70–71.

14. Шинкарчук М. В. Перспективи використання відходів шкіряної промисловості для отримання біогазу в Україні / М. В. Шинкарчук, О. А. Козловець // Матеріали XIX міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (12-13 травня 2016 р.) – м. Київ, 2016. – С. 137–138.

15. Kozlovets O. Technology of anaerobic-aerobic treatment wastewater from nitrogen compound after biogas production / O. Kozlovets, D. Voyevoda, N. Golub //8th Easter European young water professionals conference. (11-14 may 2016) – Gdansk (Poland), 2016. – P. 213–214.

16. Козловець О. А. Вплив дози інокуляту на анаеробну переробку пташиного посліду / О. А. Козловець, Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук // Матеріали ХІХ міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (12-13 травня 2016 р.) – м. Київ, 2016. – С. 95–96.

17. Козловець О. А. Перспективи використання біомаси різного походження для отримання біогазу / О. А. Козловець, Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук // Матеріали Х Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (21 квітня 2016 р.) – м. Київ, 2016. – С. 148–149.

18. Голуб Н. Б. Шляхи підвищення вмісту метану в біогазі при анаеробній переробці пташиного посліду / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець, М. В. Шинкарчук // Матеріали ХVІІ міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті». – м. Київ, 2015. – С. 526–530.

19. Козловець О. А. Комплексна технологія переробки сирого осаду та спалювання його накопичень на мулових майданчиках з одержанням енергоносіїв / О. А. Козловець, О. С. Панченко // Матеріали міжнародного конгресу ЕТЕВК-2015 (8-12 червня). – м. Чорноморськ, 2015. – С. 210–214.

20. Козловець О. А. Математичне моделювання процесу вирощування мікроводоростей за використання біогазу / О.А. Козловець, І. І. Левтун, Д. В. Воєвода, Н. Б. Голуб // Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія ХХІ століття» (24 квітня 2015р.). – м. Київ, 2015. – С. 146.

21. Козловець О. А. Об'єднання процесу очищення біогазу від вуглекислоти з процесом культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* / О. А. Козловець, І. І. Левтун, Д. В. Воєвода, Н. Б. Голуб // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (24 квітня 2015 р.). – м. Київ, 2015. – С. 147.

22. Потапова М. В. Одержання біогазу з пташиного посліду та відходів спиртового виробництва / М. В. Потапова, О. А. Козловець // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (24 квітня 2015 р.). – м. Київ, 2015. – С. 160.

23. Козловець О. А. Технологічне рішення підвищення енергоемності біогазу / О.А. Козловець, І. І. Левтун, Н. Б. Голуб // Міжнародна науково-практична конференція «Відновлювана енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті». – м. Київ, 2015. – С. 341–344.

24. Козловець О. А. Перспективи математичного моделювання процесу метанового зброджування / О. А. Козловець, Н. Б. Голуб // Матеріали ХVІІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (24 квітня 2014 р.). – м. Київ, 2014. – С. 121.

25. Голуб Н. Б. Вплив концентрації ацетату на процес утворення біогазу // Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Матеріали ХV міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті». – м. Київ, 2014. – С. 358–360.

26. Козловець О. А. Проектування лабораторної біогазової установки для зброджування широкого спектру субстратів / О. А. Козловець, І. І. Левтун // Матеріали ХVІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (24 квітня 2013 р.). – м. Київ, 2013. – С. 155–156.

27. Козловець О. А. Аналіз відходів птахівництва як сировини для одержання біогазу / О. А. Козловець // Матеріали ХVІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ХХІ століття» (5 квітня 2012 р.). – м. Київ, 2012. – С. 176–177.

28. Козловець О. А. Перспективи використання біогазових установок в Україні / О. А. Козловець // Матеріали ХІV міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (18-22 травня) 2011 р.) – м. Київ, 2011. – С. 226–227.

29. Козловець О. А. Перспективи проектування установок з сумісного зброджування рослинної біомаси та відходів тваринництва в Україні. / О. А. Козловець // Матеріали VI Всеукраїнської студентської наукової конференції «Сучасні проблеми природничих наук» (5-6 квітня 2011 р.) – м. Ніжин, 2011. – С.103.

## ЗМІСТ

Найменування	Сторінка
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b> .....	19
<b>ВСТУП</b> .....	202
<b>РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА</b> .....	27
1.1 Біохімічні процеси перетворення сировини у біогаз .....	28
1.2 Фізичні та хімічні чинники, які впливають на утворення біогазу.....	31
1.2.1 Вплив температури на процес утворення біогазу.....	32
1.2.2 Вплив рН середовища на вихід біогазу.....	33
1.2.3 Тривалість ферментації.....	35
1.2.4 Масообмінні процеси .....	36
1.2.5 Вплив концентрації летких жирних кислот при ферментації на вихід біогазу.....	39
1.2.6 Вплив співвідношення C/N.....	40
1.3 Вихід біогазу з різних видів біомаси.....	40
Висновки до розділу 1.....	45
<b>РОЗДІЛ 2. ВИБІР НАПРЯМКІВ ТА МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	46
2.1 Вибір напрямків досліджень .....	46
2.2 Устаткування та методи дослідження одержання біогазу та його аналізу .....	48
2.2.1 Характеристика субстратів для виробництва біогазу.....	48
2.2.2 Методика визначення сухого залишку, зольності та СОР.....	50
2.2.3 Устаткування для отримання біогазу.....	53
2.2.3.1 Лабораторна біогазова установка.....	53
2.2.3.2 Лабораторний стенд для отримання біогазу.....	55
2.2.4 Визначення компонентів біогазу.....	57
2.2.4.1 Відбір проб для аналізу .....	57



2.2.4.2	Визначення компонентного складу біогазу методом хроматографії.....	58
2.2.5	Визначення показників середовища .....	59
2.2.5.1	Визначення концентрації іонів водню, амонію, ацетату.....	59
2.2.5.2	Методика визначення ХСК та азоту амонійного в воді.....	59
2.2.6	Методика культивування <i>anaerob</i> -бактерій.....	60
2.2.7	Математична обробка отриманих результатів.....	62
	Висновки до розділу 2.....	64
	<b>РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПРОДУКУВАННЯ МЕТАНУ АСОЦІАЦІЄЮ МІКРООРГАНІЗМІВ ВІД ФАКТОРІВ СЕРЕДОВИЩА (ЇХ МЕТАБОЛІЗМУ).....</b>	<b>65</b>
3.1	Вплив метаболітів на процес утворення метану.....	65
3.2	Математичний вираз продукуванню метану з ацетату.....	69
	Висновки до розділу 3.....	74
	<b>РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ СКЛАДУ СУБСТРАТУ НА ВИХІД БІОГАЗУ ТА ПРОДУКУВАННЯ МЕТАНУ.....</b>	<b>75</b>
4.1	Вміст сухої органічної речовини в посліді, целюлозовмісному ко субстраті та інокуляті.....	76
4.2	Вплив співвідношення посліду та целюлозовмісної сировини на продукування біогазу асоціацією мікроорганізмів .....	77
4.2.1	Дослідження метанового зброджування пташиного посліду та відходів кукурудзи.....	77
4.2.2	Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та очерету.....	84
4.2.3	Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та відходів паперу.....	88
4.2.4	Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та коноплі.....	91
4.3	Порівняльний аналіз отримання метану при коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною .....	93

Висновки до розділу 4.....	96
<b>РОЗДІЛ 5. БІОЛОГІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ПІСЛЯ ЗНЕВОДЕННЯ ЗБРОДЖЕНОГО ЗАЛИШКУ .....</b>	<b>98</b>
5.1 Вплив складу косубстрату на вміст ХСК та сполук нітрогену у воді після стадії зневоднення збродженої біомаси .....	99
5.2 Дослідження процесу біологічного очищення води після зневоднення збродженої біомаси від сполук амонійного азоту .....	101
5.2.1 Обґрунтування вибору технологічного рішення очищення води після зневоднення збродженого залишку від іонів амонію .....	101
5.2.2 Визначення параметрів процесу видалення сполук нітрогену з води з стадії зброджування біомаси після ферментації посліду.....	104
Висновки до розділу 5.....	111
<b>РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ПРИ КОФЕРМЕНТАЦІЇ ПТАШИНОГО ПОСЛІДУ З ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОЮ СИРОВИНИЮ З ПОВТОРНИМ ВИКОРИСТАННЯМ ВОДИ ПІСЛЯ ЗНЕВОДЕННЯ ЗБРОДЖЕНОЇ БІОМАСИ.....</b>	<b>112</b>
6.1 Вплив співвідношення інокуляту та субстрату на технологічний процес метанового зброджування пташиного посліду.....	113
6.2 Обґрунтування параметрів біотехнологічного процесу отримання біогазу з посліду та очищення води після зневоднення збродженого залишку від іонів амонію.....	120
6.3 Технологічний процес отримання біогазу з посліду з повторним використанням води після зневоднення збродженої біомаси.....	119
Висновки до розділу 6.....	129
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>131</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>134</b>
<b>Додатки.....</b>	<b>153</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

АПК – аграрно–промисловий комплекс  
ВРХ – велика рогата худоба  
у.п. – умовне паливо  
с/г – сільськогосподарський  
СОР – суха органічна речовина  
СР – суха речовина  
ЗР – зольні речовини  
ГЧУ – гідравлічний час утримання  
ЛЖК – леткі жирні кислоти  
ХСК – хімічне споживання кисню  
НАс – оцтова кислота  
НPr – пропіонова кислота  
і–НВu – ізобутилова кислота  
n–НВu – бутилова кислота  
і–НVa – ізовалеріанова кислота  
n–НVa – валеріанова кислота  
ПП – пташиний послід  
КГ – коров’ячий гній  
СГ – свиняча гноївка  
ВК – відходи каналізації  
ОФТПВ – органічна фракція твердих побутових відходів  
ПЛР – поліланцюгова реакція  
ДНК – дезоксорибонуклеїнова кислота  
РНК – рибонуклеїнова кислота  
РІЗ – реактор ідеального змішування  
БГУ – біогазова установка  
НАМ – надлишковий активний мул  
PVC – полівінілхлорид

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** З кожним роком на території України та в світі збільшується кількість аграрно–промислових комплексів (АПК), тваринницьких комплексів, птахофабрик. Так за період з 2003 по 2014 рік обсяг виробництв АПК в Україні зріс на 69,2 % [1]. З ростом АПК на пряму зв'язаний ріст відходів галузі, які можуть бути перероблені на альтернативні енергоносії (біогаз) шляхом ферментативного зброджування.

Особливу увагу в АПК України варто приділити відходам тваринництва, які мають високий енергетичний потенціал. Так, станом на 2014 рік в Україні налічується 230,3 млн. голів птиці, 7,9 млн. голів свиней та 2,5 млн. великої рогатої худоби (ВРХ) [2]. При теоретичному перерахунку на відходи, це становить: 1725 млн. м<sup>3</sup> посліду птахів, 166 млн. м<sup>3</sup> гною свиней, до 15 млн. м<sup>3</sup> гною ВРХ, з яких можна отримати в середньому 3771 млн. м<sup>3</sup> біогазу (2320,5 млн. м<sup>3</sup> біометану) в рік [3].

Привабливою сировиною з поміж усіх інших для отримання біогазу є послід птахів, оскільки, поголів'я птахів в Україні є найбільшим і постійно зростає. Так, за прогнозами експертів до 2020 року воно становитиме за різними підрахунками від 249,3 млн. до 258,3 млн. голів [4, 5]. Проте, наряду з великими об'ємами відходів птахівництва, що утворюються, постає питання їх ефективної утилізації. Неприйняття своєчасних попереджувальних заходів з утилізації посліду призводить до його накопичення безпосередньо поблизу птахоферм. При цьому місця зберігання посліду, часто несанкціоновані, перетворюються на небезпечні джерела забруднення навколишнього природного середовища.

Проблема утилізації посліду з метою одержання біогазу полягає в тому, що чистий послід погано піддається процесам метанової ферментації внаслідок значного вмісту іонів амонію. Для зниження концентрації іонів амонію, підвищення швидкості бродіння та виходу біогазу застосовують процес коферментації з целюлозовмісною сировиною. Як косубстрат можливо

використовувати сільськогосподарські рослинні відходи, кількість яких збільшується у зв'язку з євроінтеграцією України. Так, за даними Біоенергетичної асоціації України теоретичний потенціал сільського господарства, який придатний для переробки в біогаз, станом на 2013 рік складав 68,1 млн. т., що еквівалентно 7,24 млн. т. у. п. [7] і це без урахування тих культур, які були вирощені спеціально для переробки на біогаз. Тобто, Україна має високий потенціал у сфері одержання біогазу з відходів птахівництва з додаванням рослинного косубстрату.

Питанням дослідження ферментаційних процесів та розробки технологій переробки відходів птахівництва займалися такі вчені як: Chelliapan S., Eze J. I., Joshua O. S., Kanswohl N., Rösse D., Sakalauskas A., Sallis P. J., Schlegel M., Wellinger A., Wilby T., Ziemiński K., Голуб Н. Б., Дубровін В. О., Капустін В. П., Сидоров Ю. І. та інші.

На теперішній час як косубстрат використовують, в основному, відходи або спеціально вирощену кукурудзу. При чому вміст відходів складає біля 70 % сировини, що ферментується. Це призводить до підвищення ціни на кінцевий продукт, оскільки витрати на доставку целюлозовмісної сировини складають до 25 % ціни біогазу в залежності від місця її вирощування та зберігання [8]. Тому дослідження, які спрямовані на використання інших целюлозовмісних відходів та підвищення вмісту посліду при коферментації сировини, є актуальними.

Також не вирішено питання очищення води після процесу метанового зброджування посліду, оскільки висока концентрація іонів амонію, що залишається в воді, інгібує метаногенез. Це не дозволяє використовувати воду повторно. Тому актуальним є обґрунтування технологічних рішень одержання води для повторного використання в процесі ферментації.

Таким чином, обґрунтування, дослідження та розробка технологічних рішень створення безвідходної технології одержання біогазу з посліду та целюлозовмісної сировини є актуальним, своєчасним, екологічно доцільним і економічно вигідним.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки «Раціональне природокористування» та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні на 2009 – 2020 роки: «Вдосконалення хімічних технологій, нові матеріали, розвиток біотехнологій»; «Охорона і оздоровлення людини та навколишнього середовища».

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Роботу виконано за темами кафедри: «Дослідження процесів біодеструкції органічних відходів різноманітного походження для захисту довкілля на станції «Академік Вернадський», № ДР 0113U005685 (2013 р.), виконавець; «Фотобіоелектрохімічна конверсія відходів і біосировини з одержанням електричної енергії та енергоносіїв», № ДР 0113U001650 (2013 – 2014 р. р.), виконавець.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є обґрунтування та розробка технологічних рішень одержання біогазу при коферментації пташиного посліду та целюлозовмісної сировини.

Для досягнення поставленої мети були вирішені такі задачі:

- визначити целюлозовмісний косубстрат, за використання якого підвищується вихід біогазу та вміст метану в ньому при ферментації посліду птахів;
- обґрунтувати та визначити раціональні параметри (співвідношення посліду та косубстрату, концентрації субстрату та інокуляту, термін гідравлічного утримання субстрату тощо) процесу анаеробного зброджування пташиного посліду з різною целюлозовмісною сировиною;
- теоретично обґрунтувати та змодельовати процес метанового зброджування пташиного посліду при зміні рН середовища;

- обґрунтувати технологічне рішення та визначити технологічні умови очищення води після зневоднення зброженої біомаси від сполук азоту після процесу ферментації посліду птахів;

- розробити технологічну та апаратурну схеми безвідходної біотехнології одержання біогазу при коферментації пташиного посліду з целюлозовмісною сировиною з одночасним очищенням води від сполук азоту після зневоднення зброженої біомаси після ферментації.

**Об'єкт дослідження.** Процеси метанового зброжування пташиного посліду з різними целюлозовмісними косубстратами та очищення води після зневоднення зброженої біомаси.

**Предмет дослідження.** Технологічні параметри процесів коферментації пташиного посліду з різною целюлозовмісною сировиною та очищення води після зневоднення зброженої біомаси для повторного її використання.

**Методи досліджень.** Для визначення якісного складу біогазу використовували метод газової хроматографії. Дослідження вмісту летких жирних кислот (ЛЖК) у середовищі проводили за використання рідинної хроматографії. Хімічні та електрохімічні методи аналізу використовували для визначення показників ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , рН, ХСК) води після зневоднення зброженої біомаси посліду і целюлозовмісної сировини та її очищення. Для визначення кількості сухої органічної речовини та зольності застосовували ваговий метод.

Графічне оформлення даних та обробку результатів досліджень здійснено за допомогою програмного забезпечення MS Excel. Математичну модель залежності виходу біогазу від концентрації ацетату побудовано на базі програмного забезпечення MathCAD.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Основні положення дисертаційних досліджень, які визначають наукову новизну отриманих результатів:

**уперше:**

- визначено залежність продукування асоціацією мікроорганізмів біогазу (метану) від компонентного складу целюлозовмісної сировини при коферментації посліду, що дозволяє підвищити вихід цільового продукту;
- запропоновано та експериментально підтверджено математичну залежність виходу біогазу від вмісту ацетату в середовищі зброджування, що дає змогу прогнозувати перебіг процесу метанового зброджування;
- показано вплив компонентного складу косубстрату на вміст сполук нітрогену у воді після зневоднення зброженої біомаси в процесі отримання біогазу з посліду, що дозволяє запропонувати технологічні режими анаеробно-аеробного очищення води після зневоднення зброженої біомаси для її повторного використання у технологічному процесі зброджування;

**дістало подальший розвиток:**

- визначення закономірностей продукування та шляхів підвищення швидкості утворення метану з пташиного посліду в залежності від терміну знаходження субстрату та співвідношення посліду та целюлозовмісного косубстрату, що дозволяє створити промислову технологію одержання біогазу з посліду за використання різної целюлозовмісної сировини.

**Практичне значення одержаних результатів.** Практичне значення дисертаційної роботи полягає у вирішенні проблеми утилізації пташиного посліду з одержанням біогазу. Отримано такі практичні результати:

- визначенні альтернативні косубстрати для ферментації пташиного посліду, що дозволяє ефективно замінити відходи кукурудзи на очерет та інші альтернативні джерела;
- встановлено технологічні параметри зброджування пташиного посліду дозволяють отримати біогаз з концентрацією метану до 80 %, що дозволяє підвищити енергоефективність птахофабрики, зменшує антропогенне навантаження на навколишнє середовище та знижує собівартість продукції. Розроблені технологічні рішення анаеробної переробки пташиного посліду та очищення води після зневоднення зброженої біомаси для повторного



використання впроваджено у проектну документацію в розділі «Технологія виробництва» ТОВ «Про Інжиніринг Груп» (Акт впровадження від 19.04.2017 р. – додаток А);

– запропоноване технологічне рішення очищення води після зневоднення збродженої біомаси від сполук нітрогену дозволяє повторне її використання для процесу одержання біогазу, підвищує екологічність отримання енергоносія та зменшує витрати чистої води.

– Результати проведених досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» за спеціалізацією «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» (Акт впровадження від 10.04.2017 р – Додаток Б.)

**Особистий внесок здобувача** Всі основні результати дисертаційної роботи одержано здобувачем особисто. Внесок дисертанта включає: розробку та конструювання лабораторної установки, яка дозволяє регулювати масообмінні процеси, температуру, збір біогазу; проведення ферментації посліду з різними видами целюлозовмісної сировини; визначення раціональних параметрів отримання біогазу при коферментації посліду; створення апаратурних та технологічних схем отримання біогазу та очищення води після зневоднення збродженої біомаси після ферментації.

**Апробація отриманих результатів.** Матеріали дисертації були представлені на щорічних конференціях: всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття». – Київ, 2012 (5 квітня), Київ, 2013 (24 квітня), Київ, 2014 (25 квітня), Київ, 2015 (24 квітня), Київ, 2016 (22 квітня); міжнародній науково-практичній конференції «Екологія Людина Суспільство». – Київ, 2011 (18-22 квітня), Київ, 2016 (12-13 травня); XIII, XV міжнародній науково-практичній конференції «Відновлювальна енергетика XXI століття». – Київ, 2014, (28-29 вересня), Київ, 2016 (29-30 вересня); «Сучасні проблеми природничих наук». – Ніжин, 2011 (5-6 квітня); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 2016 (26–28 жовтня); «8–мій науковій конференції молодих

фахівців в галузі очищення води та водопідготовки «IWA». – Гданськ (Польща) 2016 (11–14 травня); «Міжнародному конгресі ЕТЕВК–2015». – Чорноморськ, 2015 (8–12 червня).

**Публікації за результатами дисертаційної роботи.** За темою дисертації опубліковано 29 наукових праць, у тому числі: 3 статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних науко-метричних баз даних, та 1 – у фаховому іноземному виданні; 1 патент України на винахід; 1 патент України на корисну модель; 3 статті у інших виданнях; 20 тез доповідей на українських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 189 сторінок, зокрема основний зміст роботи викладено на 114 сторінках комп'ютерного тексту, що містить: 38 рисунків, 17 таблиць, 154 найменувань літературних джерел, 5 додатків на 37 сторінках.

## РОЗДІЛ 1.

### АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

Біогаз, як вид альтернативного палива, що одержують при переробці пташиного посліду, був обраний виходячи з наступного:

- біогаз з вмістом метану в ньому 65 % можна спалювати за використання існуючого обладнання, яке знаходиться на діючих котельнях [9].
- при спалюванні біогазу з концентрацією метану вище 65 % утворюється водяна пара та  $\text{CO}_2$ , причому оксиду карбону (IV) утворюється менше, ніж при спалюванні сировини, яка може бути субстратом для отримання біогазу [10].
- одночасно з біогазом в процесі ферментації утворюється цінне біодобриво, яке може використовуватись, як для продажу, так і у власних цілях (удобрювання с/г угідь, які використовуються для вирощування кормових культур для птиці) [11].
- з 1 т пташиного посліду теоретично можна отримати до  $100 \text{ м}^3$  біогазу з вмістом метану 60–80 %, або 280 кг паливних брикетів. Енергетична цінність  $1 \text{ м}^3$  біогазу відповідає 3 кг брикетів [12]. Таким чином, перетворення посліду у біогаз є кращим методом утилізації відходів птахофабрик.

Концептуально, отримання біогазу шляхом анаеробної переробки пташиного посліду обумовлює місцеве (децентралізоване) виробництво енергоносіїв, які можуть бути використані, як в цілях виробника, так і направленні в загальну мережу за цінами «Зеленого тарифу».

Вибір технології переробки посліду птахів ґрунтується на підборі оптимальних параметрів (рН, температура, концентрація мікроелементів, співвідношення між C:N, вологість) проходження процесу анаеробного збродження [12, 13]. Для реалізації процесу бродіння посліду використовують косубстрати, за допомогою яких регулюється вміст іонів амонію у середовищі. В результаті оптимізації параметрів, а також правильно

підбраного косубстрату, процес переробки сировини проходить за більш короткий проміжок часу, що в свою чергу зумовлює менші енергетичні затрати. При цьому підвищується вміст метану в біогазі.

### 1.1 Біохімічні процеси перетворення сировини у біогаз

При анаеробній переробці біомаси процес утворення біогазу проходить за такими стадіями: гідроліз, ацидогенез, ацетогенез, метаногенез [15], які наведені на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Схема перетворень субстрату у процесі метанового збродження [16]

Утворення біометану стадійний процес, який починається з стадії *гідролізу*. Гідролітичні мікроорганізми розкладають макромолекули до розчинних сполук, які в подальшому можуть бути перетворенні в низькомолекулярні органічні сполуки. До цієї групи мікроорганізмів

відносяться облигатні анаеробні бактерії родів: *Enterobacteriaceae*, *Clostridiaceae*, *Lactobacillaceae*, *Streptococaccaceae*. При ферментації гідролітичними бактеріями утворюються леткі жирні кислоти, амінокислоти, глюкоза [17].

Ацидогенез (кислотоутворююча фаза). Сполуки, що утворились в процесі гідролізу ацидогенними бактеріями, перетворюються в сполуки з меншою молекулярною масою (оцтову, пропіонову кислоти, низькомолекулярні спирти, альдегіди та кетони), а також неорганічні компоненти  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$ . Такий процес призводить до зміни значення рН середовища внаслідок накопичення кислот, за яких відбувається інгібування процесу метаногенезу [18, 19].

Ацетогенез. До угруповання ацетогенних мікроорганізмів входять як облигатні, так і факультативні культури, які здатні зброджувати органічні кислоти та інші компоненти, що утворились на попередніх стадіях, до  $H_2$ ,  $CO_2$  [20]. Іншими представниками стадії ацетогенезу є гомоацетогенні бактерії, які здатні зброджувати п-С-вмісні сполуки до оцтової кислоти [21].

Метаногенез. Організми, здатні здійснювати цей процес, є спеціалізовані археї [22]. У архей є цілий ряд загальних особливостей. Це стосується складу клітинної стінки, ліпідів, апарату транскрипції і трансляції, простетичних груп і кофакторів, механізму автотрофної фіксації  $CO_2$ , а також способу отримання енергії.

До цієї таксономічної групи відносяться мікроорганізми, які відрізняються своїми фізико-морфологічними та біохімічними властивостями.

До таких відмінностей можна віднести [23]:

- відмінність у структурі рибосомальних 16S і 5S рРНК, а також транспортних РНК;
- відмінність у складі мембранних ліпідів та утворенням одношарової ліпідної мембрани;

- відмінність у структурі клітинної стінки (складаються не з пептидоглікану, а з інших біополімерів – кислих полісахаридів, білків і псевдомуреїну);

- відсутність складних життєвих циклів, патогенних представників, функціональних екзоферментів;

Метаногенні мікроорганізми представлені рядом родів [24]:

- *Methanobacterium*,
- *Methanococcus*,
- *Methanosarcina*,
- *Methanothrix*,
- *Methanocorpusculum*,
- *Methanobrevibacteria*,
- *Methanopyrus*.

В процесі утворення біогазу можуть використовуватись різні органічні сполуки, які виступають основними попередниками в ланцюжках біохімічних перетворень при утворенні метану [25, 26]. Так, авторами роботи [27] наведено хімічні реакції, які представлено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

### Хімічні реакції утворення метану [27]

Біохімічний попередник	Хімічне рівняння утворення метану	$\Delta G$ , кДж/моль CH <sub>4</sub>	№ р-ня
Водень	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-130	1.1
Ацетат	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-31	1.2
Форміат	$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-119	1.3
Метанол	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-103	1.4
Оксид карбону (II)	$4\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{CO}_3$	-185	1.5
Триметиламін	$4(\text{CH}_3)_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$	-74	1.6
Диметиламін	$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$	-74	1.7
Метиламін	$4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$	-74	1.8
Меркаптани	$2(\text{CH}_3)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	-49	1.9

Такий перебіг реакцій традиційний для анаеробної переробки пташиного посліду, в результаті якого може вивільнитись велика кількість сполук азоту в різній формі, але переважно в амонійній, а також руйнується сечовина з утворенням аміаку. Всі ці сполуки є небажаними компонентами у біогазі. Проте, більшість цих реакцій є термінальними (не мають вагомий вплив на вихід біогазу в технологічному процесі), 80 % всього метану утворюється в процесі переробки ацетату та за рахунок трансформації водню і вуглекислоти в процесі метанового зброджування [28].

Узагальнюючи все вищенаведене можна зробити висновок, що задля збільшення виходу біогазу з пташиного посліду та покращення його якості потрібно нейтралізувати негативний вплив аміачних сполук, які інгібують процес метаногенезу. Для цього потрібно підібрати оптимальну кількість целюлозовмісного ко субстрату, який би змістив співвідношення C:N до значень, раціональних для проходження ферментативного процесу переробки посліду з утворенням метану.

## 1.2 Фізичні та хімічні чинники, які впливають на утворення біогазу

В процесі утворення біогазу важливу роль відіграють такі технологічні параметри, як [29]:

- температурні умови отримання біогазу;
- рН середовища;
- тривалість ферментації;
- масообмінні процеси при метаногенезі;
- наявність летких жирних кислот;
- співвідношення C:N [30];
- якісний склад компонентів в процесі ферментації.

### 1.2.1 Вплив температури на процес утворення біогазу

Важливу роль в утворенні біогазу відіграє температурний режим, так як різні види метаногенів здатні жити в температурному діапазоні від 0 – 70 °С [31]. При вищих температурах метаногени гинуть. Температуру нижче 0 °С витримують, але повністю припиняють процес метаболізму [32]. За літературними даними мінімальна температура, за якої проходять біохімічні процеси метаногенезу, становить 3 – 4 °С. Для метаногенів виділяють такі основні температурні режими: психрофіли – діапазон температури 16 – 25 °С, мезофіли – 25 – 45 °С, термофіли – вище 45 °С [33].

Швидкість процесу метанового зброджування напряму залежить від температури. Так, при підвищенні температури швидше проходить деструкція органічних речовин і, відповідно, продукується більша кількість біогазу [34, 35]. Проте, за даними авторів роботи [35] при підвищенні температури вище 45 °С концентрація метану в біогазі знижується з 67 % до 52 %. Це можна пояснити тим, що при високих температурах розчинена вуглекислота, яка знаходиться в об'ємі метантенка, переходить в газоподібний стан та вивільняється. При цьому знижується кількість метану, що утворюється з CO<sub>2</sub>.

Як наведено на рис. 1.2. – чим вище температура, тим більш чутливі мікроорганізми до її зміни. Відбувається стрімке падіння кривих графіків росту на пікових значеннях кожного з режимів і вузькі екстремуми температур, які лежать в діапазоні 2 – 4 °С. Тому, раціональною температурою з точки зору енергозатратності для метаногенезу в залежності від ко субстрату являється діапазон 38 – 42 °С [37]. Але залишається невизначеним вплив падіння температури на 2 – 3 °С на процес утворення метану та вихід біогазу в цілому.

Важливим фактором для визначення параметрів зброджування являється екзотермічність реакцій, які проходять в процесі утворення біогазу. Так, наприклад, при зброджуванні кукурудзи спостерігається підвищення температури з 37 до 42 °С [378]. За рахунок цього ефекту можна знизити затрати енергоносіїв на підігрів метантенків. Кількість виділеного тепла



пропорційна об'єму реактора де проходить процес зброджування. Такий важливий фактор повинен бути врахований при проектуванні біогазових станцій.

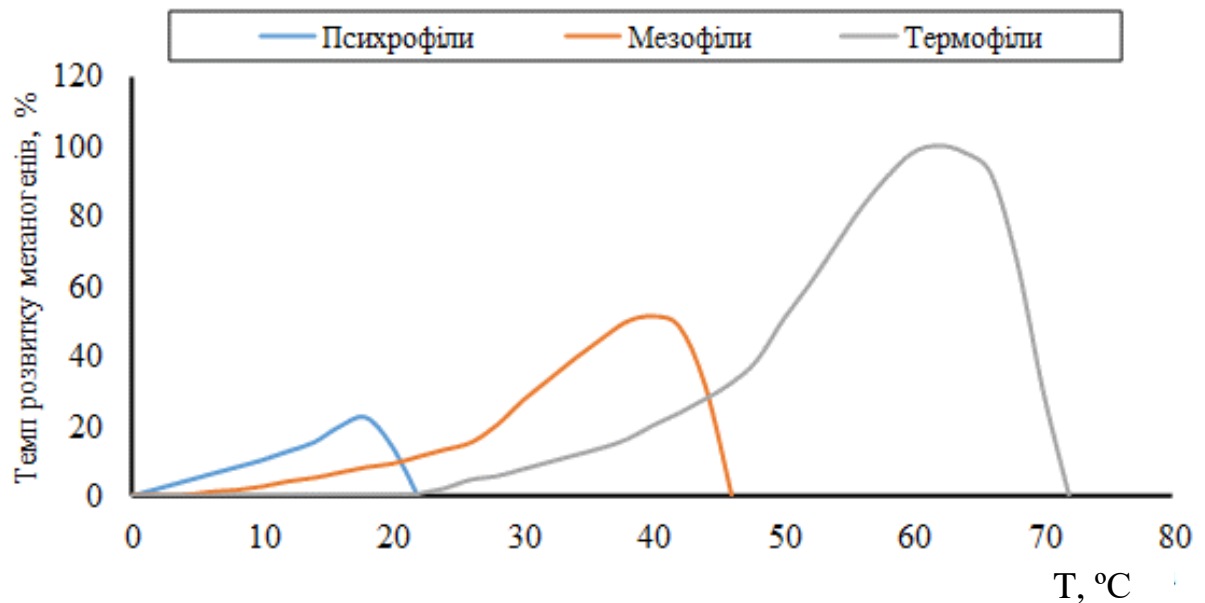


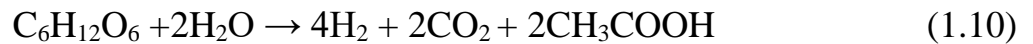
Рис. 1.2. Темпи росту мікроорганізмів за різних температурних режимів [39]

Не з'ясовано динаміку зміни температури в процесі зброджування. Тому з'ясування температурного режиму відновлення органічних сполук відіграє ключову роль в оптимізації процесу утворення біогазу.

### 1.2.2 Вплив рН середовища на вихід біогазу

рН середовища є одним з ключових факторів, які впливають на повноту проходження процесу бродіння та якість біогазу, що утворився. Складність регулювання рН при метаногенезі полягає в тому, що різні групи мікроорганізмів, які присутні в консорціумі, що здатний утворювати біогаз, мають різні оптимуми рН середовища [40].

Ацидогенні та гідролітичні бактерії мають оптимум рН в межах 4,5 – 6,3 [41, 42], метаногени та ацетогени досягають свого оптимуму рН в діапазоні 6,7 – 7,3 [43]. Якщо рівень рН не відповідає оптимальному діапазону, то життєдіяльність мікроорганізмів пригнічується і, відповідно, змінюється процес утворення біогазу [44]. При низьких значеннях рН протон зазвичай відновлюється до водню за реакцією:

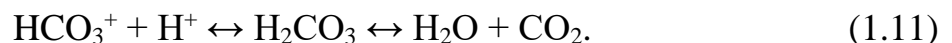


і утворення біогазу припиняється. Оскільки метаногенні мікроорганізми розвиваються повільніше, ніж гідролітичні, тому в метантенках підтримується значення рН, яке характерне для їх розвитку [45].

Як показано авторами роботи [46] вихід біогазу та вміст метану в ньому залежить від значення рН. Так, при рН = 5 – 5604 см<sup>3</sup>/кг СОР (С(CH<sub>4</sub>) – 56,7 %), рН = 6 – 6046 см<sup>3</sup>/кг СОР (С(CH<sub>4</sub>) – 58,6 %), рН = 7 – 6707 см<sup>3</sup>/кг СОР (С(CH<sub>4</sub>) – 60,8 %), рН = 8 – 6420 см<sup>3</sup>/кг СОР (С(CH<sub>4</sub>) – 60,1 %), рН = 9 – 6160 см<sup>3</sup>/кг СОР (С(CH<sub>4</sub>) – 59,4 %).

Для підтримання оптимального значення рН середовища зброджування використовуються буферні системи. За використання пташиного посліду, як основного субстрату, який має високі концентрації азотовмісних сполук, така буферна ємність може виникати за рахунок рівноваги  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$  [47]. Проте, така система діє тільки в тому разі, коли концентрація вільного аміаку або, відповідно, іонів амонію в ємності реактора не є токсичною для мікроорганізмів.

При відсутності аміачного буферу в системі за рахунок  $\text{CO}_2$ , що виділяється, утворюється гідрокарбонатний буфер:



Обидва буфери проявляють буферну ємність в різних діапазонах рН. Так, карбонатний буфер активується в кислому середовищі, а в лужному активується аміачний. Тому сумісне використання целюлозовмісного субстрату і посліду повинно дати змогу регулювати і підтримувати значення рН в раціональних межах. Також додавання косубстрату впливає на співвідношення С:N, від якого залежить як рН, так і процес метаногенезу. Завданням роботи є визначення раціонального співвідношення посліду та целюлозовмісного

косубстрату для максимального продукування біогазу з підвищеним вмістом метану.

### 1.2.3 Тривалість ферментації

Час знаходження сировини в ректорі розраховується в залежності від біодоступності для мікроорганізмів субстрату, що використовується, та температурного режиму проведення процесу [48].

Для субстрату у вигляді рідкого гною визначають такі параметри терміну зброджування (табл. 1.2) [49]:

*Таблиця 1.2*

#### **Ступінь перетворення субстрату в залежності від часу зброджування та температурного режиму**

№ п/п	Температурний режим, °С	Тривалість зброджування, доба	Ступінь перетворення, %
1	45–55	15–25	60±3,0
2	30–35	30–50	46±2,3
3	20–25	60–70	40±2,0

Для енергетичних рослин (кукурудза, очерет) оптимальний період зброджування в метантенку за мезофільного режиму становить більше 42 діб в залежності від біодоступності сировини, яка використовується у вигляді субстрату [49]. Відходи аграрної промисловості (відходи кукурудзи, нефуражне зерно та ін.), зазвичай, мають коротший термін ферментації – від 25 до 35 діб. Для відходів сільського господарства (гній, послід, гноївка та ін.) за даними авторів [51] за оптимальний час зброджування приймається 50 діб.

Хімічні сполуки, які присутні в органічних субстратах, що зброджуються, можна розділити за біодоступністю в такому порядку [52]: вуглеводи, жири, білки, геміцелюлоза, целюлоза.

Так, у роботах [53, 54] показано, що піковий вихід біогазу при безперервній ферментації у мезофільному режимі спостерігається починаючи з 10 доби. На 12 добу проходження процесу він досягає свого максимуму і стабілізується. За використання вуглеводів вихід становив 145 – 154 дм<sup>3</sup> СН<sub>4</sub>/кг СОР, жирів – 400 – 500 дм<sup>3</sup> СН<sub>4</sub>/кг СОР.

Гідравлічний час утримання (ГЧУ) біомаси є важливим, оскільки, оптимально підібраний час зброджування дає змогу раціонально використовувати метантенк та одержати біодобрива. Так, якщо ГЧУ занадто короткий, знижується вихід біогазу, біомаса не повністю розкладається, що знижує якість добрива. При занадто високому ГЧУ знижується ефективність установки за рахунок підвищення енергозатрат і зменшується вихід біогазу за одиницю часу. Тому завданням роботи є визначення раціонального ГЧУ сировини за використання різного співвідношення пташиного посліду та целюлозовмісного косубстрату.

#### 1.2.4 Масообмінні процеси

Утворення біогазу – процес, який проходить у всьому об'ємі біореактора, тому для його інтенсифікації необхідною умовою є перемішування середовища.

В процесі ферментації (в залежності від фракційного складу загрузки) може утворюватися плаваюча кірка, що заважає виходу біогазу в процесі його утворення. Таку кірку потрібно усувати шляхом перемішування загрузки в біореакторі. Перемішування не тільки унеможливорює утворення кірки в метантенку, але й сприяє рівномірному розподілу кислотності, поживних речовин та температури по всьому об'єму ферментера [55].

В технології використовують такі основні методи перемішування зброджуваної біомаси в ферментаційній ємності [56]:

- механічне перемішування за допомогою мішалки;
- пропускання утвореного біогазу через ферментаційний об'єм;
- рециркуляція біомаси в системі.

Для механічного перемішування використовується механічна мішалка (рис. 1.3, а.), яка приводиться в рух електричним приводом.

При такому перемішуванні потоки циркулюють навкруги мішалки утворюючи турбулентні зони. Перевагами цього методу є зручність в експлуатації, можливість легкої зміни швидкості перемішування. Недоліками механічного перемішування є те, що воно проходить не в повному обсязі, а безпосередньо в зоні дії мішалки, а турбулентні потоки не руйнують кірку, яка утворюється на поверхні субстрату, що зброджується, та навпаки сприяють розшаруванню сировини [57].

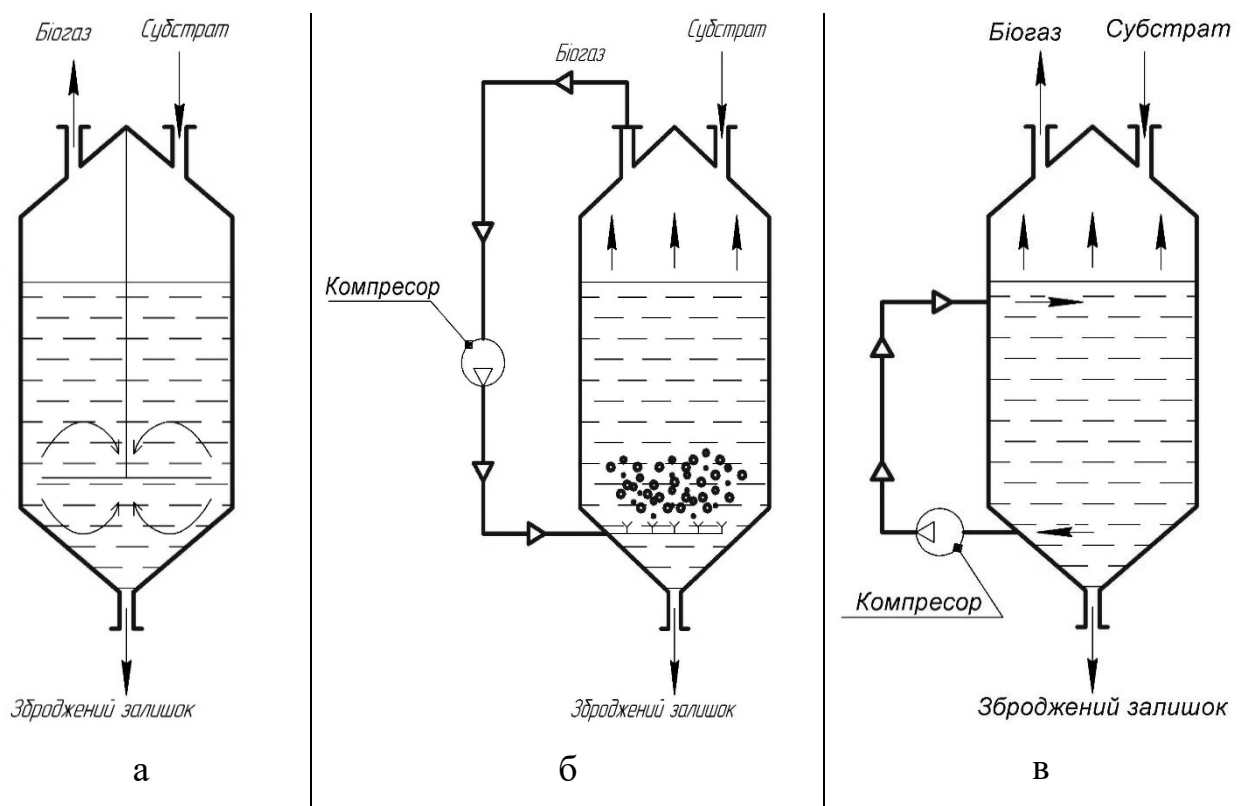


Рис. 1.3. Види перемішування, що використовуються в процесах метанового зброджування: а – механічне перемішування, б – перемішування барботуванням, в – рециркуляція.

Другий спосіб інтенсифікації масообмінних процесів – барботування біомаси, що перемішується біогазом, який утворився в процесі зброджування (рис.1.3, б.). Барботування досягається за рахунок компресорного обладнання, яке нагнітає біогаз в систему барботування, що знаходиться в нижній частині метантенка. До переваг такого способу перемішування відноситься те, що

вуглекислота ( $\text{CO}_2$ ), якою насичений біогаз, повторно бере участь в процесі утворення біогазу. Недоліками являється те, що та ж сама вуглекислота може знижувати рН процесу, що інгібує утворення біогазу. Також система барботування піддається забиванню під час її зупинки, гідравлічна сила бульбашок, що підіймаються, не може руйнувати кірку на поверхні субстрату у разі її утворення [58].

Третій найбільш розповсюджений метод примусового масообміну – рециркуляція субстрату в метантенку (рис.1.3, в.). Перемішування відбувається шляхом забору субстрату з нижньої частини реактора та за допомогою насосу перекачування її у верхню частину. Нижній забір зброджуваного субстрату пояснюється тим, що саме внизу накопичуються мікроорганізми, які беруть участь в деструкції сировини та утворенні біогазу. Перевагами такого методу є високий коефіцієнт теплообміну в системі та унеможливлення утворення кірки на поверхні субстрату, що зброджується. До недоліків слід віднести високі енергозатрати, можливе закупорювання трубопроводів забору та подачі біомаси, що зброджується, швидке зношення робочих елементів насосного обладнання за рахунок агресивності середовища, що рециркулюється [59].

Так, при порівнянні виходу біогазу при різних типах перемішування спостерігали такий вихід метану: механічне перемішування –  $270 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$ , барботування біогазом –  $260 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$ , рециркуляція біомаси в ємності для зброджування –  $280 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$  [60]. Окрім цього, різні види перемішування мають різні енергетичні затрати. Так, механічне перемішування має найвищі затрати, на другому місці знаходиться барботування, третє – рециркуляція біомаси.

Як бачимо з вищенаведених прикладів інтенсифікації масообмінних процесів кожен має, як переваги, так і недоліки. Тому підбір способу перемішування в процесі коферментації пташиного посліду з целюлозовмісною сировиною є дуже важливим з огляду на енерго– та ресурсозатрати, а також збільшення виходу енергоносія.

### 1.2.5 Вплив концентрації летких жирних кислот на вихід біогазу

Леткі жирні кислоти (ЛЖК), які утворюються при анаеробному розкладі органічних сполук, є важливим фактором в процесі метаногенезу, оскільки вони мають як інгібуючий, так і стимулюючий вплив [61, 62].

Співвідношення органічних кислот (ЛЖК) надає інформацію про стан проходження процесу. Так у роботі [63] при ферментації відсоткове співвідношення кислот  $\text{HAc}$ ,  $\text{HPr}$ ,  $i\text{-HBu}$ ,  $n\text{-HBu}$ ,  $i\text{-HVa}$ ,  $n\text{-HVa}$  складало 18,9 %; 7,7 %; 9,6 %; 39,3 %; 11,6 % і 12,9 %, відповідно.

Концентраціях ЛЖК менше  $1500 \text{ мг/дм}^3$  свідчить про погану біодоступність субстрату для зброджування і, відповідно, низький вихід біогазу [64].

При надмірній подачі субстрату, його високій біодоступності, високій температурі може проходити процес його швидкого окиснення, при якому концентрація органічних кислот може досягати  $16000 \text{ мг/дм}^3$  [65]. При такому вмісті ЛЖК спостерігається зміна співвідношення оцтової кислоти до пропіонової. При перевищенні концентрації  $3000 \text{ мг/дм}^3$  для оцтової кислоти та  $300 \text{ мг/дм}^3$  для пропіонової, згідно роботи авторів [66], процес утворення біогазу інгібуюється. Накопичення кислот призводить до цілого ряду реакцій, починаючи з того, що надмірні концентрації ЛЖК чинять негативний вплив на метаногенні мікроорганізми аж до повної зупинки процесу розкладання. Таку тенденцію накопичення ЛЖК можна регулювати за допомогою подачі того чи іншого ко-субстрату.

Так, в роботах [67–69] наведено такі дані стосовно виходу біогазу при різному вмісті ЛЖК:  $1550 \text{ мг ЛЖК/дм}^3$  –  $290 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$ ,  $2100 \text{ мг ЛЖК/дм}^3$  –  $328 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$ ,  $3500 \text{ мг ЛЖК/дм}^3$  –  $152 \text{ см}^3 \text{ CH}_4/\text{г СР}$  (зброджування проводилося в мезофільному режимі за використання як основного субстрату курячого посліду та коров'ячого гною).

Підсумовуючи вищенаведені результати варто відмітити важливість вмісту ЛЖК в процесі зброджування. Оптимальні концентрації ЛЖК

дозволяють збільшувати вихід біогазу та підвищувати концентрацію метану в ньому.

### 1.2.6 Вплив співвідношення C/N

Для оптимальної роботи БГУ на пташиному посліді повинно підтримуватись задане співвідношення C/N, оскільки воно відповідає за оптимальний розвиток культури метаногенів, які відіграють ключову роль в утворенні біогазу [70–72]. Мікроорганізми в 20–35 разів більше споживають вуглецю ніж азоту (в залежності від рН), тому оптимальним співвідношенням C/N є 30:1. При цьому співвідношенні за використання в якості субстрату гною ВРХ спостерігали вихід метану до 70 % при рН = 7 [73], вихід біогазу до 300 см<sup>3</sup>/г СР при температурі 35 °С [74]. Критично допустимим співвідношенням, за якого може проходити процес метаногенезу, (розвиток мікроорганізмів) приймають C/N=8/1 за використання в якості субстрату пташиного посліду. При перевищенні цього співвідношення токсичні сполуки амонію інгібують розвиток мікроорганізмів [75].

У роботах [76, 77] окрім співвідношення карбону органічного до азоту вводять ще показник фосфору, оскільки останній також має важливе значення при метановому зброджуванні. Рекомендованим в такому разі є співвідношення C/N/P =115/4/1, при якому вихід за метаном становив 380 дм<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/кг СР [77].

Важливість співвідношення C/N полягає у визначенні оптимальної кількості пташиного посліду до целюлозовмісних відходів, яка забезпечить раціональні показники проходження процесу метаногенезу.

### 1.3 Вихід біогазу з різних видів біомаси

Біомаса, яка піддається біологічній деструкції задля утворення біогазу, може бути різного походження і мати в своєму складі різні компоненти. Так,



умовно, біомасу, яка може бути трансформована в біогаз, поділяють на відходи рослинництва [78] та відходи тваринництва [79].

Проте, найбільший вихід біогазу – 545 – 670 см<sup>3</sup>/г сухої органічної речовини (СОР) спостерігається при коферментації рослинної та тваринної біомаси в різних співвідношеннях в залежності від складу [80–81]. При коферментації пташиного посліду можуть також використовувати різні співвідношення в залежності від субстрату [82].

За використання кукурудзи як косубстрату найкращий середньодобовий вихід біогазу спостерігався на 20 добу ферментації за співвідношення кукурудза: послід – 3:1 і становив 218 см<sup>3</sup>/г СОР при піковій концентрації метану в біогазі 68 % [83].

При коферментації пташиного посліду з очеретом у співвідношенні 1:1 середньодобовий вихід біогазу становив 400–500 см<sup>3</sup>/г СОР з концентрацією метану 50% [84].

При ферментації чистого посліду тривалість лаг-фази складає більше 30 діб, а вихід біогазу досягає 280 см<sup>3</sup>/г СОР [85].

Коферментація курячого посліду з соломною пшениці при співвідношенні субстратів 1:1 дає вихід біогазу близько 700 см<sup>3</sup>/г СОР з концентрацією метану 45–50 %. За тих же умов з рисовою соломною, як косубстратом, вихід біогазу і концентрація метану підвищуються і досягають 725 см<sup>3</sup>/г СОР та 50 – 55 %, відповідно [86].

Такі результати досягненні за рахунок використання ферментних препаратів, які пришвидшують та покращують, як біодеструкцію, так і біодоступність органічних речовин для метаногенів.

При коферментації пташиного посліду (ПП) з коров'ячим гноєм (КГ), свинячою гноївкою (СГ) та відходів водовідведення (ВК) у співвідношеннях 1:1: 1:1, 2:1:1:1 і 3:1:1:1 спостерігали такі результати. Найбільший середній вихід метану спостерігався при співвідношенні ПП:КГ:СГ:ВК = 1:1:1:1 і становив 62 % при температурі 40 °С, вихід біогазу при цьому складав до

650 см<sup>3</sup>/г СОР. При підвищенні температури до 55 °С відсотковий вихід метану в пробі біогазу зменшувався до 50 % [87].

Дослідження показало, що коферментація відходів тваринного походження або інших органічних відходів більш вигідніша, ніж переробка кожної сировини окремо.

При зброджуванні чистого коров'ячого гною спостерігався вихід біогазу на рівні 150 см<sup>3</sup>/г СОР з концентрацією метану в ньому 49 % [88].

В табл. 1.3 наведено дані щодо виходу біогазу при коферментації сировини різного походження.

Таблиця 1.3.

**Вихід метану при коферментації сировини різного походження**

Косубстрат	Співвідношення	Основні параметр	V (CH <sub>4</sub> ) на 1 г СР	Посилання
Свинячий гній:кукурудза	75:25	V=20 дм <sup>3</sup> T=39 °С	210	[89]
Свинячий гній:солома пшениці	75:25	V=20 дм <sup>3</sup> T=35 °С	240	[ <b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b> ]
	50:50		220±11	
Свинячий гній:відходи картоплі	85:15	V=3,5 дм <sup>3</sup> T=35±1 °С	210–240	[91]
	80:20		300–330	
ОФТПВ:рослинні олії	83:17	V=1 дм <sup>3</sup> T=37 °С	699±6	[92]
ОФТПВ:тваринні жири	83:17		508±16	
ОФТПВ:целюлоза	83:17		254±10	
ОФТПВ:білки	83:17		288±7	
Гній буйволів/силос	70:30	V=0,5 дм <sup>3</sup> T=3 5±1°С	358± 44	[93]

Косубстрат	Співвідношення	Основні параметр	V (CH <sub>4</sub> ) на 1 г СР	Посилання
кукурудзи				
Гній ВРХ/ солома пшениці	90:10	V=1,5 дм <sup>3</sup> T=35±1 °C	145±9	[94]
	80:20		159±19	
	70:30		213±17	
	60:40		188±19	
Гній ВРХ/ячмінна солома	80:20 (об'ємне співвідношення)	V=100 дм <sup>3</sup> T=35 °C	160±5	[95]
Гній ВРХ/кормовий буряк	83:17	V=20 дм <sup>3</sup> T=35 °C	400±20	[96]
Гній ВРХ/відходи фруктів та овочів	80:20	V=18 дм <sup>3</sup> T=35±0,5 °C	380±19	[97]
	70:30		340±17	
	60:40		380±19	
	50:50		450±22,5	
Органічні харчові відходи/ гній ВРХ	25:75	V=2 дм <sup>3</sup> T=30±8 °C	107±5,4	[98]
	50:50		128±6,4	
	75:25		147±7,4	
Донні водорості/відходи паперу	25:75	V=4 дм <sup>3</sup> T=35±1 °C	968±73	[99]
	50:50		1170±75	
	75:25		317±114	
Відходи деревини/гній ВРХ	67:33	V=1 дм <sup>3</sup> T=35±1 °C	388±19,4	[100]
	67:33		317±15,9	
Гній ВРХ/відходи картоплі	75:25	V=0,25 дм <sup>3</sup> T=35±1 °C	277,7±11,4	[101]
Гній ВРХ/відпрацьована олія	75:25		360,6±18,0	
Гній ВРХ/сироватка	75:25		252,4±12,6	

Косубстрат	Співвідношення	Основні параметр	V (CH <sub>4</sub> ) на 1 г СР	Посилання
Гній ВРХ/просо	75:25		207,8±10,4	

З вищенаведеної таблиці видно, що найкращим виходом за метаном  $1170 \pm 75 \text{ см}^3(\text{CH}_4)/\text{г СР}$  характеризується співвідношення субстратів 1:1 – донні водорості/відходи паперу. Такий результат можна пояснити тим, що відходи паперу після подрібнення мають більшу поверхню, що призводить до більш кращого контакту мікроорганізмів з субстратом, оброблена целюлоза легше розкладається і піддається деструкції, водорості мають усі необхідні мікроелементи для розвитку мікроорганізмів. Окрім того, в донних водоростях можуть бути присутні природні мікроорганізми, які беруть участь в процесі метаногенезу.

Окрім відходів паперу перспективним для отримання біогазу є співвідношення 83:17 – фільтрату з полігонів/рослинні олії, де вихід становив –  $699 \pm 6 \text{ см}^3 (\text{CH}_4)/\text{г СР}$ , такий результат пояснюється наявністю ЛЖК, які містяться в фільтраті з полігонів.

Вище наведена сировина для отримання біогазу показує, що сумісна ферментація посліду та целюлозовмісної сировини різного походження дасть змогу більш ефективно перетворювати субстрат та підвищить вихід біогазу.

З точки зору енергетичних затрат на процес зброджування, повноту процесу, вміст в біогазі метану, то згідно літературних даних оптимальним є мезофільний режим зброджування, а саме діапазон температур від 32 до 38 °С. В такому режимі досягається вихід біогазу до  $395 \text{ см}^3/\text{г СОР}$  за використання пташиного посліду та кукурудзи у співвідношенні 1:1[102].

Не визначено як компонентний склад косубстрату впливає на вихід біогазу та вміст метану в ньому. Тому з'ясування впливу компонентного складу целюлозовмісної сировини на вихід біогазу та вміст метану в ньому є актуальною задачею, яка дасть змогу вирішити екологічне питання утилізації посліду з мінімальними енерговитратами.

## Висновки до розділу 1

1. Для утворення біогазу з пташиного посліду важливе значення має походження та склад косубстрату. При переробці посліду у біогаз оптимальним являється целюлозовмісний косубстрат як такий, що дає змогу встановити раціональне співвідношення C/N. В літературі відсутні дані щодо раціонального косубстрату для ферментації посліду, не визначено раціонального співвідношення компонентів сировини для ферментації, за яких збільшується вихід біогазу. Завданням роботи є визначення целюлозовмісного косубстрату, який дає змогу підвищити вихід біогазу та вміст метану в ньому при ферментації посліду.

2. Розглянуто основні параметри процесу ферментації, які впливають на вихід біогазу та вміст метану в ньому. Основним параметром є співвідношення C/N, співвідношення якого коливається в межах 30:1, відповідно. При зниженні цього значення (при використанні посліду за рахунок значної кількості азотовмісних сполук) відбувається закиснення середовища, що призводить до інгібування процесу метаногенезу.

Тому завданням роботи є встановлення раціонального співвідношення посліду та целюлозовмісного косубстрату для підвищення вмісту посліду у середовищі без зміни раціонального значення рН для процесу утворення метану асоціацією мікроорганізмів.

3. Показано, що метан в процесі ферментації може утворюватися з різних видів сполук, а продукти метаболізму при накопиченні можуть інгібувати процес метаногенезу. В літературних джерелах майже відсутні математичні моделі, за використання яких можна визначити умови перебігу процесу за змінних параметрів ферментації.

Необхідно розробити математичний опис процесу виходу біогазу в залежності від рН середовища та вмісту в ньому оцтової кислоти, як одного з основних попередників в ланцюзі утворення біогазу в процесі ферментації.

Публікації за результатами роботи розділу [82, 90].

## РОЗДІЛ 2. ВИБІР НАПРЯМКІВ ТА МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Вибір напрямків досліджень

В сучасному енергозалежному суспільстві актуальною проблемою є розробка та впровадження альтернативних (екологічних чистих) джерел енергії. Крім цього гостро постає питання поводження з органічними відходами різних галузей промисловості, а особливо сектору АПК, тваринництва, птахівництва.

Ці дві проблеми можна вирішити за допомогою однієї технології – виробництва біогазу. Так, в процесі метанового зброджування органічні відходи розкладаються з утворення біогазу, який є альтернативним та екологічно чистим видом палива, та може слугувати заміною традиційному газу, а відходи, в свою чергу, перетворюються на високоякісне біодобриво.

Особливо важливим є використання такої технології у птахівництві, причиною цього слугують такі фактори [108]:

- постійне зростання поголів'я птиці і відповідно відходів галузі;
- високий негативний вплив відходів птахівництва (посліду) на навколишнє середовище (високий вміст амонійного азоту, який може потрапляти в ґрунтові води підчас зберігання);
- високий енергетичний потенціал у виході біогазу з пташиного посліду;

Проте, наряду з такими перевагами технології метанового зброджування є ряд проблемних місць, які потребують науково-технічного підходу для їх вирішення.

Дія амонійного азоту на процес метанового зброджування така ж негативна, як і на природне середовище – він різко знижує рН, що в свою чергу інгібує процес утворення біогазу. Також значна кількість іонів амонію, що

містяться в посліді та утворюються з сечовини, є інгібіторами життєдіяльності багатьох мікроорганізмів, що приймають участь в деструкції та утилізації органічних речовин. Ця проблема може бути вирішена за допомогою додавання в процесі ферментації целюлозовмісного косубстрату. В загальному ідея полягає в тому, щоб за допомогою косубстрату вирівняти співвідношення C/N до оптимального 30:1, що в свою чергу може змінити рН до показників 6,8–7,2, які є оптимальними для процесу метанового зброджування. Окрім цього, підвищується вихід біогазу, а іони амонію слугують живильною речовиною для мікроорганізмів.

Отже, одним з напрямків досліджень є визначення раціонального співвідношення косубстратів та параметрів переробки відходів птахівництва з отриманням альтернативного палива у вигляді біогазу.

Задля повної замкнутості процесу виробництва та зменшення затрат технічної води, яка використовується для доведення вологості до необхідних показників (пташиний послід має вологість 65–85 %), важливим є очищення води після сепарації зброженого залишку та повторне її використання в технологічному процесі. Оскільки в такій воді висока концентрація азотовмісних сполук пропонується двостадійне очищення в аеробно-анаеробному процесі за використання стадій нітрифікації та денітрифікації, при перебігу яких азотовмісні сполуки переходять в молекулярний азот та вивільняються в атмосферу.

Таким чином, другим напрямком досліджень є встановлення раціональних технологічних параметрів очищення води після стадії зневоднення зброженої біомаси після одержання біогазу з посліду від азотовмісних сполук для її повторного використання в технологічному процесі.

## 2.2 Устаткування та методи дослідження одержання біогазу та його аналіз

### 2.2.1 Характеристика субстратів для виробництва біогазу

Як субстрат для зброджування використовували:

- Послід курей з підстилкою (солома), котрий було надано ВАТ «Авангард» Жажківський район Черкаської області.
- Кукурудзяні стебла та листя з полів ВАТ «Авангард».
- Очерет (стебла, листки) з берегів річок Уборть, Житомирської області, Олевського району та р. Рось, Корсунь–Шевченківський район Черкаської області.
- Відходи коноплі (стебла) надані виробником паперу з волокон конопель.
- Як інокулят використовували зброджений залишок, утворений в процесі переробки сільськогосподарських відходів на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології і біотехніки «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

Для зберігання курячого посліду в пташниках використовують підстилку з торфу, або просто пересипають його торфом по мірі його накопичення. Якщо курячий послід висушити на повітрі, це сприятиме збереженню в ньому азоту. Висушений (сухий) курячий послід можна зберігати під навісом, на асфальтованій або бетонній підлозі.

Компоненти посліду від курчат і курей різного віку наведено в табл. 2.1.

*Таблиця 2.1.*

#### **Компонентний склад підстилки з послідом [103–107].**

Найменування показників, % (мг/кг)	Значення показників	Похибка
волога, %	15,9	± 0,3
суха речовина, %	84,1	± 0,3
азот, %	4,55	± 0,18



Найменування показників, % (мг/кг)	Значення показників	Похибка
кальцій, %	1,89	± 0,19
фосфор, %	1,79	± 0,3
сирий жир, %	3,4	± 0,5
сира клітковина, %	18,1	± 1,5
безазотисті екстрактивні речовини, %	30,9	± 1,5
L-лізин, %	0,38	± 28%.
L-гістидин, %	0,175	± 50%.
L-аргінін, %	0,53	± 40%
L-аспарагінова кислота, %	0,94	± 40%
L-треонін, %	0,47	± 36%
L-глутамінова кислота, %	0,94	± 40%
L-пролін, %	0,48	± 25%
L-гліцин, %	0,62	± 35%
L-аланін, %	0,29	± 25%
L-валін, %	0,26	± 40%
L-ізолейцин і L-лейцин (в сумі), %	0,91	± 25%
L-тирозин, %	0,23	± 30%
L-фенілаланін, %	0,27	± 30%
мідь, мг/кг	2,628	± 0,76
цинк, мг/кг	5,427	± 1,51
залізо, мг/кг	522,3	± 20%
манган, мг/кг	212,8	± 20%
кобальт, мг/кг	56,1	± 30%
магній, мг/кг	20,2	–

Хімічний склад курячого посліду наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2.

**Хімічний склад курячого посліду [103–107].**

Найменування	Курячий послід
Карбон, (C), %	27,22±1,36
Водень, (H <sub>2</sub> ), %	3,72±0,19
Кисень, (O <sub>2</sub> ), %	23,10±1,16
Азот, (N <sub>2</sub> ), %	2,69±0,13
Сірка, (S), %	0,33±0,02
Хлор, (Cl <sub>2</sub> ), %	0,71±0,04
Зольність, %	15,70±0,79
Вологість, %	27,40±1,37

Компонентний склад целюлозовмісної сировини, що використовували в роботі, наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

**Компонентний склад рослинної біомаси для отримання біогазу [109–112]**

Сировина	Лігнін	Целюлоза	Зольність	Вологість
Кукурудза	17,9±0,9	41,6±2,1	4,7±0,3	10,29±0,5
Очерет	21,1±1,1	45,8±2,3	4,02±0,2	11,34±0,6
Конопля	15,1±0,8	62,4±3,1	3,07±0,2	4,92±0,25

Целюлозовмісну сировину перед завантаженням до реактора за допомогою кавомолки подрібнювали до розмірів 5 – 7 мм.

**2.2.2 Методика визначення сухого залишку, зольності та COP**

Визначення маси проводили за використання ваги Scout PRO модель SPE–123 (виробник США) з похибкою не більше 0,1 г для сухого залишку та 0,001 г для визначення зольності.

Оцінка результатів аналізу та контроль точності відповідає ГОСТ 26712–85 [113].

Метод визначення масової частки сухого залишку заснований на визначенні втрати маси проби при висушуванні до постійної маси. У твердих органічних добривах (підстилковий послід, компости) і безпідстилковому посліді визначали масову частку вологи, а в рідкому безпідстилковому посліді і стоках визначали масову частку сухого залишку.

Для визначення сухого залишку субстрату відбирали три проби масою 3 г. Для підготовки до аналізу випарювальні чашки або бюкси попередньо висушували в сушильній шафі 2В–151 (виробник РФ) при температурі 105 – 110 °С до постійної маси і зважували з похибкою не більше 0,1 г.

Для визначення масової частки сухого залишку наважку інокуляту поміщали в фарфорову чашку. Інокулят випарювали на водяній бані до постійної ваги. Наважку висушували при температурі 105–110 °С до постійної маси. Щоразу перед зважуванням чашку з наважкою охолоджували в ексікаторі протягом 30 хв. Аналіз вважався закінченим, якщо різниця результатів двох наступних зважувань не перевищувала 0,01 г.

Масову частку сухого залишку ( $w_{\text{сyx}}$ ) у відсотках обчислювали за формулою:

$$w_{\text{сyx}} = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \% , \quad (2.1)$$

де  $m_1$  – маса чаші з сухим залишком, г;  $m_2$  – маса чаші, г;  $m$  – маса наважки, г, у разі коли використовувався інокулят,  $m_1$  – маса бюкса з сухим залишком, г;  $m_2$  – маса бюкса, г;  $m$  – маса наважки, г, у разі коли використовувався послід або целюлозовмісна сировина.

Метод визначення зольності заснований на визначенні втрати маси проби посліду або целюлозовмісної сировини після прожарювання при температурі 800 °С.

Метод відбору проб для визначення масової частки золи. Використовували сухий залишок наважки після визначення масової частки вологи. З сухого залишку після його ретельного перемішування відбиралося три проби.

Для підготовки до аналізу фарфорові тиглі попередньо прожарювали в муфельній печі марки ПМ-8 (виробник – РФ) при температурі 800 °С до постійної маси з похибкою не більше 0,001 г.

Для проведення аналізу на зольність наважку поміщали в фарфорові тиглі. Тиглі поміщали в холодну муфельну піч, поступово доводячи температуру печі до 800 °С і прожарювали при цій температурі протягом 2 год.

Масову частку золи ( $w_{зол}$ ) у відсотках обчислювали за формулою:

$$w_{зол} = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

де  $m_1$  – маса тигля з наважкою після озолення, г;  $m_2$  – маса тигля, г;  $m$  – маса наважки, г.

Допустимі розбіжності між результатами двох паралельних визначень масової частки вологи при ймовірності  $P=0,95$  не повинні перевищувати значень, вказаних у табл. 2.4. та 2.5 відповідно.

Таблиця 2.4.

**Допустимі значення розбіжностей при визначенні сухого залишку [114]**

Масова частка вологи %	Допустимі розбіжності, %
до 30	0,3
від 30 до 70	1,0
від 70 до 92	1,2
Більше 92	0,3

Розрахунок вмісту СОР для загрузки метантенків у вологих зразках проводили відповідно до формули:

$$COP = \frac{w_{\text{сух}} \cdot (100 - w_{\text{зол}})}{100}, \quad \% , \quad (2.3)$$

де  $w_{\text{сух}}$  – сухий залишок,  $w_{\text{зол}}$  – зольність.

Таблиця 2.5.

Допустимі значення розбіжностей при визначенні зольності [115]

Масова частка золи, %	Допустимі розбіжності, %
від 5 до 12	0,3
від 12 до 20	0,5
Більше 20	1,0

## 2.2.3 Устаткування для отримання біогазу

### 2.2.3.1 Лабораторна біогазова установка

Лабораторні реактори (1) (рис. 2.1) завантажували вручну один раз на період зброджування. Завантаження проводили через верхню кришку реактора, в яку вмонтовано перемішуючий пристрій (17) та штуцер для виходу біогазу (2). Компоненти субстрату вносили у відповідному співвідношенні. Перед завантаженням їх ретельно перемішували. Інокулят перемішували до однорідної консистенції. У реактор додавали водопровідну воду для отримання заданої концентрації субстрату задля дотримання оптимальної вологості [116].

Після завантаження реактор закривали, а проміжок герметизували силіконовим герметиком для попередження втрат газу з реактора. Для обертання мішалки (17) використовували гістерезисний привід типу Г-31 (19) (виробник – СРСР). Для запуску даного привода використовували конденсатор на 4 мФ оскільки він є асинхронним. Корпус приводу заземляли для попередження самозаймання біогазу в установці.

Газгольдер складається з нерухомої частини, власне корпус, всередині заповнений водою та рухомої частини 8, яка являє собою градуйовану пластикову пляшку.

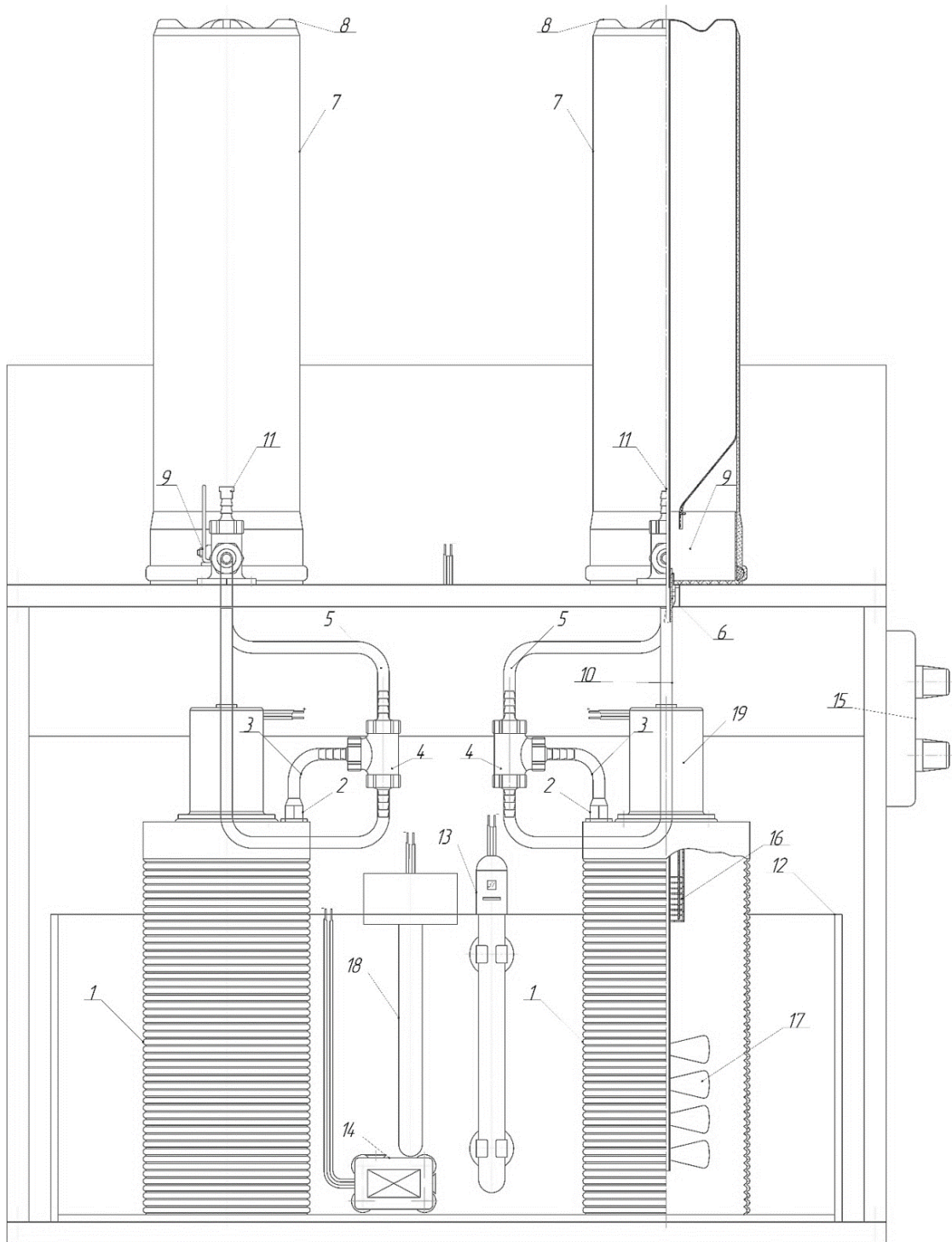


Рис. 2.1. Лабораторна біогазова установка [117]:

1 – реактор, 2 – герметичний вихід для біогазу з реактора, 3, 5, 10 – патрубки, 4 – трійник, 6 – герметичний вихід на газгольдер, 7 – нерухома частина газгольдера, 8 – рухома частина газгольдера, 9 – кран для спалювання біогазу, 11 – факел, 12 – акваріум-рубашка, 13 – пристрій для нагрівання теплоносія, 14 – пристрій для циркуляції теплоносія, 15 – блок керування швидкістю перемішування, 16 – ущільнення, 17 – мішалка 18 – електротен, 19 – привід.

Газ, що утворився в процесі метанового зброджування, через герметичний ввід 2, патрубки 3, 5 та трійник 4 потрапляє в газгольдер 7.

В результаті утвореного надлишкового тиску біогазу рухома частина 8 піднімається, таким чином зберігаючи в собі біогаз. Рухома частина газгольдера проградуйована з значенням поділки шкали 50 см<sup>3</sup>. Важливою умовою заповнення газгольдера є закритий кран 9. Для спалювання біогазу необхідно відкрити кран 9 і біогаз під вагою рухомої частини газгольдеру вийде через патрубок 5, трійник 4, та патрубок 10, який приєднано до системи з факелом 11.

Для збору біогазу використовували систему з патрубків 3 та 5 та трійника 4. До герметичного вводу 2, котрий розташований на кришці реактора, приєднували патрубок 3, який в свою чергу приєднували до трійника 4. З трійника 4 патрубок 5 приєднували через герметичний ввід 6 до газгольдера мокрого типу 7.

Після перевірки цілісності реакторів та ізолювання всіх відкритих дротів, реактори поміщали в акваріум 12, котрий виконує роль рубашки для обігріву реакторів. Нагрівальним елементом слугував пристрій для обігріву акваріума Minjiang НК 50 (виробник – КНР) 13 та електротен 18 з регулюванням температури від 0 °С до 99 °С РТ 10/П01 (виробник «УкрРеле» – Україна). Для циркуляції теплоносія в рубашці використовували акваріумний насос Aquael Circulator 500 (виробник – КНР) 14. Регулювання оборотів перемішуючого пристрою здійснювали за допомогою блока керування 15. Для повної герметизації лабораторного метантенка було передбачено ущільнення 16 типу «стакан в стакані», простір між циліндрами (стаканами) заповнено гліцерином, який не пропускає газ до валу мішалки.

### 2.2.3.2 Лабораторний стенд для отримання біогазу

Лабораторний стенд для проведення процесу зброджування в періодичному режимі наведено на рис. 2.2. Такий стенд дозволяє в короткий

термін провести зброджування без вагомих матеріальних та експлуатаційних затрат.

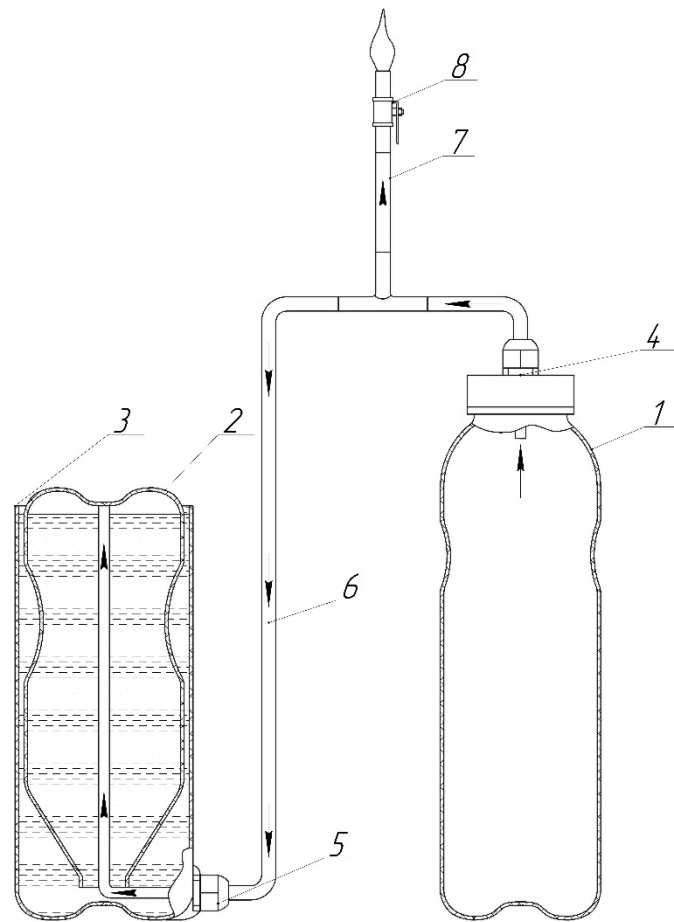


Рис. 2.2. Лабораторний стенд для періодичного зброджування:

1 – ємність лабораторного реактора, 2 – рухома частина газгольдера, 3 – нерухома частина газгольдера, 4 – кришка з штуцером для відводу біогазу, 5 – штуцер для підводу біогазу до газгольдера, 6 – патрубок, який з’єднує газгольдер з реактором, 7 – випускний патрубок, 8 – кран випуску біогазу на спалювання.

Лабораторні ємності 1 виконані з пластикових пляшок об’ємом  $1,5 \text{ дм}^3$ , в кришку вмонтовано герметичний ввід 4, який слугує для виходу біогазу з реактора. Біогаз, який утворився в процесі зброджування, через патрубок 6 та штуцер ущільнення 5 потрапляє в газгольдер.

Газгольдер складається з двох частин: нерухомої 3, яка заповнена водою, та рухомою 2, яка піднімається по мірі заповнення її біогазом. Рухома частина 2 проградуєвана. Якщо газгольдер заповнений, то біогаз спалюють. Для цього



відкривали кран 8 і біогаз через патрубки 6 та 7 виходить для спалювання, окрім цього, кран 8 слугує для відбору проб для аналізу вмісту компонентів біогазу.

Мезофільні умови проходження процесу підтримували за допомогою термостату, перемішування проводили вручну двічі на добу шляхом струшування реакційної ємності. Збовтування потрібно проводити в вертикальній площині, щоб субстрат не потрапив в патрубки 6 та 7.

## 2.2.4 Визначення компонентів біогазу

### 2.2.4.1 Відбір проб для аналізу

Для відбору проб біогазу на якісний та кількісний аналізи використовували металеві шприци. Для видалення повітря з системи патрубка та факела 2 (рис. 2.3) спускали невелику кількість біогазу в атмосферу, для чого відкривали кран 1.

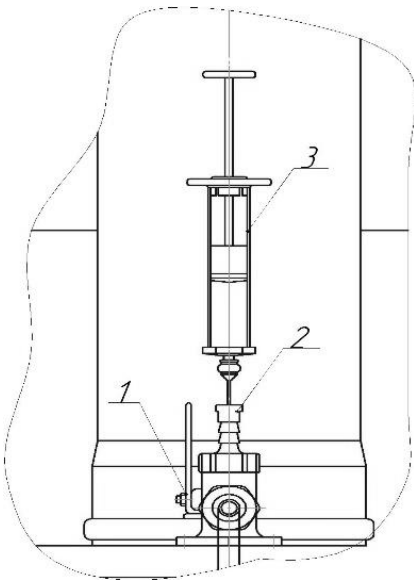


Рис. 2.3. Відбір проби біогазу на аналіз:

1 – кран для спуску біогазу на спалювання,  
2 – пальник. 3 – шприц.

Потім герметично закривали отвір факела гумовим корком, пересвідчувались, що рухома частина газгольдера не опускається, – це свідчить про те, що замкнута система «газгольдер–патрубки–факел» герметична.

Голку шприця вводили вертикально в гумовий корок і відбирали потрібну кількість біогазу для проби. Для попередження надходження повітря в шприц та унеможливлення витоку біогазу з нього на голку надівали ковпачок, який попередньо заповнювали герметиком. Місця з'єднання голки з шприцом та поршень обробляли герметичною вакуумною змазкою марки VISBELLA (виробник VISBELLA – Італія).

#### 2.2.4.2 Визначення компонентного складу біогазу методом хроматографії

Склад газу, що одержували в процесі мікробної деструкції органічних сполук, визначали за допомогою газового хроматографа ЛХМ–8–МД (виробник – Московский опытный завод «Хроматограф», РФ) за стандартною методикою [118]. Хроматограф містить дві колонки, одна для визначення  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ , друга –  $CO_2$ . Температура колонок –  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , температура випарювача –  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , температура детектора –  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , струм детектора – 50 мА. Газ–носіє – аргон, швидкість потоку газу –  $30\text{ см}^3/\text{хв}$ . Об'єм проб газу на першій колонці –  $2,5\text{ см}^3$ , на другій –  $1\text{ см}^3$  [119].

Відсотковий вміст газів  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  і  $O_2$  у газовій суміші розраховували за площею піків компонентів за формулою:

$$C = KSM, \quad (2.4)$$

де  $C$  – відсотковий вміст певного компонента газу в суміші;  $K$  – коефіцієнт газового компонента (відповідно до табл. 2.6.), який визначається емпірично у процесі калібрування газового хроматографа [119];  $S$  – площа трикутника на хроматограмі.

Таблиця 2.6.

#### Коефіцієнти газових компонентів

Компонент газу	Коефіцієнт, $K$
$N_2$	0,0069
$O_2$	0,0052
$H_2$	0,0016
$CO_2$	0,0217
$CH_4$	0,0024

## 2.2.5 Визначення показників середовища

### 2.2.5.1 Визначення концентрації іонів водню, амонію, ацетату

Для вимірювання рН та концентрації іонів  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  використовували іономір И-160МИ (виробник – РФ). Аналіз проводили за стандартною методикою [120].

Вміст ацетату, що утворився в процесі мікробної деструкції органічних сполук, визначали за допомогою рідинного хроматографа HPLC (виробник – Японія) за стандартною методикою [121]. Хроматографію проводили на колонці довжиною 300 мм, діаметром 7,8 мм та розміром пор 9 мкм. Температура колонок – 30 °С. Швидкість носія – 0,5 см<sup>3</sup>/хв. Об'єм проб аналізованої рідини – 1 см<sup>3</sup> [121].

### 2.2.5.2 Методика визначення ХСК та азоту амонійного в воді після зневоднення зброшеного залишку

Хімічне споживання кисню визначали за стандартною методикою КНД 211.1.4.021–95 «Визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах» [122].

Для визначення ХСК прискореним методом у конічну колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup> відбирали піпеткою 5 см<sup>3</sup> води (якщо ХСК води вище 600 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, воду перед аналізом розбавляли в 2 або більше разів дистильованою водою), додавали 5 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і при помішуванні поступово додавали 15 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти. Через 2 хв розчин охолоджували до кімнатної температури, доливали 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, 3–4 краплі індикатора (0,1 % розчину фенілантранілової кислоти) і титрували 0,1 н розчином солі Мора. Сіль Мора – подвійна сірчаноокисла сіль заліза і амонію. Хімічна формула:  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Одночасно з аналізом дослідного

зразка проводили холостий дослід, для чого замість води після зневоднення збродженого залишку використовували 5 см<sup>3</sup> дистильованої.

ХСК визначали за формулою [122]:

$$ХСК = 1,2 \cdot ((V_0 - V) \cdot 0,1 \cdot K \cdot 8 \cdot 1000 / a) - 18,5, \quad (2.5)$$

де  $V_0$ ,  $V$  – відповідно обсяги розчину солі Мора, які пішли на титрування холостої та досліджуваної проб, см<sup>3</sup>; 0,1 – нормальність розчину солі Мора;  $K$  – поправочний коефіцієнт для приведення розчину солі Мора до 0,1 н.; 8 – еквівалент кисню;  $a$  – об’єм аналізованої води, см<sup>3</sup>; 1,2 і 18,5 – коефіцієнти для приведення даних прискореного меток до показників арбітражного методу визначення ХСК

Азот амонійний в пробі води після зневоднення збродженого залишку визначали за стандартною методикою МВВ № 081/12–0106–03 «Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній–іонів фотоколориметричним методом з реактивом Неслера (0,1–50 мг/дм<sup>3</sup>) [123].

### 2.2.6 Методика культивування *апаттох*-бактерій

Хемолітотрофні *апаттох*-бактерії використовують як джерело карбону вуглекислоту, яка за використання енергії окиснення амонію трансформується в органічну речовину.

Для збагачення асоціації мікроорганізмів *апаттох*-бактеріями використовували активній мул з лабораторного метантенка. Об’єм інокуляту за сухою органічною масою складав 1 г/дм<sup>3</sup>, що в перерахунку на об’єм становив 20±1,0 % [124]. Культивування проводили в анаеробних умовах.

Як культуральне (живильне) середовище для нарощування *апаттох*-бактерій використовували суміш двох розчинів (№ 1 та № 2) у співвідношенні 1:1, які містять азот у амонійній формі та у формі нітритів,

неорганічний вуглець у вигляді вуглекислоти та суміш мікроелементів, склад яких наведено в табл. 7 та 8, відповідно [125-126]

Таблиця 2.7

**Компонентний склад культурального середовища №1 для вирощування апаттох-бактерій**

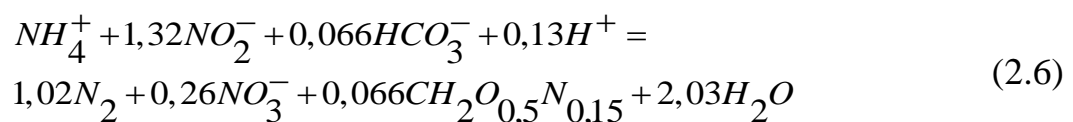
Компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	1070
NaNO <sub>2</sub>	1380
KHCO <sub>3</sub>	3000

Таблиця 2.8

**Компонентний склад культурального середовища №2 для вирощування апаттох-бактерій**

Компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	226
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	28
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	24
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	600
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400

Склад першої суміші взято на основі стехіометричного рівняння апаттох-процесу [127]:



Співвідношення азоту амонійного до нітритної форми приймали у співвідношенні (1,5-2):1. Мікроелементи, необхідні для нормального розвитку мікроорганізмів включали до складу суміші 2 у кількості 100 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> (табл. 2.9.).

**Склад мікроелементів, які входять до складу культурального середовища**

Компонент	Значення концентрації, мг/дм <sup>3</sup>
FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	100
MnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	80
CoCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	170
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	70
ZnCl <sub>2</sub>	100
CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	150
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	30
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	10
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	2
Трилон Б (динатрієва сіль)	100
HCl (конц.)	0,3 (см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> )

Живильне середовище вносили до лабораторного реактора за допомогою шприця один раз на добу в розмірі 8 см<sup>3</sup> протягом всього терміну проведення культивування.

### 2.2.7 Математична обробка отриманих результатів

Дослідження проводилися мінімум в трьох повторах з подальшим математичними методами апроксимації отриманих результатів. Для розрахунку похибок використовували метод найменших квадратів. Всі графічні інтерпретації отриманих результатів проводили за допомогою програмного пакету Microsoft Office 2016 (Excel). Математичне обчислювання та апроксимацію проводили за допомогою програмного забезпечення для обробки математичних моделей MathCAD та MATLAB.

При обрахунку отриманих результатів досліджень брали до уваги похибки [128]:

1. Довірчий інтервал ( $\xi$ ), який знаходили за формулою:

$$\xi = (\langle \xi \rangle \pm \Delta \xi), \quad (2.7)$$

де  $\xi$  – найбільш ймовірне значення вимірюваної величини  $\langle \xi \rangle$ , а  $\Delta \xi$  – розрахована тим чи іншим способом похибка експерименту.

2. Абсолютна похибка вимірювань ( $\Delta x$ ), яку визначали за формулою:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta x_i|, \quad (2.8)$$

де  $n$  – число спостережень.

3. Відносна похибка вимірювань ( $\varepsilon$ ), яку визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle}. \quad (2.9)$$

4. Похибка середнього квадратичного відхилення середнього арифметичного значення результатів вимірювань:

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (2.10)$$

Апроксимацію даних проводили за степеневим та логарифмічним рівняннями [128].

Розробку апаратурної та технологічної схеми проводили за допомогою програмного забезпечення Autodesk AutoCAD 2017, Autodesk AutoCAD 2018 та АСКОН КОМПАС 3d V17.

## Висновки до розділу 2

Запропоновані лабораторний стенд та лабораторна біогазова установка дозволяє отримувати біогаз з пташиного посліду при додаванні косубстратів. В процесі проведення досліджень устаткування забезпечує можливість відбору проб біогазу на аналіз, заміру кількості біогазу, що утворився, та відбору культуральної рідини.

Методики аналізу, що використовуються у роботі, дозволяють визначати компонентний склад біогазу, рідини метантенку, вологість та зольність субстрату. Устаткування та методики дають змогу вирішити поставлені задачі досліджень.

Публікації за результатами роботи розділу [117].



### РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПРОДУКУВАННЯ МЕТАНУ АСОЦІАЦІЄЮ МІКРООРГАНІЗМІВ ВІД ФАКТОРІВ СЕРЕДОВИЩА (ЇХ МЕТАБОЛІЗМУ)

Аналіз ефективності продукування метану асоціаціями мікроорганізмів в анаеробних процесах показав, що його утворення залежить від співвідношення субстратів, швидкості утворення летких жирних кислот, їх співвідношення та концентрації, значення рН середовища тощо. Використання різних видів відходів потребує застосування адаптованої до субстрату асоціації мікроорганізмів, оскільки метаболіти одних мікроорганізмів є живильними речовинами інших, що збільшує вихід кінцевого продукту. Виходячи з того, що швидкість подвоєння гідролітичних мікроорганізмів набагато більша за подвоєння метаногенів, і, відповідно, продукування карбон (IV) оксиду та низькомолекулярних органічних кислот відбувається швидше, ніж утворення з них метану. Утворення  $\text{CO}_2$  та низькомолекулярних органічних кислот при повільному їх подальшому перетворенні призводить до зниження значення рН, що негативно впливає на життєдіяльність метаногенів і змінює їх метаболізм, що в свою чергу впливає на швидкість продукування метану.

Метою досліджень даного розділу є аналіз процесу продукування метану в залежності від швидкості утворення оцтової кислоти і зміни значення рН та створення математичного опису продукування метану мікроорганізмами в процесі ферментації.

#### 3.1 Вплив метаболітів на процес утворення метану

Для утворення метану в процесі біологічної деструкції органічних речовин, в основному, необхідно їх перетворити на оцтову кислоту або  $\text{CO}_2$  (див. Розділ 1). При чому при перетворенні оцтової кислоти у метан

утворюється  $\text{CO}_2$ , у випадку використання якого для утворення метану згідно рівняння (1.2) необхідною речовиною є молекулярний водень. Утворення оцтової кислоти і  $\text{CO}_2$  призводить до зниження рН середовища. Так, утворення вугільної кислоти може знизити значення рН до 4, а оцтової – до 4,5. В той же час повне призупинення життєдіяльності метаногенних бактерій відбувається при їх знаходженні в середовищі з рН = 5,5 і їх загибель при рН = 3 [126].

При перетворенні високомолекулярних речовин утворюються леткі жирні кислоти, співвідношення яких залежить від умов проведення процесу та співвідношення мікроорганізмів у асоціації. На рис. 3.1 наведено основні метаболічні шляхи перетворення целюлози мікроорганізмами. Перевага певних з них в метаболізмі визначається факторами середовища, в тому числі і рН. Конкуренція метаболічних шляхів залежить також від процесів, що призводять до вивільнення енергії і утворення високоенергетичних сполук (АТФ). Кількісний вихід енергії, який можна отримати при метаногенезі, залежить від субстрату, що використовується (таблиця 3.1). Найчастіше метаногенні мікроорганізми отримують енергію за використання водню.

Зниження значення рН до 6,5 сповільнює процес метаногенезу внаслідок чого відбувається накопичення оцтової кислоти, що призводить до її подальшого перетворення з утворенням низки інших кислот, які не є субстратами для процесу утворення метану. При цьому підвищується швидкість процесу гідролізу високомолекулярних речовин, що призводить до збільшення кількості низькомолекулярних речовин, таких як піруват, гліцеральдегід-3-фосфат, форміат тощо. За використання пірувату деякі види *Clostridium*, *Eubacterium*, *Peptococcus* та інші, що містяться в асоціації, за значень рН = 5–6 продукують водень за участі ферментів – піруват: ферредоксин–оксиредуктази та ферредоксин залежної гідрогенази (Фд) за рівняннями:



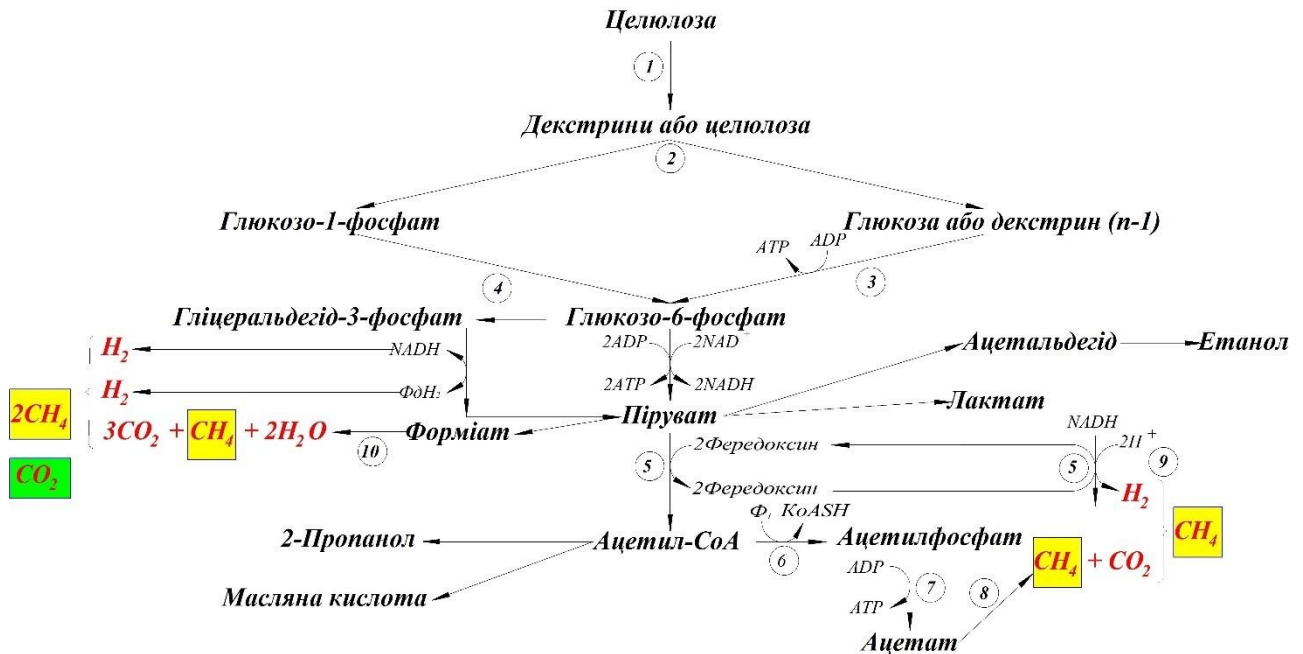


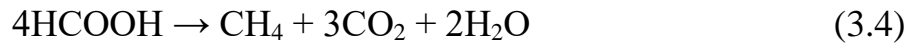
Рис.3.1. Утворення ацетату з високомолекулярних сполук:

1 – ендо-1,4- $\beta$ -глюканази та екзо-1,4- $\beta$ -глюканази (екзо-целобіогідролази), 2 – екзо-1,4- $\beta$ -глюкозидази і целобіази ( $\beta$ -глюкозидази), 3 – глюкокіназа, 4 – фосфоглюкомутаза, 5 – піруватсинтаза, 6 – фосфат-ацетилтрансфераза, 7 – ацетаткіназа, 8 – коензим-M, 9 – NADH: ферредоксин-оксидоредуктаза + гідрогеназа, 10 – форміатдегідрогеназа.

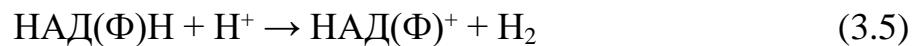
У деяких видів мікроорганізмів відбувається окиснення не пірувату, а гліцеральдегідфосфату з відновлення ферредоксину за допомогою гліцеральдегідфосфату: ферредоксин-оксидоредуктази, що збільшує вихід водню і підвищує його парціальний тиск у середовищі. В кислому середовищі також відбувається утворення форміату видами *Enterobacter*, *Escherichia*, *Clostridium*, *Methanobrevibacter*, *Streptococcus* тощо за участі пірувату: форміат-ліази:



Форміат за участі форміатдегідрогеназного комплексу розкладається з утворенням метану та  $\text{CO}_2$ :



Мікроорганізми видів *Clostridium kluveri*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium Pasteurianum*, *Clostridium spheroides*, *Clostridium glycoliticum*, а також в *Ruminococcus albus*, *Peptostreptococcus anaerobicus*, *Selenomonas ruminantium*, що здійснюють різні типи бродіння і здатні продукувати НАД(Ф)Н залежну гідрогеназу, можуть виділяти водень безпосередньо при окисненні НАД(Ф)Н за використання НАДН: ферредоксин–оксидоредуктази:



Водень, що утворився, взаємодіє з  $\text{CO}_2$ , кількість якого збільшується при окисненні органічних сполук, з утворенням метану за реакцією (1.1). Високий парціальний тиск водню призводить до інгібуванні гідрогенази, внаслідок чого знижується продукування водню.

У кислому середовищі змінюється тип бродіння (метаболізм) мікроорганізмів, що використовують низькомолекулярні речовини на стадії ацидогенезу (друга стадія, рис. 1.1). Окрім водню відбувається утворення нейтральних речовин, що призводить до підвищення значення рН в процесі ферментації. Підвищення значення рН запускає процес утворення метану. Досягнення умов близьких до нейтральних сприяє утворенню метану з оцтової, мурашиної кислот, метанолу та амінів (див. Розділ 1, р-ня 1.2 – 1.8).

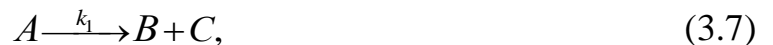
Виходячи з того, що швидкість метаболізму та росту гідролізуючих та ацидогенних бактерій вища, ніж метаногенних, підвищується процес розкладу високомолекулярних сполук і продукування кислот, що призводить до зниження рН. Тобто повторюваність процесів повинна призводити до синусоїдальної залежності виходу біогазу.

### 3.2 Математичний опис продукуванню метану з ацетату

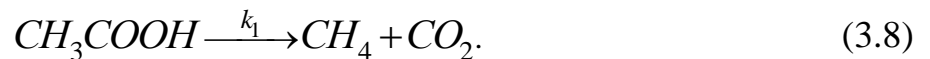
За основу математичного виразу було прийнято реактор з режимом ідеального змішування (РІЗ). В реакторах подібного типу забезпечується майже повне змішування речовини, що знаходяться в ньому. За статичного ізотермічного процесу РІЗ можна записати у вигляді рівняння матеріального балансу:

$$\frac{1}{\tau}(C_{BX_i} - C_i) + W_{r_i} = 0 \quad (3.6)$$

Розглянемо непроточний реактор із мішалкою, в якому протікає ізотермічна реакція типу:



або



Концентрації компонентів у вихідному потоці:  $C_A = 4,17 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, а  $C_B = C_C = 0$  моль/дм<sup>3</sup>, константа швидкості реакції:  $k_1 = 0,25$ ,  $\tau$  = час перебування в реакторі 20 діб.

Сумарні швидкості витрат та утворення компонентів у реакції, що розглядається, тобто кінетичне відношення, що відповідає даному механізму реакції має вигляд:

$$\begin{cases} W_{r_A} = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_B C_C, \\ W_{r_B} = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B C_C, \\ W_{r_C} = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_B C_C. \end{cases} \quad (3.9)$$

Тоді вираз ізотермічного процесу перепишемо в такому вигляді:

$$\begin{cases} \frac{1}{t}(C_{A_{\text{вх}}} - C_A) - k_1 C_B C_C = 0, \\ \frac{1}{t}(C_{B_{\text{вх}}} - C_B) + k_1 C_B C_C = 0, \\ \frac{1}{t}(C_{C_{\text{вх}}} - C_C) + k_1 C_B C_C = 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Зробивши перегрупування відносно початкових концентрацій, приведемо систему до вигляду:

$$\begin{cases} C_{A_{\text{вх}}} = tk_1 C_B C_C + C_A, \\ C_{B_{\text{вх}}} = -tk_1 C_B C_C + C_B, \\ C_{C_{\text{вх}}} = -tk_1 C_B C_C + C_C. \end{cases} \quad (3.11)$$

Розв'язавши систему лінійних рівнянь при заданих константі швидкості реакції, часу перебування і вхідній концентрації можна одержати концентрації компонентів у вихідному потоці.

Ізотермічний тепловий режим, який забезпечується рівністю теплоприходу та теплотрат дорівнює:

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad (3.12)$$

Тоді узагальнений математичний вираз буде мати вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = 0, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_B C_C, \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B C_C, \\ \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_B C_C. \end{cases} \quad (3.13)$$

Запишемо математичний вираз через концентрацію речовини А, тобто:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = 0, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A, \\ \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A. \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Математичний опис РІВ для заданого теплового режиму (ізотермічний) являє собою систему звичайних диференціальних рівнянь першого порядку.

Оскільки наша система представлена у вигляді системи диференціальних рівнянь, то скористаймося одним з найпростіших, але водночас одним із найточніших чисельних методів, а саме методом Ейлера з постійним кроком інтегрування.

Сутність методу полягає в тому, що похідна замінюється відношенням кінцевих різниць, що значно спрощує розрахунки. Тоді чисельне інтегрування обчислюється за рекурентним співвідношенням:

$$y_{i+1} = y_i + h \cdot F(x, y) \quad (3.15)$$

де  $h$  – крок інтегрування,  $F(x, y)$  – права частина диференціального рівняння,  $y_i$  – попереднє наближення шуканої величини.

Для узгодження розмірностей у вихідній інформації всі величини було представлено в системі СІ. Обчислювання проводилося в середовищі MathCad, алгоритм розрахунку продукування метану з ацетату наведено в Додатку В.

На рис. 3.2 показано кінетику виходу компонентів В та С ( $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$  відповідно). На початку (точка  $(0;0)$ ) в реакторі теоретично немає компонентів В

і С, вони утворюються з компонента А ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Досягнувши піку, вихід компонентів А і В починає різко спадати за рахунок закиснення середовища ацетатом.

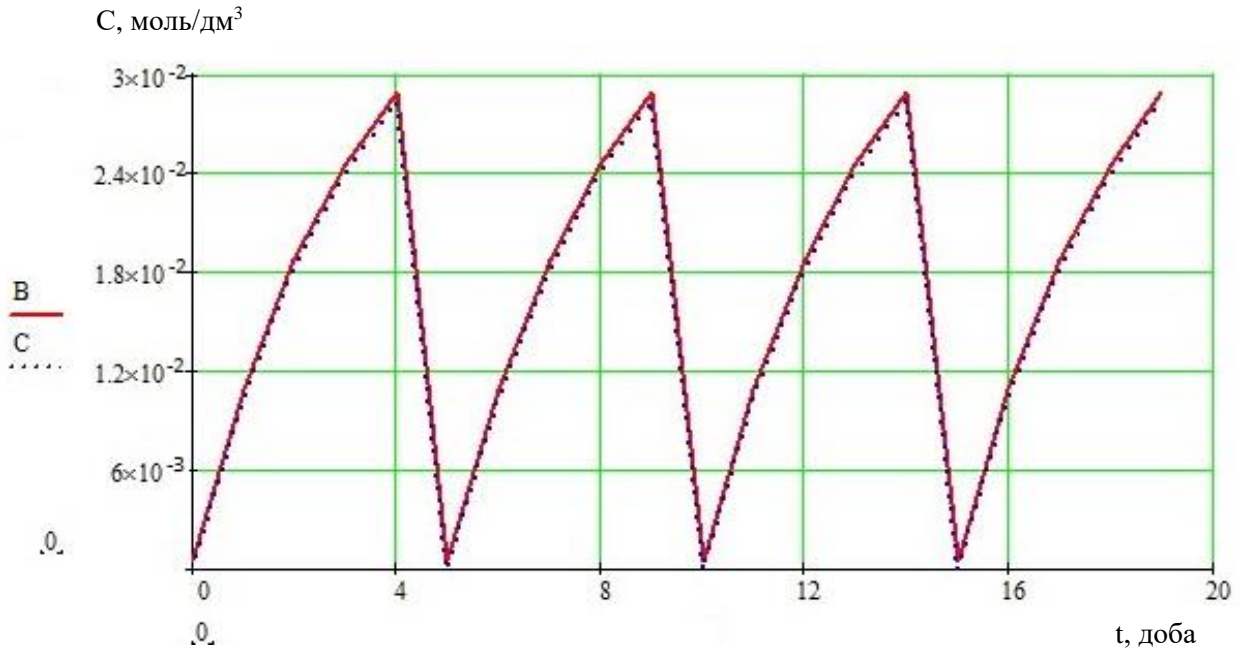


Рис. 3.2. Вихід речовин В (-) – метан та С(•) –  $\text{CO}_2$

На рис. 3.3. показано витрати компонента А протягом проходження реакції. Вміст ацетату падає до певної концентрації, за якої значення рН середовища нормалізується до оптимального для проходження процесу метаногенезу.

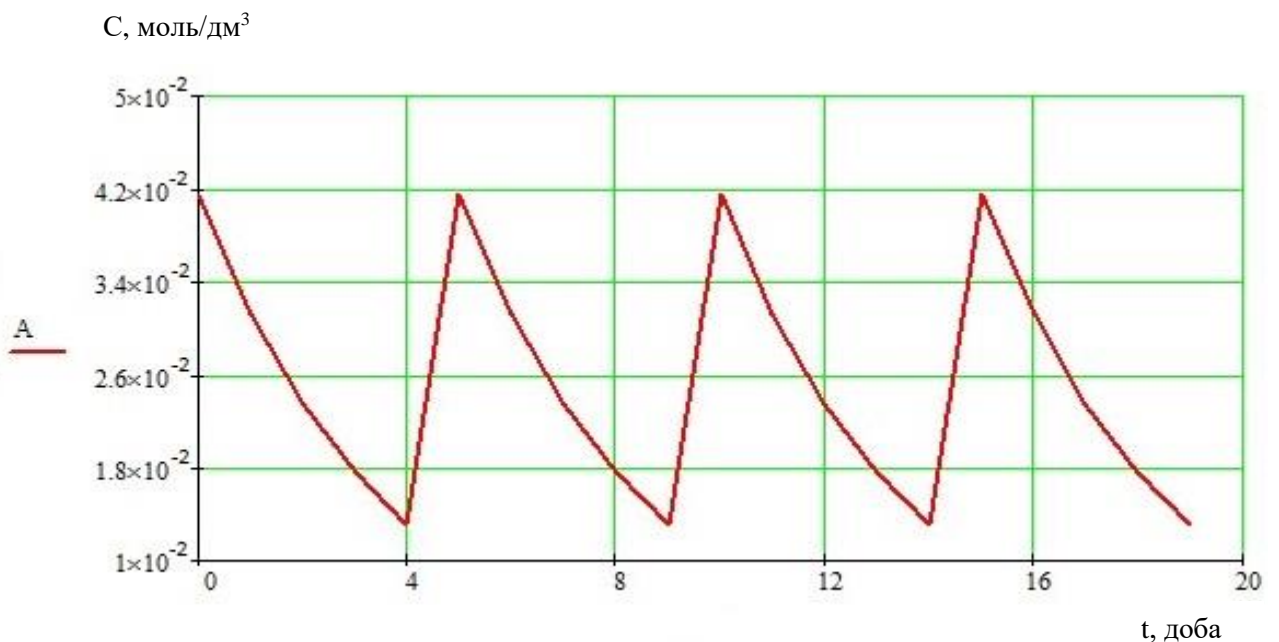


Рис. 3.3. Витрата компоненту А під час проходження реакції утворення метану



На рис. 3.4 наведено об'єднану залежність виходу речовин В та С, та споживання речовини А в процесі метаногенезу. Виходячи з рис. 3.4 можна стверджувати, що максимум виходу біогазу (компонентів В і С) відповідає мінімуму концентрації ацетату (компонента А) у ферментері, що підтверджується експериментальними даними досліджень [127].

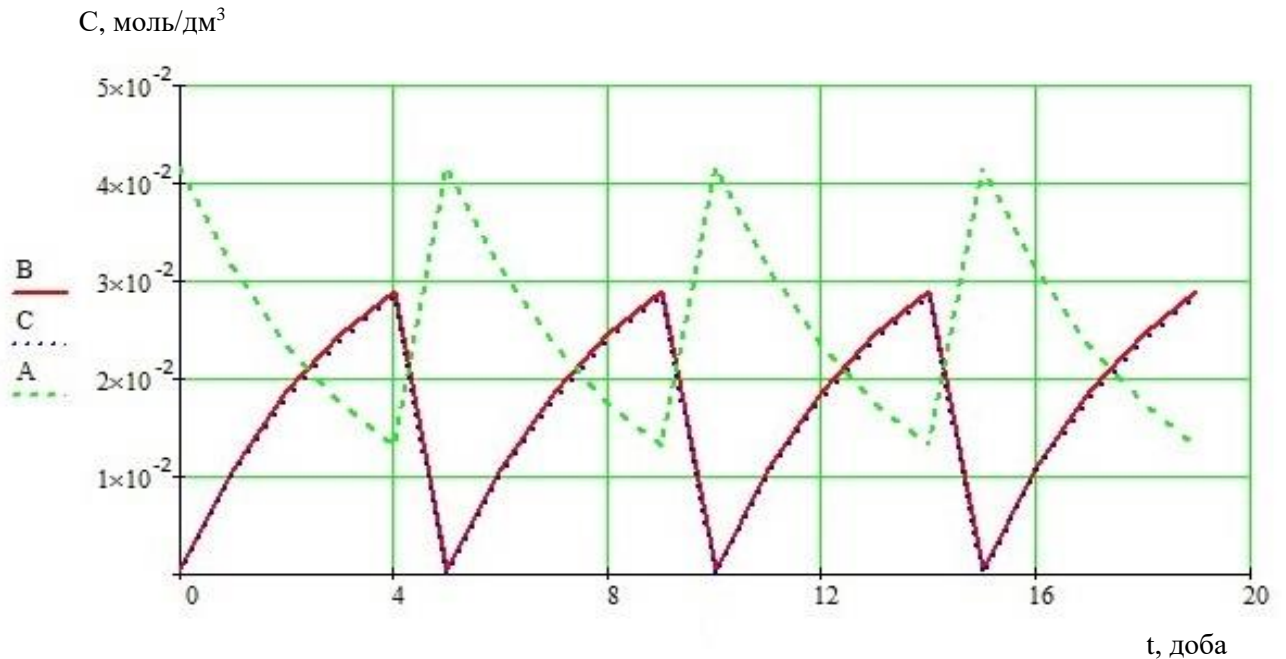


Рис. 3.4. Вихід біогазу (С і В) та витрата ацетату (А)

На рис. 3.5. наведено експериментальні та розраховані за запропонованим математичним виразом дані. Початковий вміст ацетату становив  $4,2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Як видно з рис. 3.5. дані, одержані за допомогою запропонованого математичного опису корелюються з даними одного з піків експерименту.

Дещо вище практичне значення виходу метану по відношенню до запропонованої моделі пояснюється тим, що процес утворення метану відбувається також і з вуглекислоти та водню, що не враховано у моделі.

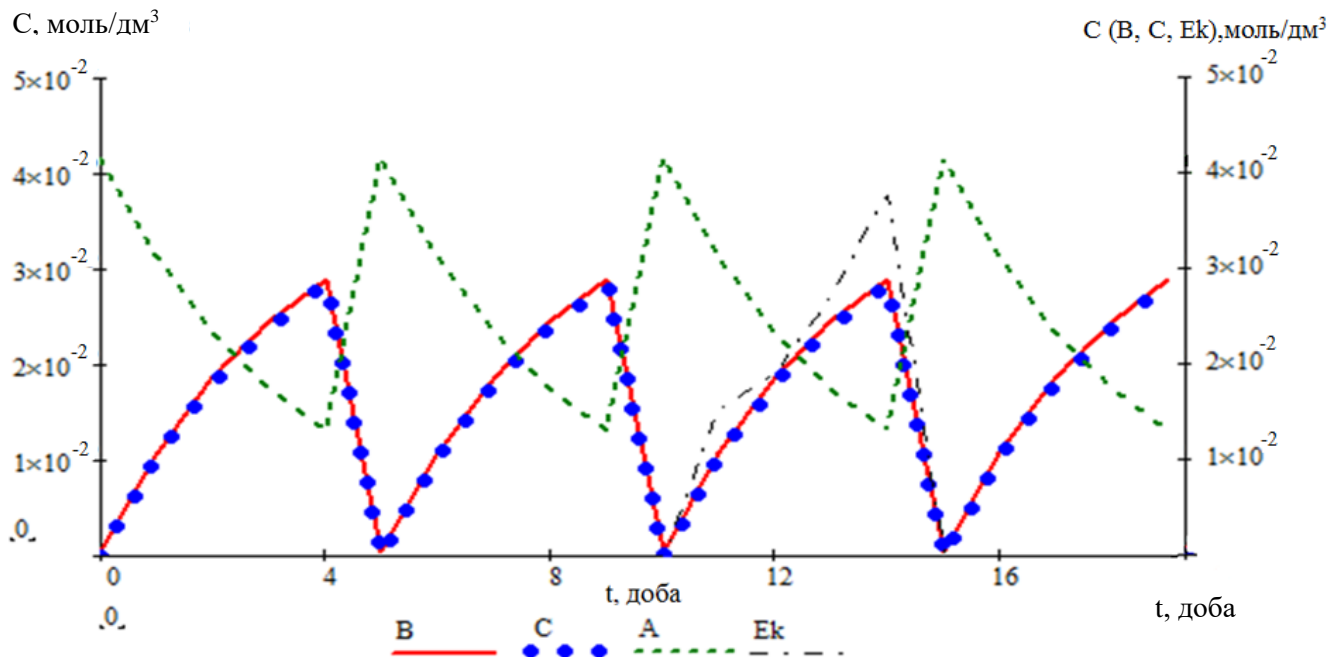


Рис. 3.5. Залежність виходу біогазу В (-) – метан, С(•) –  $\text{CO}_2$  від зміни концентрації оцтової кислоти А (--) в процесі ферментації (t).  $E_k$  (- • -) – експериментальні дані.

### Висновки до розділу 3

1. Теоретично обґрунтовано можливі шляхи утворення метану в процесі ферментації та можливі попередники біохімічних реакцій в залежності від умов культивування (рН, концентрації продуктів реакцій).

2. Запропоновано математичний вираз, який дає можливість досліджувати вплив на процес продукування метану мікроорганізмами таких факторів, як зміна концентрації вихідного субстрату (ацетату) і пов'язана з нею зміна концентрації іонів гідрогену (рН).

За матеріалами, що наведені у розділі, опублікована стаття [131].

## РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ СКЛАДУ СУБСТРАТУ НА ВИХІД БІОГАЗУ ТА ПРОДУКУВАННЯ МЕТАНУ

Найбільш актуальною проблемою під час косубстратного зброджування є підбір раціонального складу субстрату. Так, структурний склад субстрату, який подається на ферментацію, повинен відповідати вимогам, які описані в Розділі 1. Основним лімітуючим параметром, особливо, при зброджуванні пташиного посліду є дотримання співвідношення C:N та вмісту сухої органічної речовини, яка піддається деструкції та подальшому ферментативному перетворенню асоціацією мікроорганізмів.

Як було показано [130-132], раціональний підбір компонентів субстрату пришвидшує вихід процесу бродиння в стаціонарний режим при запуску, збільшує вихід біогазу та відповідно біометану в ньому, знижує температурний режим процесу.

Окрім визначення раціонального співвідношення целюлозовмісного косубстрату до посліду, актуальним залишається підбір альтернативного виду рослинного косубстрату, який може стати рівноцінною заміною відходам кукурудзи, що зазвичай використовуються. При використанні альтернативної целюлозовмісної сировини можливо вивільнення земель сільськогосподарського призначення під харчові культури, а відходи кукурудзи в такому випадку можна використовувати як корм для тварин.

Підбір косубстрату та визначення раціонального співвідношення косубстрату та посліду дасть змогу підвищити швидкість переробки посліду, знизити витрати сільськогосподарських культур та здешевити виробництво біогазу за рахунок зменшення витрат на доставку целюлозовмісної сировини та зміни параметрів процесу бродиння відходів птахівництва.

Всі вищенаведені фактори позитивно впливають на економічну та екологічну складову технології косубстратного зброджування відходів птахівництва.

Метою досліджень даного розділу є визначення впливу целюлозовмісної сировини різного походження та складу, як косубстрату, на процес одержання біогазу та вміст метану в ньому при бродінні пташиного посліду. Для досягнення поставленої мети в процесі досліджень вирішували наступні задачі:

- дослідити вплив кукурудзи, коноплі, очерету та паперових відходів, як косубстрату на процес одержання біогазу з посліду птахів;
- визначити раціональне співвідношення сировини (целюлозовмісний косубстрат/послід) для обраних джерел косубстратів для максимального виходу біогазу та вмісту метану в ньому.

#### 4.1 Вміст сухої органічної речовини в посліді, целюлозовмісному косубстраті та інокуляті

Для визначення раціонального співвідношення компонентів субстрату для отримання максимального виходу біогазу було встановлено вміст в компонентах субстрату сухої речовини, мінеральних речовин (золи) та СОР за стандартними методиками, що наведені в Розділі 2.

Усі аналізи проводились у трьох повторях. Розрахунок здійснювали за допомогою програмного забезпечення Microsoft Office Excel 2016. Результати аналізу компонентів наведено в табл. 4.1. За результатами, що наведені в таблиці, розраховано масові частки загрузки лабораторних метантенків.

В табл. 4.2 наведено матрицю проведення експериментальних досліджень зброджування пташиного посліду з косубстратами різного походження. При побудові експериментальної матриці не розглядалися співвідношення компонентів, у яких целюлозовмісна сировина перевищувала 50 %. Таке рішення прийнято з огляду на те, що метою роботи є підвищення долі посліду у

субстраті (по відношенню до технологій, що використовуються), що дасть змогу знизити вартість процесу метаногенезу.

Таблиця 4.1

**Вміст сухої речовини, зольності та СОР у компонентах субстрату**

Субстрат	Вологість, %	Суха речовина, %	Зольність, %	СОР, %
Послід	65,6±3,3	34,4±1,7	9,9±0,5	31,0±1,6
Інокулят	94,0±4,7	6,0±0,3	21,8±1,1	4,7±0,2
Кукурудза	10,3±0,5	89,7±4,5	35,6±1,8	57,9±2,9
Очерет	11,3±0,6	88,7±4,4	29,6±1,5	62,5±3,1
Конопля	9,8±0,5	90,2±4,5	1,8±0,1	88,6±4,4
Паперові відходи	10,4±0,5	89,6±4,5	7,4±0,4	87,3±4,4

Таблиця 4.2

**Матриця проведення досліджень зброджування пташиного посліду з целюлозовмісними субстратами**

Співвідношення	(9:1)	(4:1)	(7:3)	(3:2)	(1:1)
Послід:кукурудза					
Послід:папір					
<b>Послід:конопля</b>	<b>(1:19)</b>	<b>(1:9)</b>	<b>(3:17)</b>	<b>(1:4)</b>	<b>(1:1)</b>
Послід:папір					

4.2 Вплив співвідношення посліду та целюлозовмісної сировини на продукування біогазу асоціацією мікроорганізмів

4.2.2 Дослідження метанового зброджування пташиного посліду та відходів кукурудзи

Процес зброджування проводили протягом 21-ї доби. За температури  $34 \pm 1$  °C – 10 діб, після чого температура була підвищена до  $37,5 \pm 1$  °C. Відходи кукурудзи, як целюлозовмісного косубстрату, було обрано з огляду на

те, що у світовій практиці дана сировина найчастіше використовується в технології отримання біогазу [136]. Одержані результати із застосуванням кукурудзи як косубстрату використовували як еталон, по відношенню до якого порівнювали дію інших видів целюлозовмісної сировини.

Вихід біогазу в процесі ферментації при різному співвідношенні компонентів субстрату наведено на рис.4.1.

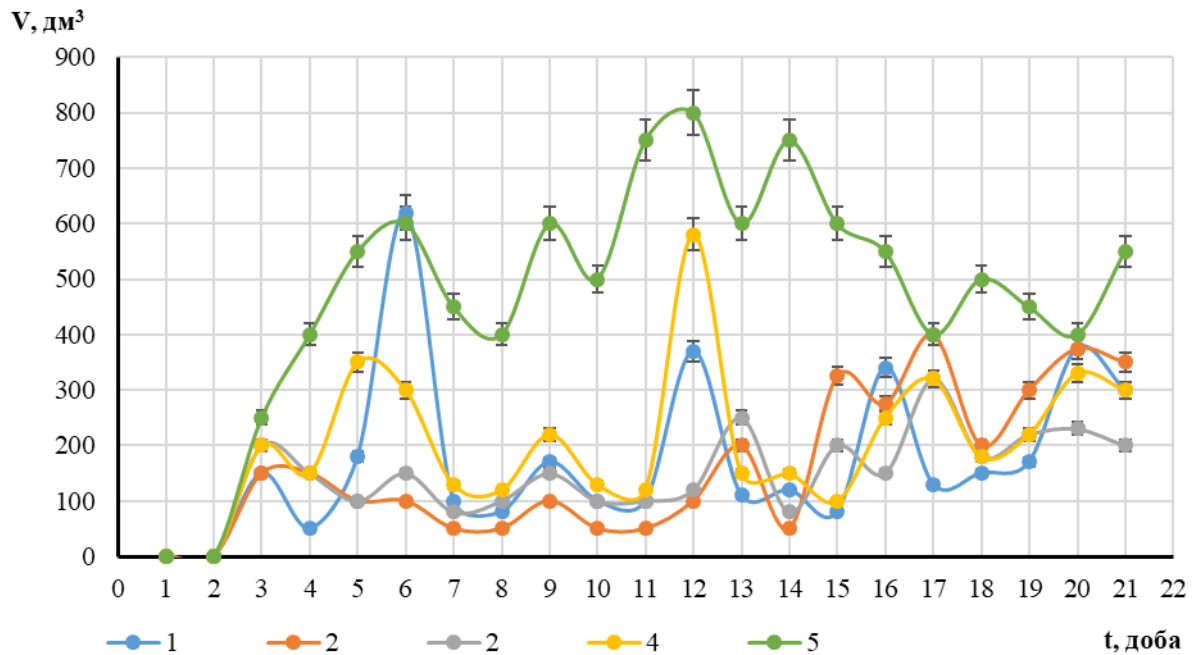


Рис. 4.1. Вихід біогазу (V) в процесі зброджування (t) пташиного посліду з відходами кукурудзи як целюлозовмісним косубстратом при співвідношенні послід/кукурудза:

1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

З графіку видно, що найбільший вихід біогазу спостерігається за співвідношення посліду до кукурудзи (1:1). Пояснити це можна тим, що за більшої кількості целюлозовмісної сировини зменшується кількість іонів амонію у середовищі, які є інгібітором розвитку мікроорганізмів і процесу метанового бродіння. Саме цей фактор є вирішальним для внесення целюлозовмісного косубстрату не менше 70 % за СОР, що використовується в сучасних технологіях. Слід зауважити, що більша кількість (за об'ємом) біогазу

не є показником кількісного виходу цільового енергетичного продукту – метану, оскільки одночасно утворюється  $\text{CO}_2$  та інші гази.

Після підвищення температури до  $37 \pm 2$  °C на (11 – 12-ту) добу спостерігався різкий приріст об'ємного виходу біогазу (рис. 4.1). Підвищення виходу біогазу можна пояснити тим, що при підвищеній температурі зменшується розчинність  $\text{CO}_2$  та водню, що підвищує значення рН і, відповідно, сприяє утилізації ацетату (1.2). Також підвищується активність ферментів, що приймають участь в деструкції сировини та подальшому її перетворенні [134].

Стрибкоподібний вихід біогазу можна пояснити періодичним закисненням середовища зброджування. Закиснення відбувається внаслідок надлишкової концентрації ацетату та розчинення карбон (IV) оксиду, що утворюється. Надлишок ацетату сповільнює процес метаногенезу, проте зниження рівня рН сприяє кращому проходженню процесу гідролізу. В процесі гідролізу та подальшого перетворення сировини утворюються нейтральні продукти: цукри, амінокислоти, спирти, що призводить до зміни рН середовища в лужну сторону при одночасному споживанні ацетату, нормалізуючи його для кращого проходження метаногенезу.

Для підтвердження цієї гіпотези було проведено визначення концентрації ацетату у середовищі за допомогою рідинної хроматографії (рис. 4.2). Пробу середовища було відібрано в період спаду виходу біогазу.

Розрахунок площі піку проводився автоматично за допомогою спеціального програмного забезпечення. Для розрахунку концентрації було проведено хроматографію стандартного розчину оцтової кислоти  $\text{C}_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 21,0$  % та розраховано його площу піку ( $S_0$ ). Результати калібровки за стандартним розчином та зразку наведено на рис. 4.3. та табл. 4.3, 4.4. В останніх двох стовпчиках таблиць наведено час виходу проби та площі піку.

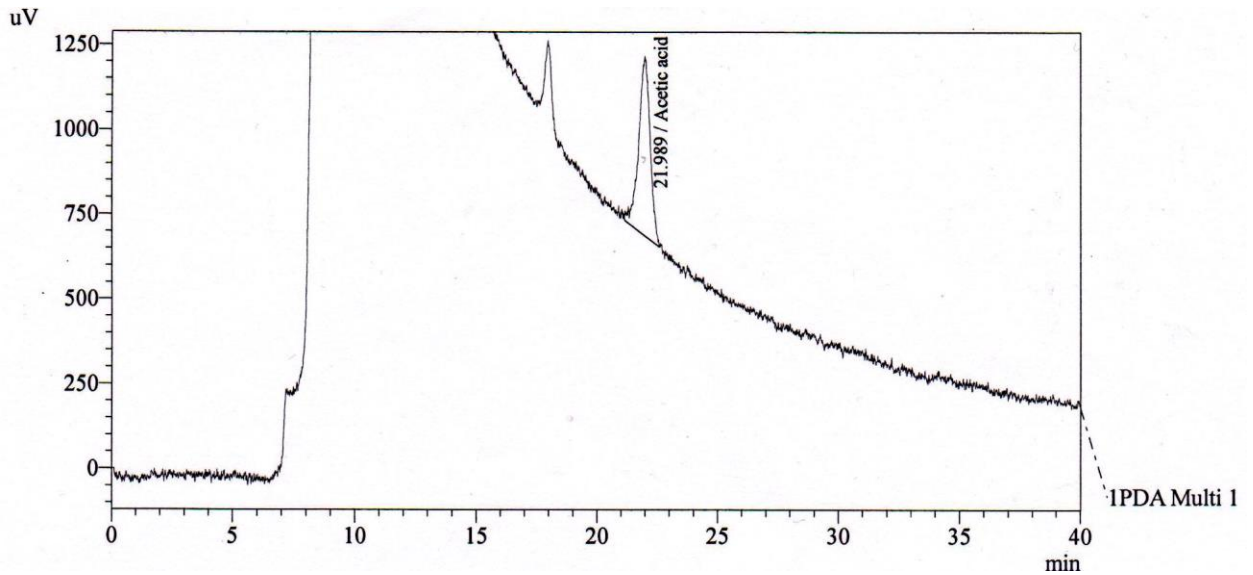


Рис. 4.2. Хроматограма фільтрату середовища з метантенка

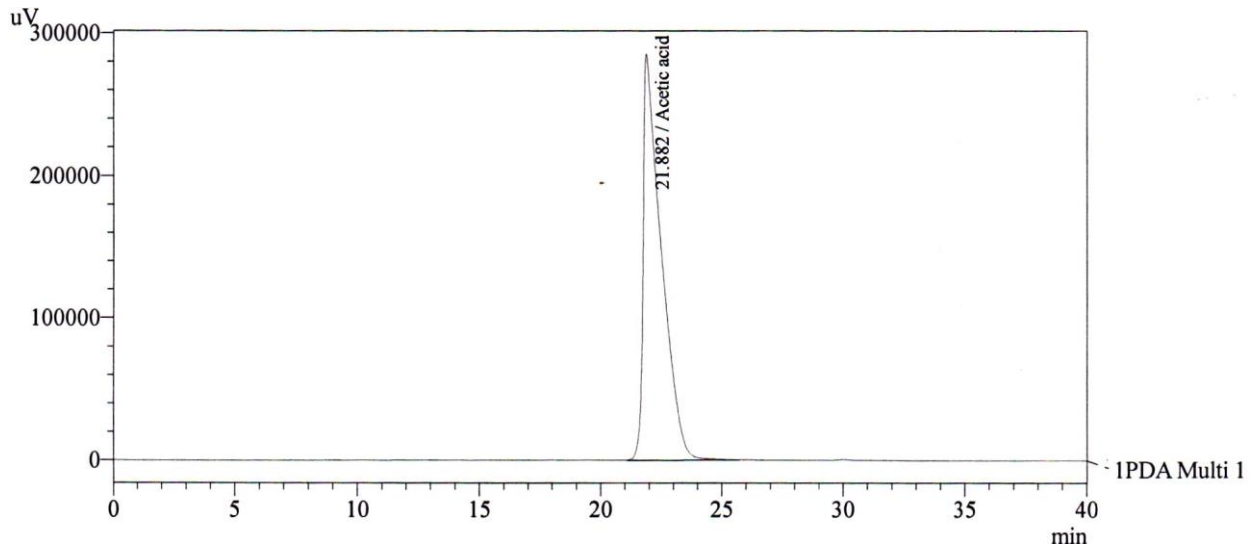


Рис. 4.3. Хроматограма розчину оцтової кислоти (21,0 %)

Таблиця 4.3

**Результати автоматичного розрахунку площі піку ацетату на  
хроматограмі суспензії сировини**

Title	Sample Name	Ret. Time	Area
20.05.14_107.lcd	assay test 1	22,0	17582
20.05.14_108.lcd	assay test 1	21,6	17663
20.05.14_109.lcd	assay test 1	21,2	17447
Average		21,6	17564
%RSD		1,8	0.622



**Результати автоматичного розрахунку площі піку ацетату в  
калібрувальному розчині**

Title	Sample Name	Sample ID	Ret. Time	Area
20.05.14_101.lcd	assay reference 1	CH <sub>3</sub> COOH	21,9	14835698
20.05.14_102.lcd	assay reference 1	CH <sub>3</sub> COOH	21,6	14840569
20.05.14_103.lcd	assay reference 1	CH <sub>3</sub> COOH	21,4	14865653
Average			21,6	14847307
%RSD			1.2	0.1

Концентрацію оцтової кислоти в аналізованому розчині розраховували за даними  $C_0$  та  $S_0$  за формулою:

$$C = \frac{MSC_0}{S_0 \cdot V_{пр}}, \quad (4.1)$$

де  $M$  – масштаб,  $S$  – площа піку зразка,  $C_0$  – концентрація порівняльного розчину оцтової кислоти,  $S_0$  – площа піку порівняльного розчину,  $V_{пр}$  – об'єм проби, котру вводили для аналізу.

Звідси маємо:

$$C = \frac{10 \cdot 17564 \cdot 21,0}{14847307 \cdot 1} = 0,25 \text{ мг/см}^3.$$

Знаючи концентрацію оцтової кислоти можна розрахувати рН розчину. Для розрахунку використовуємо формулу для розрахунку рН слабкої кислоти:

$$pH_k = pK - \lg(C_k), \quad (4.2)$$

де  $C_k$  – молярна концентрація оцтової кислоти (г/моль),  $pK$  – 4,8.

Звідси:

$$pH_K = \frac{1}{2} \cdot 4,8 - \frac{1}{2} \lg\left(\frac{0,25}{60 \cdot 1000 \cdot 1000}\right) = 6,6.$$

За результатами розрахунку видно, що значення рН знаходиться у найнижчій зоні для процесу метаногенезу (оптимум 6,5 – 7,5 [43]), що підтверджує припущення щодо закиснення середовища. Слід зауважити, що на рН середовища також впливають інші низькомолекулярні кислоти та  $CO_2$ , що утворюється в процесах бродіння, тому реальне значення рН знаходиться нижче рівня проведення процесу метаногенезу і складає 5,8.

Важливим та невід'ємним показником, що характеризує процес проходження метанового зброджування, є вихід біогазу на одиницю сухої органічної речовини, яка знаходиться в метантенку. На рис. 4.5 наведено вихід біогазу з 1г СОР при тривалості процесу бродіння 21 доба.

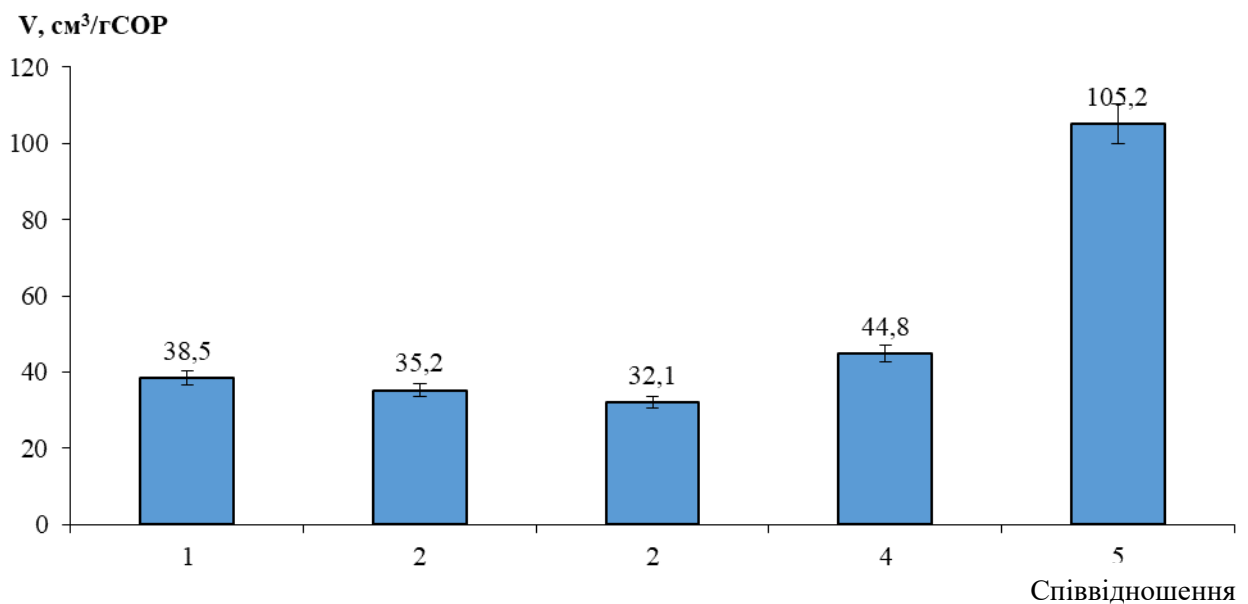


Рис. 4.5. Вихід біогазу (V) на одиницю СОР при різному співвідношенні ко субстратів послід/кукурудза:

1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

З вищенаведеного графіку видно, що зразок з співвідношенням послід/кукурудза (1:1) найкраще піддається мікробній деструкції з утворення

біогазу. Збільшення вмісту посліду призводить до різкого зниження виходу біогазу на одиницю СОР.

Результати хроматографічного аналізу якісного та кількісного вмісту компонентів біогазу наведено на рис. 4.6 (15-та доба зброджування).

Найкращий вихід метану спостерігається за співвідношення послід/кукурудза – 1:1 і становить  $53 \pm 2,7$  %. Проте, цей показник в межах похибки відрізняється від результатів зброджування послід/кукурудза за співвідношення 3:2 –  $52,2 \pm 2,6$  %.

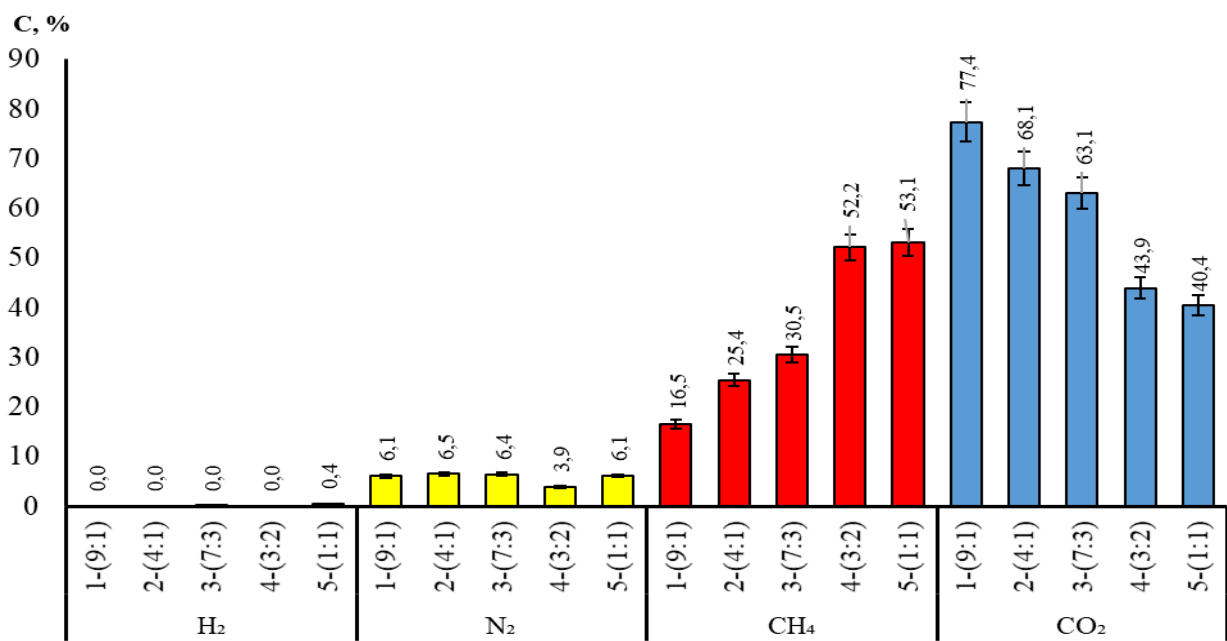


Рис. 4.6. Вміст компонентів біогазу (С) при сумісній ферментації посліду та відходів кукурудзи при різному співвідношенні:

1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

Останнє співвідношення компонентів субстрату з огляду на поставлену мету підвищення вмісту пташиного посліду при ферментації є більш привабливим з економічної точки зору, оскільки за додавання меншої кількості косубстрату маємо вміст метану відповідний до співвідношення компонентів 1:1. Проте, значно нижчий загальний вихід біогазу при співвідношенні компонентів послід/кукурудза 3:2 не є рентабельним при використанні кукурудзи як косубстрату.

Майже однаковий вміст метану під час зброджування різного співвідношення посліду до целюлозомпісної сировини, можна пояснити тим, що співвідношення C:N при зброджуванні зразків (1:1) та (3:2) знаходяться в допустимому діапазоні. Тобто, додавання більшої кількості целюлозовмісного косубстрату має більший вплив на перебіг процесу ферментації, про що свідчить зниження швидкості розкладу сировини і утворення біогазу при співвідношенні посліду до відходів кукурудзи 3:2. Також за такого співвідношення збільшується кількість іонів амонію від  $74,7 \pm 3,5$  мг/дм<sup>3</sup> до  $138,7 \pm 7,1$  мг/дм<sup>3</sup> при співвідношенні косубстратів 1:1.

Окрім метану в біогазі спостерігаються слідові концентрації водню. Наявність водню в біогазі свідчить про те, що за співвідношень послід/кукурудза (7:3) та (1:1) не повністю використовуються неорганічні сполуки (CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>) для утворення метану чи споживається водень іншими видами мікроорганізмів.

Можливо це відбувається за рахунок малих об'ємів лабораторних реакторів, в яких газова фракція одразу надходить в газгольдер і не затримується в середовищі зброджування, що зменшує процес утворення метану з CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>.

На рис. 4.6. не наведено результати вмісту в біогазі H<sub>2</sub>S. Проте, під час спалювання біогазу проводили органолептичні заміри (якісне визначення) наявності в біогазі сірководню. В біогазі не відчувалося запаху тухлих яєць, який характерний для сірководню, що свідчить про його мінімальну кількість в утвореному біогазі.

#### 4.2.2 Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та очерету

Вибір очерету звичайного, як косубстрату ґрунтується на схожості з кукурудзою за якісними та кількісними показниками його складових, що наведено в роботі [135], але він містить на 3 – 5 % більше лігніну та целюлози.

Окрім подібності складу очерету з кукурудзою, критерієм його вибору, як косубстрату було: велика кількість місць розповсюдження в Україні на землях, що не мають сільськогосподарського призначення, вирощування не потребує спеціальних технологій та добрива, легкість збору та відсутність його використання в сучасних технологічних процесах.

Процес зброджування проводили при температурі  $37 \pm 2$  °С. Результати виходу біогазу при коферментації посліду та очерету наведено на рис 4.7.

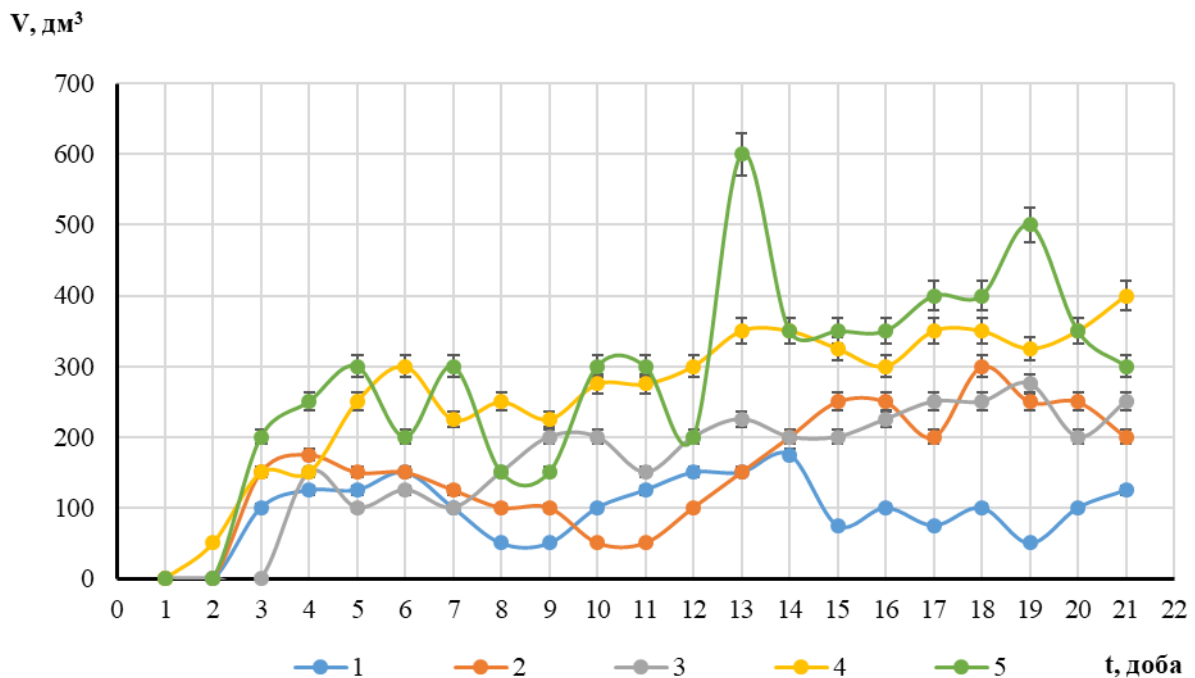


Рис. 4.7. Вихід біогазу (V) в процесі зброджування пташиного посліду та очерету при співвідношенні послід/очерет:

1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

З рис. 4.7 видно, що вихід біогазу за використання очерету як косубстрату приблизно однаковий при співвідношенні послід/очерет 1:1 та 3:2. Це можна пояснити більшим вмістом лігніну, що уповільнює розклад целюлозовмісної сировини, і, відповідно, має менший вплив на процес метаногенезу. Саме цим можна пояснити зниження виходу біогазу за використання очерету по відношенню до кукурудзи при коферментації за співвідношення компонентів субстрату 1:1.

Коливальний вихід біогазу, особливо при співвідношенні послід/очерет – (1:1) свідчить про зміну рН середовища, як і у випадку використання кукурудзи як косубстрату, що підтверджується математичним описом, який наведено в розділі 3.

В порівнянні з співвідношенням косубстратів (1:1), зброджування сировини у співвідношенні послід/очерет – (3:2) має меншу амплітуду зміни виходу біогазу, що свідчить про більш оптимальне співвідношення компонентів субстрату. За такого співвідношення швидкість утворення оцтової кислоти та  $\text{CO}_2$  нижча, що не призводить до різкої зміни рН середовища.

Розрахунок виходу біогазу при тривалості зброджування за використання очерету як косубстрату на 1г СОР наведено на рис. 4.8.

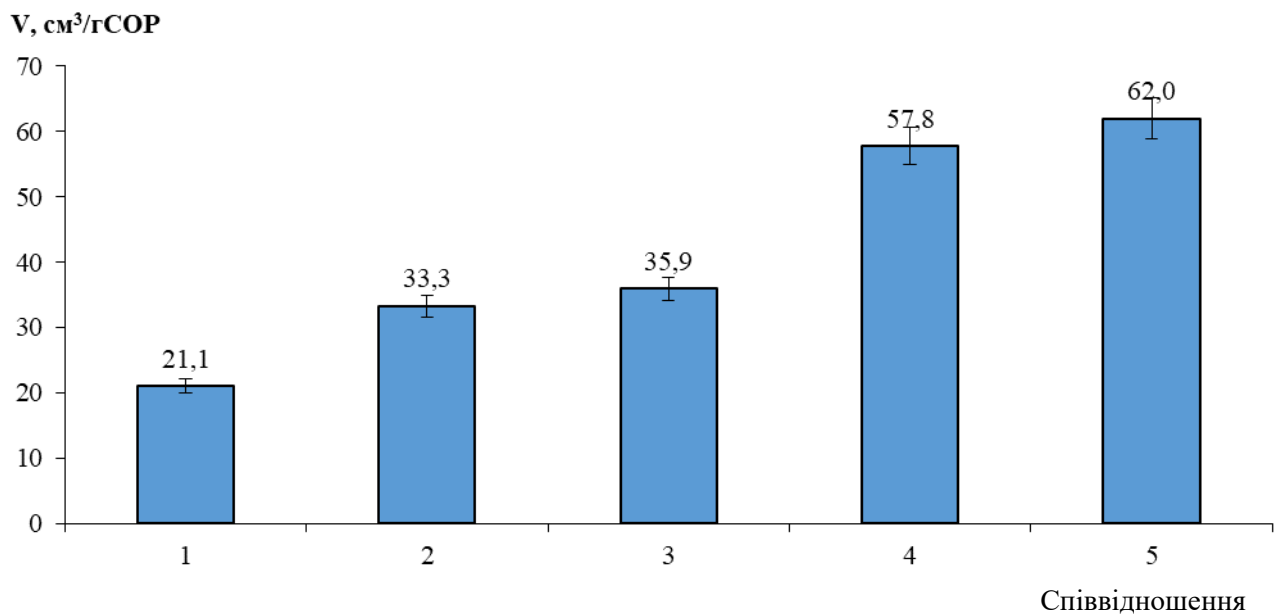


Рис. 4.8. Вихід біогазу на одиницю СОР (V) за співвідношення послід/очерет: 1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

З рис. 4.8 видно, що вихід біогазу на одиницю СОР за співвідношення послід/очерет – (1:1) нижче, ніж при використанні кукурудзи, в той час як у випадку співвідношення (3:2) вихід біогазу переважає значення, що характерні для контролю. Виходячи з одержаних даних можна стверджувати, що очерет може стати рівноцінною заміною відходам кукурудзи, які використовуються для отримання метану. Цей висновок підтверджує більший вміст метану в

біогазі, що переважає на 19% його вміст за використання кукурудзи при співвідношенні субстратів (3:2) та на 7 % при співвідношенні (1:1) (рис.4.9). Вищий вихід за основним горючим компонентом біогазу метаном спостерігається за співвідношення (3:2) і становить  $71,2 \pm 3,7$  %, що при поєднанні з виходом на одиницю завантаження за СОР хоча і нижчий, ніж при використанні кукурудзи при співвідношенні компонентів (1:1), але є більш економічно вигідним за рахунок підвищення вмісту основної сировини – посліду, більшої енергетичної ємності біогазу та зменшення витрат на доставку целюлозовмісної сировини.

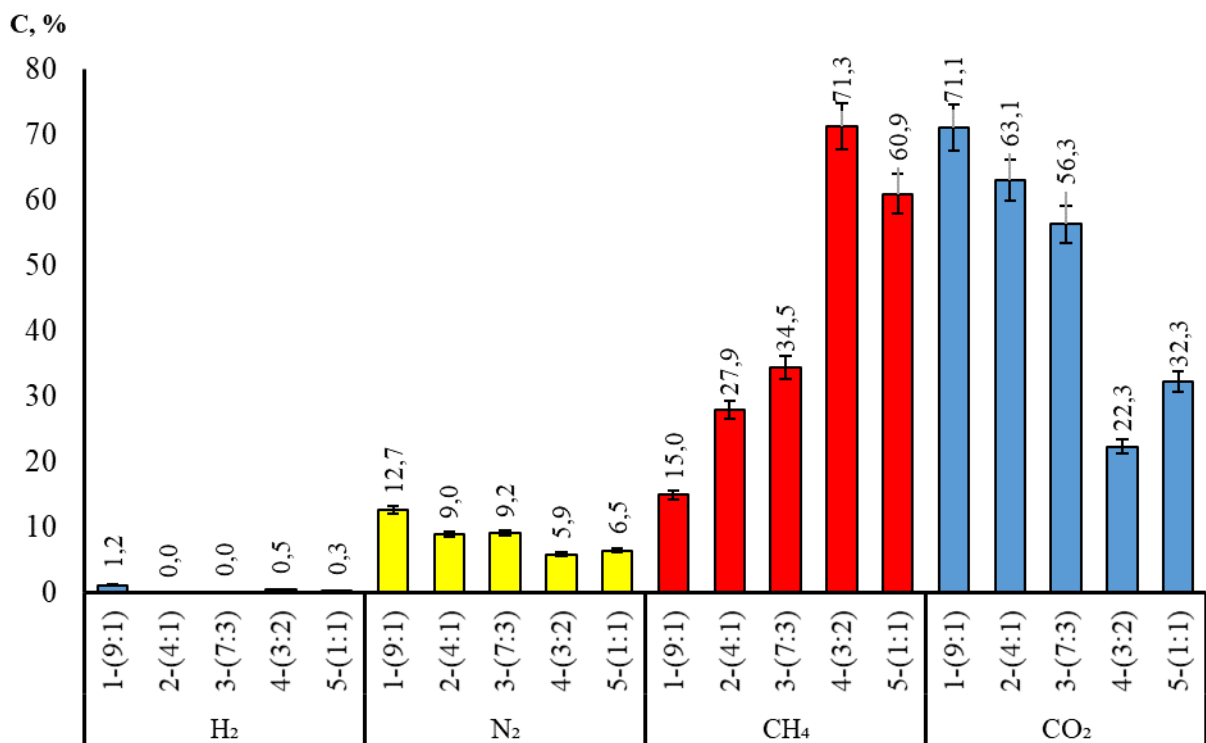


Рис. 4.9. Вміст компонентів біогазу (С) при ферментації посліду та очерету при різному співвідношенні послід/очерет:  
1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

За використання співвідношення послід/очерет (9:1, 4:1, 7:3) збільшується вихід азоту, по відношенню до використання кукурудзи як косубстрату. Це має позитивне значення для подальшого очищення води після зневоднення зброженої біомаси з її подальшим повторним використанням.

#### 4.2.3 Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та відходів паперу

Вибір паперових відходів як косубстрату базувався на його великій кількості утворення. Також на відміну від інших целюлозовмісних субстратів папір майже не містить лігніну. Процес деструкції лігніну мікроорганізмами потребує значного часу [137], тому визначення виходу біогазу при використанні целюлозовмісної сировини без наявності лігніну при коферментації з послідом є завданням даного підрозділу.

Результати виходу біогазу в процесі зброджування наведено на рис. 4.10.

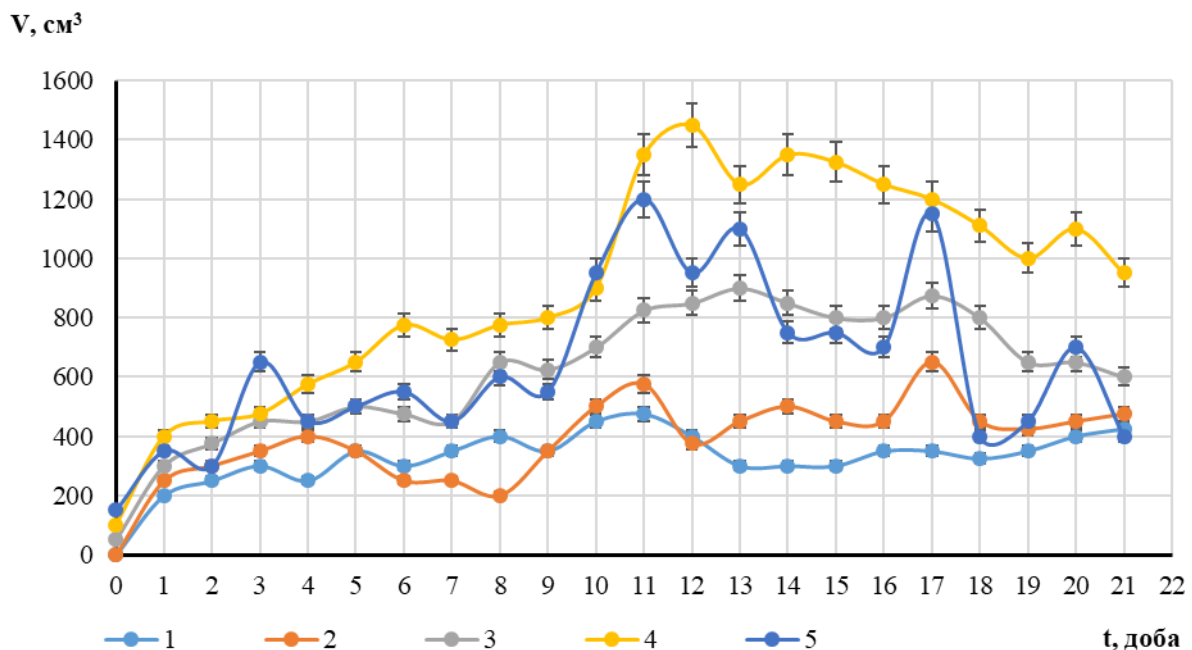


Рис. 4.10. Вихід біогазу ( $V$ ) в процесі зброджування ( $t$ ) пташиного посліду з паперовими відходами при співвідношенні послід/папір:  
1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

З графіка на рис. 4.10 видно, що при зброджуванні, як целюлозовмісного косубстрату подрібнених паперових відходів, вихід біогазу був вищий для усіх співвідношень компонентів субстрату, ніж за використання кукурудзи та очерету. Пояснити таку залежність можна відсутністю лігніну у папері [135] на відміну від целюлозовмісних відходів рослинного походження. Це підвищує доступ мікроорганізмів-деструкторів до целюлози та інших поживних речовин,



що підвищує швидкість деструкції та утворення продуктів метаболізму, в тому числі і біогазу.

Окрім меншої кількості лігніну відходи паперу після подрібнення мають більшу площу контакту з мікроорганізмами, що також є одним із ключових факторів при зброджуванні. Також структура волокон паперу за рахунок адсорбції газів уповільнює вихід біогазу з середовища, що сприяє контакту карбон (IV) оксиду з воднем, що також збільшує вихід метану.

Результати виходу біогазу при коферментації посліду та відходів паперу з одиниці COP наведено на рис. 4.11 при тривалості процесу 21 доба.

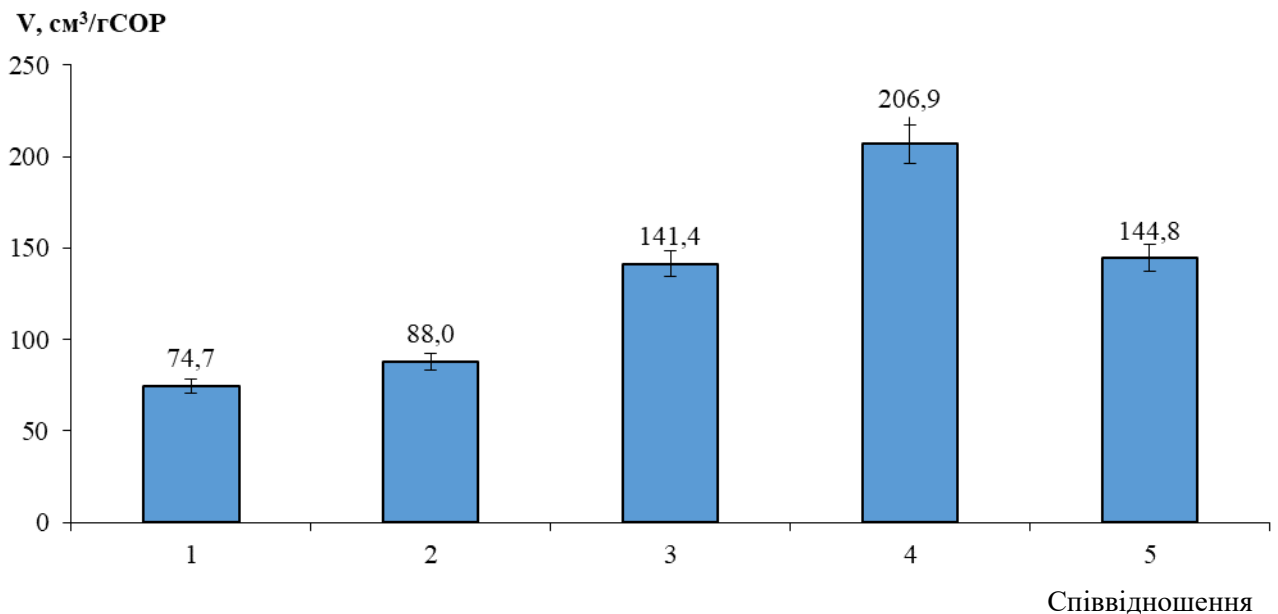


Рис. 4.11. Вихід біогазу (V) на одиницю COP при співвідношенні послід/папір:

1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

Як видно з рис. 4.11 за використання відходів паперу найвищий вихід біогазу спостерігається при використанні співвідношення послід/косубстрат – (3:2) і становить  $208,8 \pm 10,4$  см³/г COP.

Вміст компонентів біогазу при коферментації посліду та відходів паперу наведено на рис. 4.12.

З рисунку видно, що найвищий вміст метану в біогазі спостерігається за співвідношення послід/папір (3:2) і становить  $77,9 \pm 3,9$  %. Зміна співвідношення компонентів субстрату знижує вміст метану на 16 % ( $63,0 \pm 3,2$

%) при співвідношенні (1:1) і на 26 % ( $53,0 \pm 2,7$  %) при співвідношенні (7:3). Одержаний результат перевищує показники процесу коферментації посліду з кукурудзою по максимальному вмісту метану на 26 % і з одиниці завантаження за СОР – вдвічі.

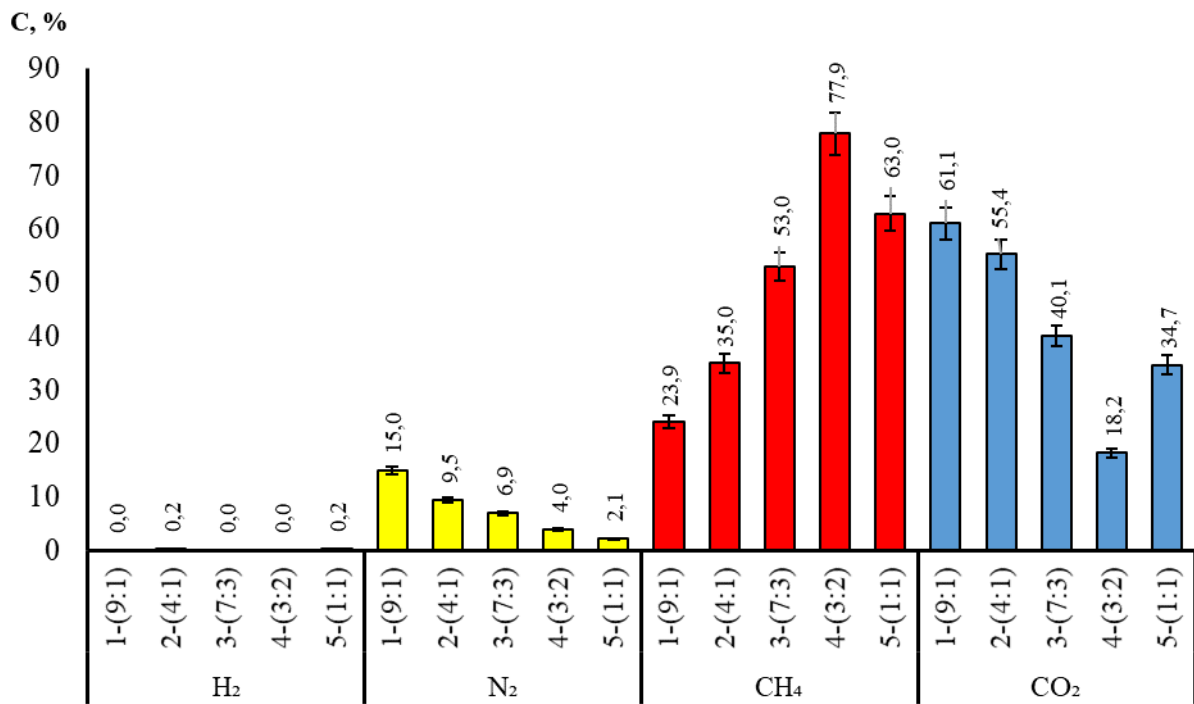


Рис. 4.12. Вміст компонентів біогазу (С) при ферментації посліду з паперовими відходами при співвідношенні послід/папір:  
1 – (9:1), 2 – (4:1), 3 – (7:3), 4 – (3:2), 5 – (1:1).

Вихід водню спостерігався тільки за співвідношень послід/паперові відходи – (4:1) та (1:1), що свідчить про повну утилізації водню в процесі коферментації сировини.

За результатами сумісного зброджування посліду та відходів паперу можна стверджувати, що за використання такого целюлозовмісного косубстрату вихід біогазу та вміст метану в ньому найвищий і характеризується найбільшим ступенем перетворення сировини (рис. 4.11).

#### 4.2.4 Одержання біогазу при метановому зброджуванні пташиного посліду та коноплі

Вибір коноплі, як косубстрату ґрунтується на тому, що в світі та в Україні у зв'язку зі зменшенням антропогенного навантаження на довкілля, що викликано використанням полімерів, спостерігається тенденція використання технічної коноплі для виготовлення пакувального матеріалу (паперу). Проте такий папір зазвичай не використовується повторно, оскільки галузь його застосування направлена на пакування випічки або іншої харчової продукції, після якої пакувальний папір може бути забруднений органічними сполуками, що недопустимо в технології повторного використання вторинної сировини паперу. Вміст целюлози в коноплі досягає 62 % при зниженому вмісті лігніну на 3 % по відношенню до кукурудзи. В даному випадку розглядається можливість використання целюлозовмісної сировини як основної, а послід використовувати як джерело нітрогену та мікроелементів. Для дослідження обрано наступні співвідношення компонентів субстрату послід/конопля технічна за СОР: (1:19), (1:9), (3:17), (1:4) та (1:1).

Целюлозовмісну сировину попередньо піддавали обробці кислотою ( $H_2SO_4$ ) з концентрацією 3 % або парою. Наважку сухої сировини заливали розчином кислоти і витримували добу за кімнатної температури. Обробку парою проводили на водяній бані протягом 2 годин. Результати об'ємного виходу біогазу при використанні відходів коноплі технічної як целюлозовмісного косубстрату наведено на рис. 4.13. За використання співвідношення компонентів сировини (1:1) коноплю попередньо не обробляли.

Виходячи з графіка на рис. 4.13 та діаграми на рис. 4.14, на якому наведено вихід біогазу з одиниці завантаження реактора за СОР, можна стверджувати, що найкращий вихід біогазу характеризується співвідношення послід/конопля – (1:1) та (3:17).

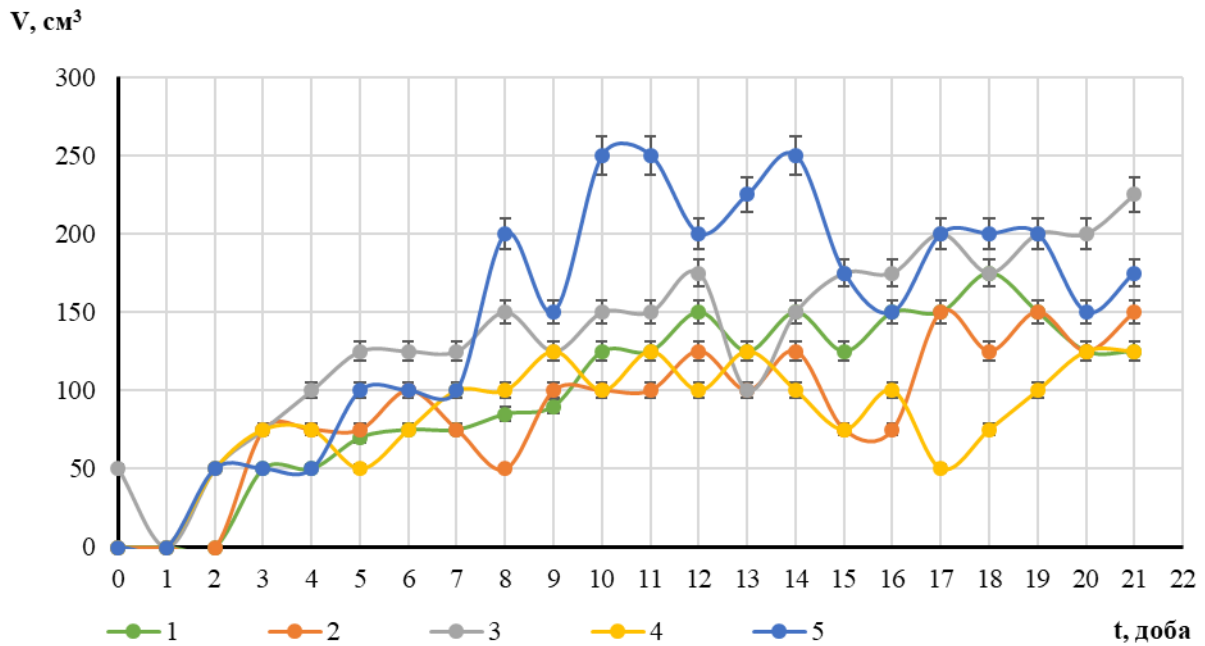


Рис. 4.13. Динаміка виходу біогазу ( $V$ ) при зброджуванні ( $t$ ) відходів технічної коноплі (стебла) при співвідношенні послід/відходи коноплі: 1 – (1:19), 2 – (1:9), 3 – (3:17), 4 – (1:4), 5 – (1:1).

Результати хроматографічного аналізу вмісту компонентів у біогазі утвореному при ферментації посліду та коноплі наведено на рис. 4.15.

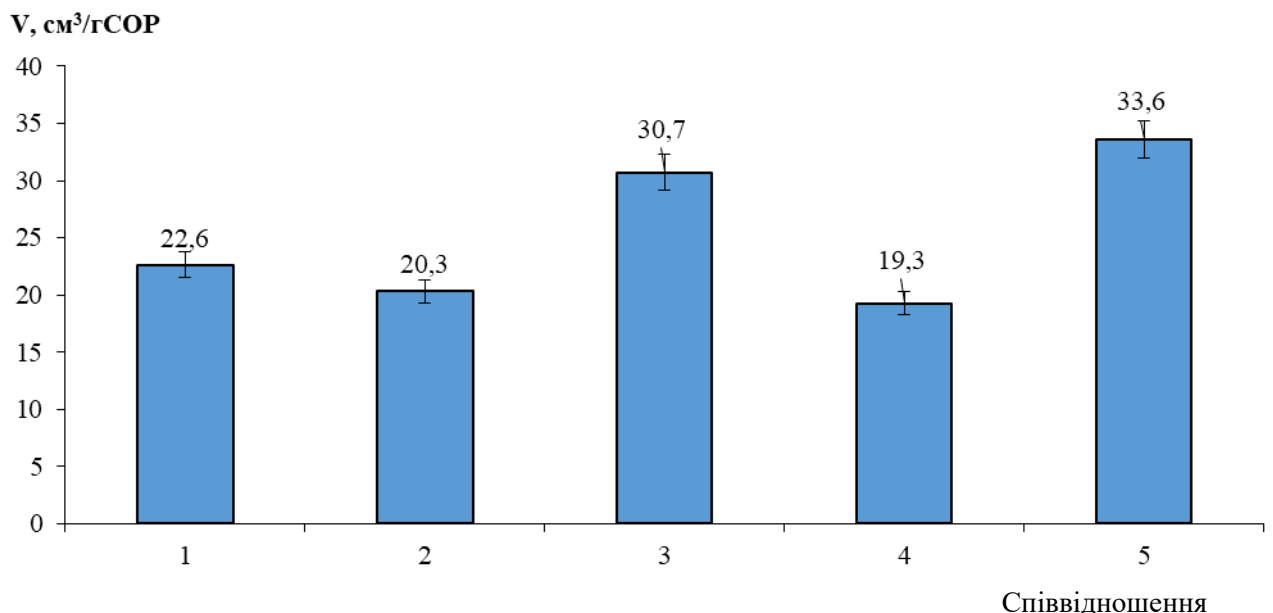


Рис. 4.14. Вихід біогазу ( $V$ ) на одиницю COP при співвідношенні послід/відходи коноплі: 1 – (1:19), 2 – (1:9), 3 – (3:17), 4 – (1:4), 5 – (1:1).

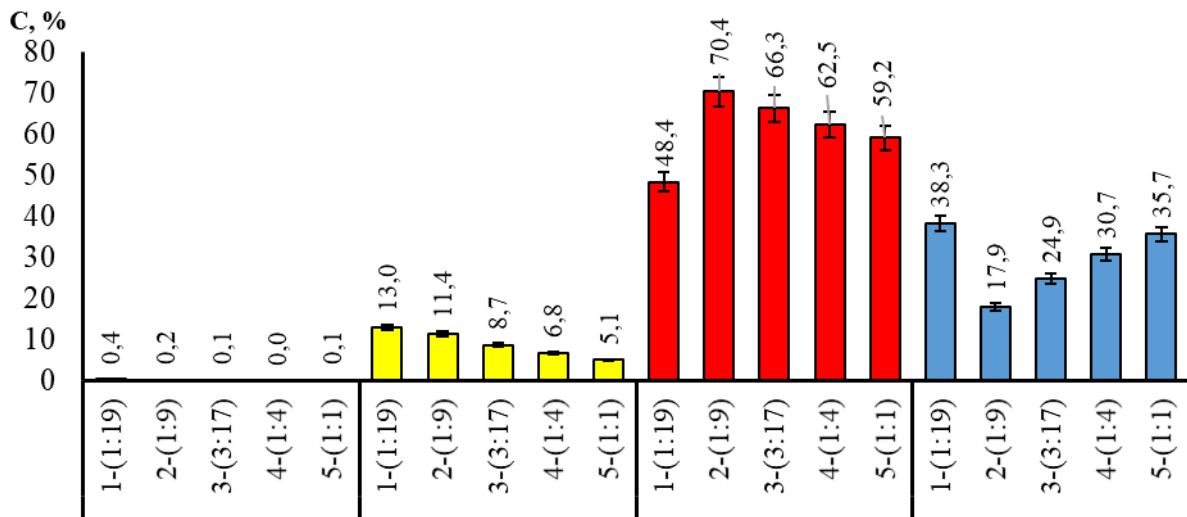


Рис. 4.15. Вміст компонентів біогазу (С) в процесі ферментації (t) посліду з відходами коноплі при співвідношенні послід/конопля:

1 – (1:19), 2 – (1:9), 3 – (3:17), 4 – (1:4), 5 – (1:1).

З діаграми, наведеної на рис. 4.15, видно, що максимальний вміст метану характерний для співвідношення послід/конопля (1:9). Проте, за такого співвідношення спостерігається менший вихід біогазу з одиниці СОР. Тому більш економічно і енергетично вигідним для технологічного використання є співвідношення компонентів (3:17) де вихід біогазу з одиниці СОР на  $30,2 \pm 1,5$  % вищий, а вміст метану нижчий на  $5 \pm 0,3$  %.

Виходячи з того, що конопля містить менше лігніну, ніж кукурудза та очерет, і значно більше целюлози, деструкція якої відбувається повільно, одержані результати вмісту метану у біогазі дозволяють стверджувати, що конопля також може стати альтернативою кукурудзі як косубстрату для отримання метану з посліду.

#### 4.3 Порівняльний аналіз отримання метану при коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною

На рис. 4.16 наведено загальний вихід біогазу за 21 добу зброджування послід/целюлозовмісна сировина при співвідношеннях, за яких одержано максимальний вихід.

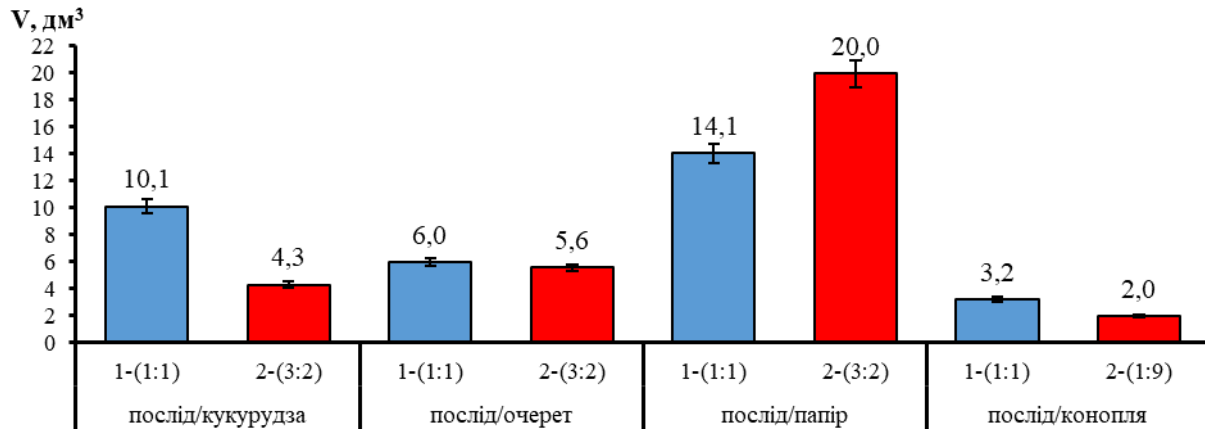


Рис. 4.16. Загальний вихід біогазу (V) при раціональному співвідношенні послід/целюлозовмісна сировина:

1 – (1:2), 2 – (3:2) – для відходів кукурудзи, очерету та паперу,  
 1 – (1:1), 2 – (1:9) – для коноплі.

З вищенаведеного графіку видно, що найбільша швидкість утворення біогазу протягом всього терміну лабораторного зброджування характерна для співвідношення компонентів субстрату послід/папір – (3:2), вихід якого становить  $20,0 \pm 1,0$  дм<sup>3</sup>, для співвідношення (1:1) –  $14,1 \pm 0,7$  дм<sup>3</sup> та послід/кукурудза – (1:1) –  $10,1 \pm 0,5$  дм<sup>3</sup>.

Найбільший вихід метану спостерігається за тих же косубстратів і співвідношень компонентів (рис.4.17). Проте, з огляду на те, що вихід біогазу для співвідношення послід /очерет (3:2) майже удвічі менший при використанні кукурудзи як косубстрату при співвідношенні (1:1), вихід метану менший лише на 26 %. Вихід метану за такого співвідношення (3:2) у випадку використання кукурудзи майже удвічі менший. Такий результат показує, що очерет може бути раціонально обґрунтованою заміною кукурудзі як косубстрату при метановому зброджуванні посліду. При чому за таких умов збільшується використання посліду як сировини, що утилізується, для отримання метану.

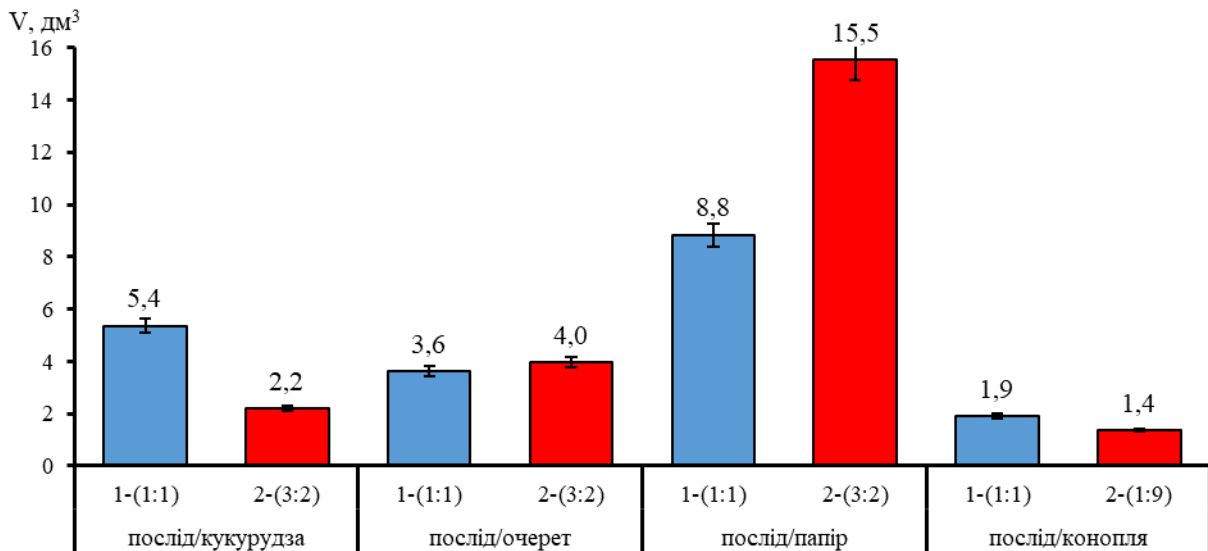


Рис. 4.17. Вихід метану (V) при співвідношеннях компонентів послід/целюлозовмісна сировина:  
 1 – (1:2), 2 – (3:2) – для кукурудзи, очерету, паперу; 1 – (1:1),  
 2 – (1:9) – для коноплі.

На рис. 4.18 зображено вихід біогазу з одиниці сухої речовини, що приймала участь в зброджуванні протягом 21-ї доби.

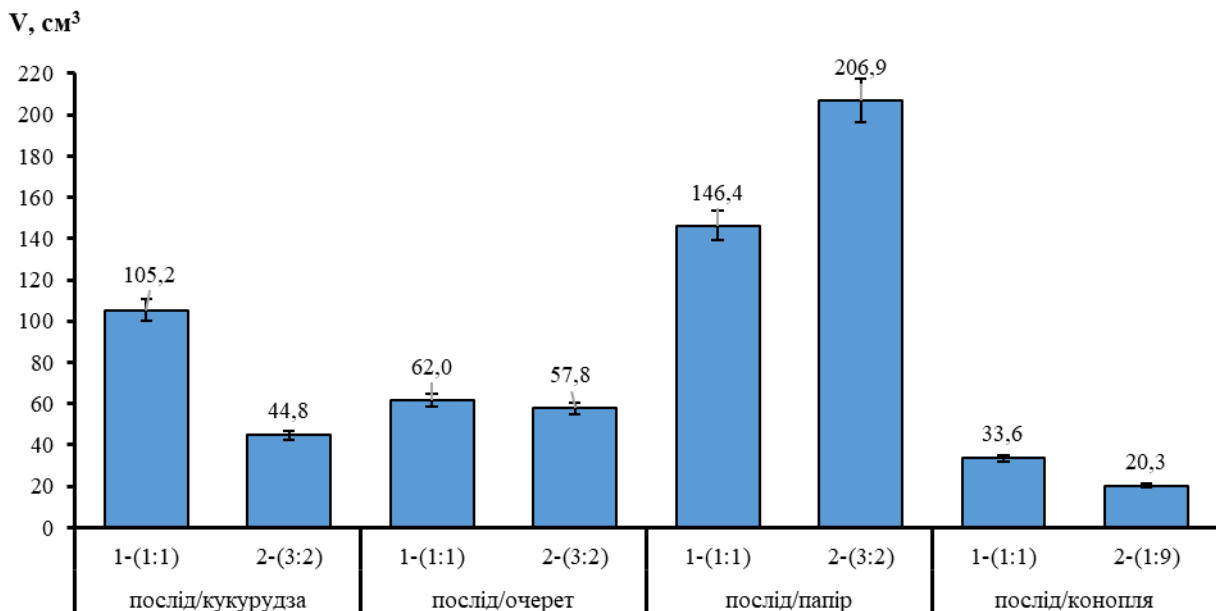


Рис. 4.18. Вихід біогазу (V) на одиницю СОР при співвідношенні компонентів послід/целюлозовмісна сировина:  
 1 – (1:2), 2 – (3:2) – для кукурудзи, очерету, папіру; 1 – (1:1), 2 – (1:9)–  
 для коноплі.

Результати, які наведено на діаграмі рис. 4.18, свідчать, що швидкість розкладу субстрату залежать від компонентного складу целюлозовмісної сировини. Чим більше вмісту лігніну та целюлози, що погано розчиняється, тим нижче швидкість її утилізації мікроорганізмами. Слід також зауважити, що процес утворення метану відбувається при значення рН близьких до нейтральних, в той час, як деструкція целюлозовмісної сировини – в кислих умовах. Попередня обробка сировини дасть можливість підвищити швидкість утворення біогазу з одиниці маси.

Одержані результати корелюють з виходом біогазу, одержаним іншими дослідниками, для переробки подібних відходів. Найкращий вихід біогазу з 1г СОР характерний для сировини, структура якої не обмежує доступ мікроорганізмів до поживних речовин, і не містить лігніну. Раціональне співвідношення компонентів сировини послід/відходи паперу – (3:2), вихід біогазу –  $206,9 \pm 10,4$  см<sup>3</sup>/г СОР при концентрації метану в біогазі  $-77,9 \pm 3,9$  %.

#### Висновки до розділу 4

У сучасних технологіях одержання метану з посліду для зниження вмісту іонів амонію, які є інгібіторами процесу, використовують як косубстрат спеціально вирощену біомасу – кукурудзу, вміст якої у субстраті складає 70 %, що підвищує собівартість процесу та зменшує кількість земель сільськогосподарського призначення під вирощування харчових культур. Процес ускладнюється низькою швидкістю біодеградації лігніноцелюлозної сировини. Аналіз сучасного стану технологічних рішень одержання метану за використання інших сировинних джерел та підвищення вмісту посліду у субстраті дозволяє констатувати, що на сьогодні відсутні технології одержання біометану за використання очерету та відходів паперу з вмістом посліду більше 30 %.

1. При коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною при співвідношеннях компонентів послід/ відходи (1:1) і більше вихід біогазу та



вміст метану в ньому залежить від компонентного складу целюлозовмісного косубстрату. При збільшенні кількості лігніну та нерозчинної целюлози знижується швидкість розкладу сировини та вихід біогазу. Найбільший вихід біогазу  $207,0 \pm 10,4$  см<sup>3</sup>/г СОР характерний для композиції послід/відходи паперу за співвідношення (3:2) з вмістом метану  $78 \pm 3,9$  %. При підвищенні вмісту целюлозовмісної сировини при співвідношенні компонентів (1:1) вихід біогазу та вмісту в ньому метану знижується до  $146,4 \pm 7,3$  см<sup>3</sup>/г СОР та  $63 \pm 3,2$  %, відповідно.

2. Показано, що використання очерету як косубстрату для зброджування посліду дає вищий вміст метану у біогазі (71 % та 61 % при співвідношенні компонентів послід/очерет 3:2 та 1:1, відповідно) ніж використання кукурудзи за тих же співвідношень (52 % та 53 %), що дає змогу замінити кукурудзу на очерет для одержання метану з посліду.

3. При використанні відходів паперу та очерету як косубстратів при зброджуванні посліду (співвідношення 3:2) збільшується вихід біогазу та метану при зниженні вмісту целюлозовмісної сировини (співвідношення 1:1) на 40 % та 67 % відповідно. У випадку використання очерету при однаковому виході біогазу концентрація метану більше на 10%. Використання відходів паперу та очерету дає змогу знизити концентрацію целюлозовмісної сировини при ферментації посліду.

4. Переробка коноплі на біогаз з додаванням посліду, як сировини, що забезпечує поживне середовище компонентами живлення, є нерентабельною внаслідок низької швидкості утворення біогазу.

Публікації за результатами роботи розділу [136-139].

## РОЗДІЛ 5. БІОЛОГІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ПІСЛЯ ЗНЕВОДНЕННЯ ЗБРОДЖЕНОЇ БІОМАСИ

В процесі переробки біомаси різного походження за допомогою біогазових технологій (метанове зброджування) виникає проблема очищення води, яка утворюється в процесі зневоднення збродженого залишку. У випадку ферментації посліду фільтрат містить високу концентрацію іонів амонію ( $C(NH_4^+) \leq 180 \text{ мг/дм}^3$ ) і не може бути використаний для створення необхідної для процесу бродіння концентрації субстрату. Особливо гостро ця проблема спостерігається при анаеробній переробці відходів птахофабрик, оскільки послід (вологість  $65,6 \pm 3,3 \%$ ) не має достатньої вологості (90 %) для проходження процесу. Враховуючи обсяги утворення такої води (90 м<sup>3</sup> з метантенка об'ємом 2550 м<sup>3</sup> кожні 24 доби [138] та відсутність в Україні ефективних технологій її очищення, постає проблема антропогенного навантаження на природні водойми або ґрунтові води, куди може потрапляти неочищена збагачена нітрогеном вода після стадії зневоднення.

Додавання целюлозовмісного косубстрату дозволяє зменшити концентрацію амонійних сполук у воді після зневоднення збродженого залишку, але не вирішує проблему, оскільки підвищує собівартість кінцевого продукту та не дає змоги досягти необхідних концентрацій іонів амонію для її повторного використання [139-140]. Збільшення поголів'я птахів потребує більшу кількість косубстрату та більшу кількість води для досягнення раціональних параметрів зброджування.

В літературі описано різні методи біологічного видалення сполук азоту в тому числі і амонійного: послідовні анаеробно-аеробні стадії, з поверненням води в анаеробний реактор після аеробного; аноксидні процеси та їх комбінації [141,142]. Проте, такі методи є малоефективними, оскільки зменшення сполук азоту, в основному, відбувається за рахунок приросту органічної біомаси, а не

утворення молекулярного азоту ( $N_2$ ) [143]. Окрім того, запропоновані технології не розраховані на високі концентрації  $NH_4^+$  ( $C > 70$  мг/дм<sup>3</sup> [146]) оскільки можливо інгібування життєдіяльності мікроорганізмів, які беруть участь в процесі очищення води після стадії зневоднення. Таку проблему дозволяє вирішити процес за використання *анаттох*-бактерій, внаслідок діяльності яких відбувається утворення молекулярного азоту.

Метою досліджень цього розділу є визначення технологічних параметрів процесу очищення води після стадії зневоднення збродженого посліду за використання *анаттох*-бактерій. Для досягнення мети вирішували такі задачі:

- обґрунтувати та дослідити можливість використання методу біологічного очищення висококонцентрованих за амонієм вод після зневоднення збродженого залишку на основі *анаттох*-процесу;
- обґрунтувати та визначити раціональні параметри процесу очищення води від сполук азоту.

### 5.1 Вплив складу косубстрату на вміст ХСК та сполук нітрогену у воді після стадії зневоднення збродженої біомаси

Для з'ясування впливу косубстрату на вміст ХСК та сполук нітрогену  $NO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  у воді після метанового бродіння посліду було взято фільтрат після збродження (21 доба) таких видів сировини: послід – паперові відходи (1:1), послід – очерет (1:1), послід – відходи конопель (1:1).

Визначення кількості речовин у воді проводили за стандартними методиками, які наведено в розділі 2.

Розрахунок концентрацій проводили за використання програмного забезпечення Microsoft Office Excel 2016. Результати кількісного аналізу наведено в табл. 5.1. Вони слугували вхідними показниками води, яку піддавали біологічному очищенню.

Таблиця 5.1.

**Вміст сполук нітрогену та ХСК у воді після метанового бродіння посліду з целюлозовмісною сировиною різного походження**

Показник	Послід–паперові відходи (1:1) (I)	Послід–очерет (1:1) (II)	Послід–конопля (1:1) (III)
ХСК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1200±50	1040±50	1800±100
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	2,0±0,04	1,4±0,03	1,6±0,03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	74±3,5	138±7	69±3,5

У воді після зневоднення зброженого залишку не було виявлено нітрат іонів (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Це можна пояснити тим, що нітрати утворюються в аеробних умовах під час окиснення проміжних сполук нітритів за реакцією:



Оскільки для проходження процесу метаногенезу у ферментері підтримуються анаеробні умови, то утворення нітратів не відбувалось.

Виходячи з результатів табл. 5.1 вміст ХСК на виході з метантенку для субстрату, що містив паперові відходи та очерет у 1,5 рази нижчий, ніж за використання коноплі. Це можна обґрунтувати високим вмістом важкорозчинної целюлози, яка повільно піддається біологічній деструкції, але проміжні сполуки – декстрини, що утворюються в процесі біодеградації, розчинні у воді і підвищують значення ХСК.

Окрім цього за використання суміші посліду з очеретом (зразок с води II) концентрація іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в 2 рази вища по відношенню до води при ферментації посліду з папером та коноплею (зразки I та III). Таку закономірність можна пояснити тим, що очерет має більшу кількість лігніну і його розклад відбувається більш повільно, що призводить до більшої деструкції посліду як сировини, що легше розкладається. Розклад компонентів посліду – сечовини,

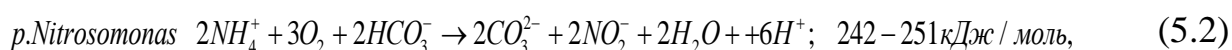
білків, амінів та амінокислот призводить до більшого вмісту іонів амонію у середовищі ферментера.

Таким чином, використання косубстратів, що містять більшу кількість лігніну, який обмежує доступ мікроорганізмів до поживних речовин, призводить до підвищеного вмісту іонів амонію у воді після зневоднення збродженої біомаси. Використання косубстратів, що містять значну кількість целюлози, що важко розчиняється, призводить до підвищеного вмісту ХСК, але не впливає на кількість амонійного нітрогену.

## 5.2 Дослідження процесу біологічного очищення води після зневоднення збродженої біомаси від сполук амонійного азоту

### 5.2.1 Обґрунтування вибору технологічного рішення очищення води після зневоднення збродженого залишку від іонів амонію

При окисненні органічних сполук утворюється  $\text{NH}_4^+$ , який в аеробних умовах окиснюється в двостадійному процесі нітрифікації за перебігу таких реакцій:

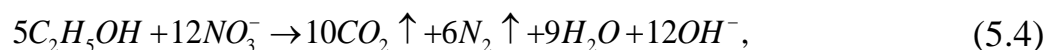


При цьому процес нітрифікації супроводжується утворенням іонів водню, що призводить до закиснення середовища і зниження швидкості процесу та його повного інгібування при значення рН нижче 5. Нітрифікація починається після утилізації органічної речовини, оскільки наявність органічних речовин знижує активність нітрифікаторів [147]. Тому для проведення процесу нітрифікації необхідно знизити вміст ХСК. Процес нітрифікації є лімітуючою

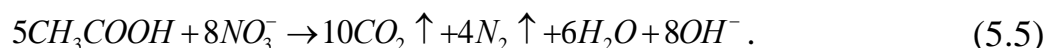
стадією при очищенні води після стадії зневоднення зброженої біомаси від сполук нітрогену.

За відсутності кисню в аноксидних або анаеробних умовах відбувається відновлення нітрит та нітрат іонів до азоту або оксиду азоту за допомогою органічних речовин або мікроорганізмів – денітрифікаторів. Вважається, що процес очищення води від сполук нітрогену при концентрації 100 мг/дм<sup>3</sup> перебігає протягом 3 – 4 діб в залежності від умов середовища та віку мулу [147].

Органічні речовини, які приймають участь в процесі денітрифікації, є продуктами розкладу високомолекулярних органічних речовин та метаболітами життєдіяльності мікроорганізмів, що присутні в метантенку, – метанол, етанол, оцтова кислота, цукри тощо. У випадку використання етанолу для відновлення нітрату відбувається утворення 6 молекул азоту:



оцтової кислоти – 4 молекули азоту:

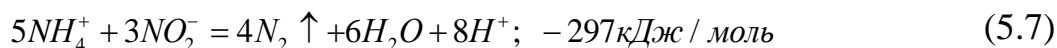


Тобто, компоненти води з метантенку можуть виступати як відновники нітратів. Для отримання нітратів з іонів амонію, які містяться у воді після ферментації посліду кількість яких знаходиться в залежності від використаного косубстрату, (табл. 5.1) необхідно проводити стадію аеробного окиснення забрудників води після стадії зневоднення зброженої біомаси.

Також, можливо, отримати молекулярний азот при змішуванні потоків аерованої води та води з анаеробної стадії. За таких умов можливо утворення молекулярного азоту за схемою:



Окрім, прямої хімічної реакції (5.6) в реакторі-денітрифікаторі проходить біологічний процес за наявності *анаттох*-бактерій – утворення молекулярного азоту з нітриту та аміаку за реакцією [147]:



З рівняння видно, що в процесі приймають участь 5 молекул нітрогену в амонійній формі та 3 молекули нітрогену у формі нітрату і утворюється чотири молекули молекулярного азоту. Тобто відбувається використання безпосередньо іону амонію для утворення азоту, що є технологічно вигіднішим для видалення високих концентрацій  $NH_4^+$ , які присутні у воді при ферментації посліду, ніж стандартні технології утилізації іонів амонію.

Оскільки одночасне використання як іонів амонію, так і нітратів та нітритів дасть змогу підвищити швидкість процесу очищення води після стадії зневоднення зброженої біомаси, для видалення сполук нітрогену запропоновано використання аеробно-анаеробного процесу з залученням *анаттох*-бактерій. Також вода з метантенку після коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною містить органічні сполуки, які можуть приймати участь у відновленні нітратів, та іони амонію, що застосовуються *анаттох*-бактеріями для відновлення нітритів. Також асоціація мікроорганізмів у анаеробній стадії містить мікроорганізми-денітрифікатори, які сприяють відновленню як нітратів, так і нітритів, що дасть змогу варіації часу окиснення іонів амонію в аеробній стадії.

Виходячи з вищенаведеного, для створення ефективної технології утилізації сполук нітрогену у воді з стадії зневоднення необхідно мати два потоки, один з яких містить іони амонію, інший – нітрат та нітрит іони. Тому для інтенсифікації процесу видалення сполук нітрогену необхідно визначити

співвідношення кількості води, що пройде стадію аеробного очищення, до води після ферментації посліду.

### 5.2.2 Визначення параметрів процесу видалення сполук нітрогену з води з стадії зброджування зброженої біомаси після ферментації посліду

Для з'ясування раціонального співвідношення потоків для видалення сполук нітрогену воду розділяли на дві частини у різних співвідношеннях аеробної до анаеробної: 1:1, 2:1, 3:1, відповідно. В активний мул на стадії денітрифікації вносили спеціально вирощену на живильному середовищі асоціацію, збагачену *анаттох*-бактеріями. Як аеротенк використовували скляну ємність об'ємом 1,5 дм<sup>3</sup>, з встановленою дрібнопузирчатою аерацією з розмірами пор 4 мм. Витрати повітря становили 3,5 дм<sup>3</sup>/хв за концентрації біомаси в аеробному реакторі 6-7 г/дм<sup>3</sup>, за використання компресора Atman AT-1500. Процес аеробної стадії води після стадії зневоднення зброженого залишку проводили протягом 18 годин під час якого кожних 15 хв заміряли концентрацію NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Динаміку зміни концентрації NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на етапі аерації при використанні води, що одержали після зброджування пташиного посліду з відходами паперу (1:1) наведено на рисунку 5.1. Як видно з динаміки зміни, стрімке зниження концентрації іонів амонію в воді після зневоднення зброженої біомаси спостерігається починаючи з 2 години 30 хв експозиції в аеробних умовах. Це можна пояснити тим, що спочатку проходить процес видалення органічних сполук бактеріями, які присутні в активному мулі. Після чого відбувається процес окиснення амонійного азоту.

Після аеробної стадії, де відбувається очищення від органічних сполук та окиснення іонів амонію, воду додавали в реактор-денітрифікатор, який містить асоціацію активного мулу збагачену *анаттох*-бактеріями. Доза води з аеробної стадії очищення становила 1/2, 2/3, 3/4 від робочого вмісту реактора-



дентрифікатора. Час гідравлічного утримання води в реакторі 9 годин, вміст інокуляту 10-11 г/дм<sup>3</sup>.

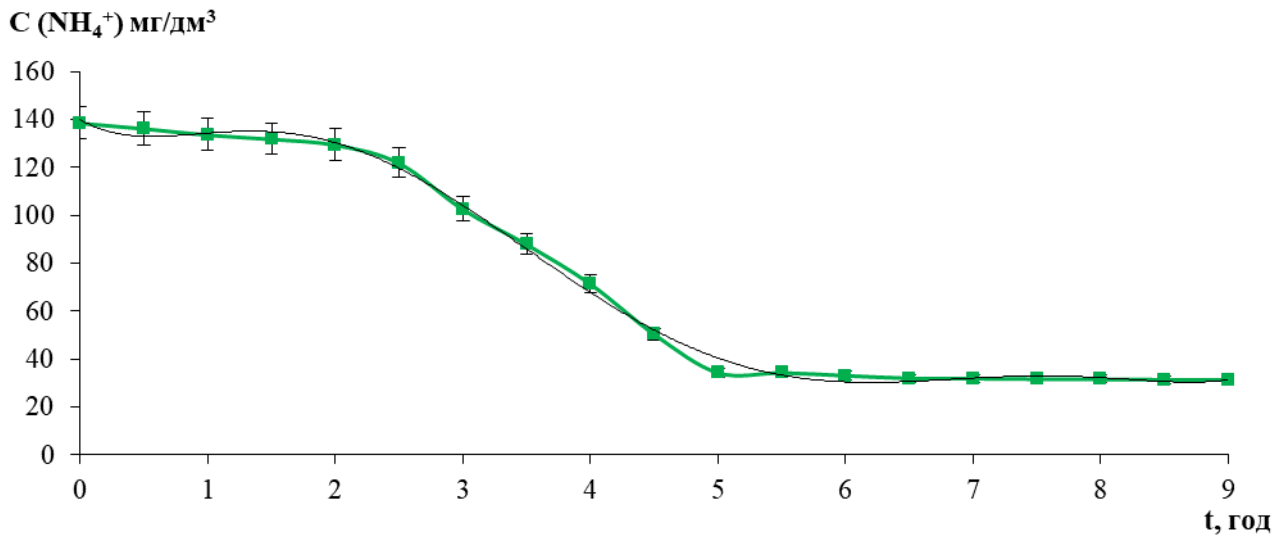


Рис. 5.1. Зміна концентрації іонів амонію С в залежності від часу гідравлічного утримання води (t) за використання води після зневоднення зброженої біомаси, послід-відходи паперу у співвідношенні (1:1).

Зміну вмісту амонійного азоту в результаті очищення наведено на рис. 5.2.

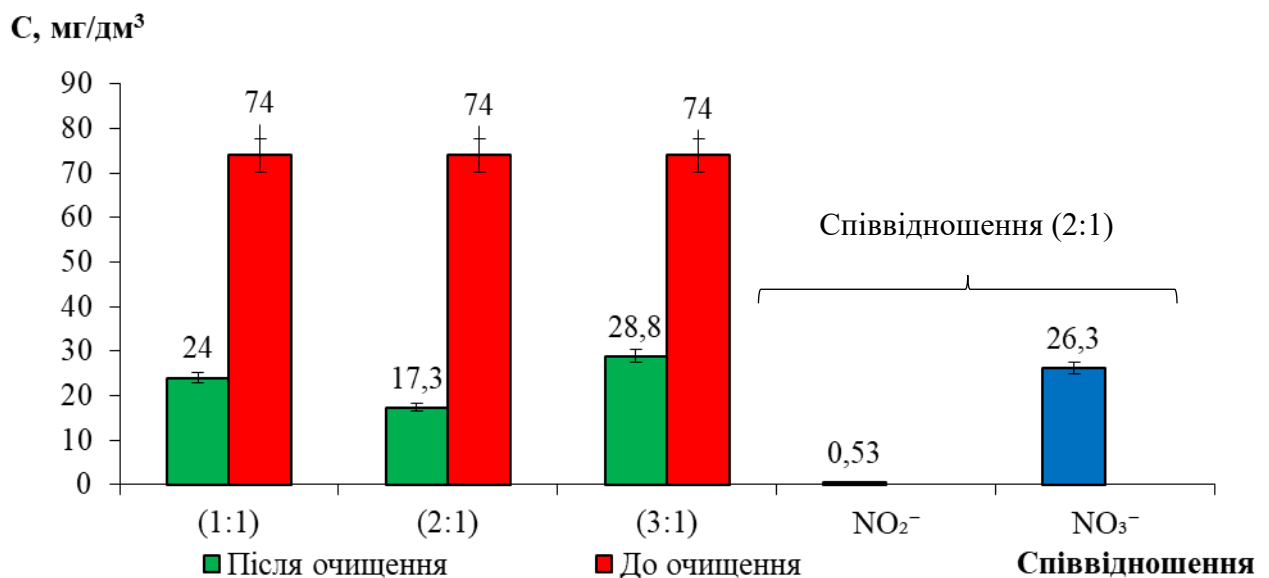


Рис. 5.2. Зміна концентрації іонів амонію С після очищення води після зневоднення зброженої біомаси (послід/папір у співвідношенні 1:1) при різному співвідношенні аеробного до анаеробного потоків

З рис. 5.2. видно, що ефективність за співвідношення анаеробного до аеробного потоків становить: (1:1) –  $65,6 \pm 3,4$  %, (2:1) –  $76,6 \pm 3,8$  %, (3:1) –  $61,6 \pm 3,1$ %. Такі результати, свідчать, що найбільш оптимальним співвідношенням є співвідношення (2:1). Кількість іонів нітрату та нітриту, що залишаються у воді, при її повторному використанні не будуть впливати на процес ферментації посліду. За таких умов буде збільшуватись вихід молекулярного азоту в процесі ферментації за рахунок перебігу реакцій (5.4 – 5.6) та життєдіяльності мікроорганізмів-денітрифікаторів, що містяться у анаеробному мулі.

Результати зміни в динаміці концентрації амонійного азоту при очищенні води після зневоднення зброженого після косубстратного зброжування посліду з очеретом у співвідношенні компонентів 1:1 наведено на рис. 5.3.

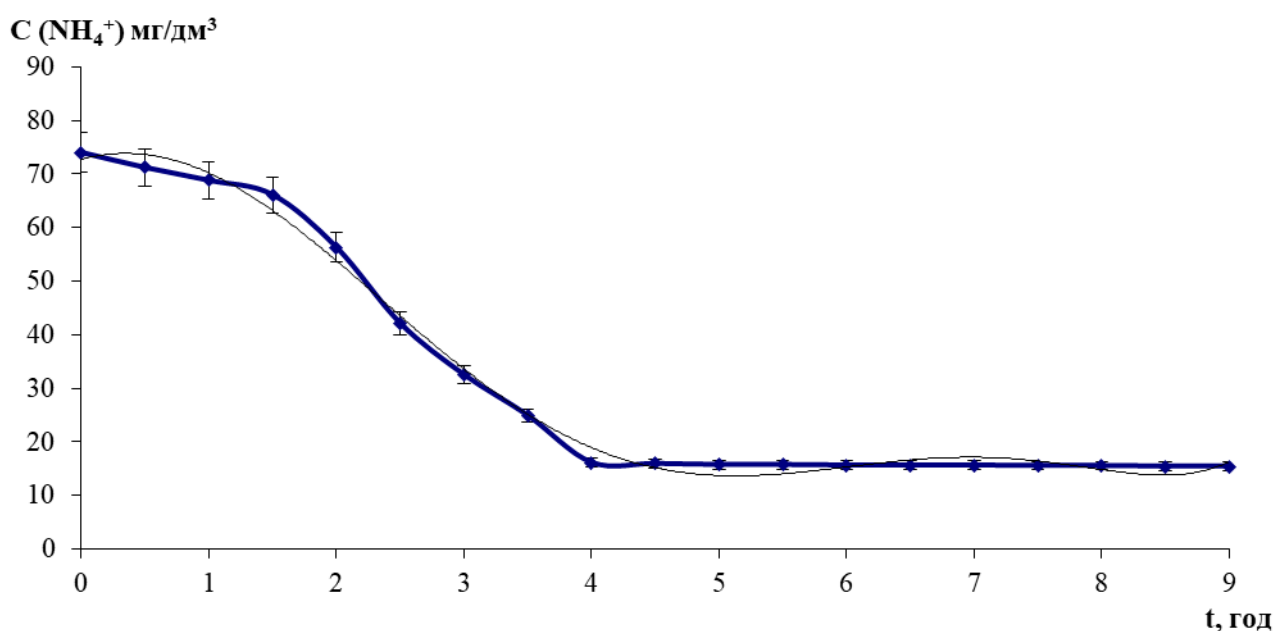


Рис. 5.3. Зміна концентрації амонійного азоту  $C$  в залежності від часу гідравлічного утримання води ( $t$ ) за використання води після зневоднення зброженої біомаси послід-очерт – (1:1)

Порівнюючи динаміку зміни концентрації іонів амонію за використання води стадії зневоднення зброженого залишку посліду з відходами паперу (рис. 5.1) з даним графіком слід відмітити, що зниження концентрації амонійного азоту спостерігається після 1-ї години 45 хв експозиції. Таку

закономірність можна пояснити меншою кількістю окисних сполук за ХСК, ніж за використання посліду з папером як ко-субстрату. Висока концентрація іонів амонію, що міститься у воді може негативно впливати на життєдіяльність мікроорганізмів в асоціації і інгібувати процес перетворення органічних сполук, що передує процесу нітрифікації.

На рис. 5.4 наведено вміст іонів амонію при очищенні води після зневоднення зброженої біомаси посліду та очерету у ферментері-денітрифікаторі при часі гідравлічного утримання 18 годин і тих же співвідношеннях аеробного та анаеробного потоків.

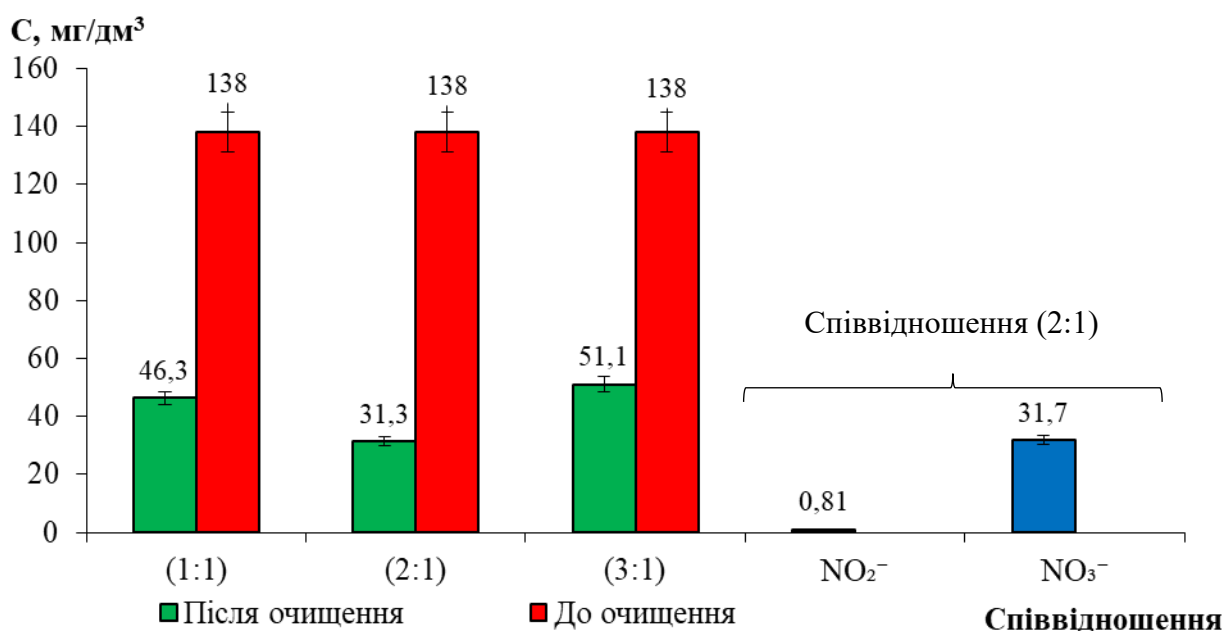


Рис. 5.4. Зміна концентрації іонів амонію С після очищення води після зневоднення зброженої біомаси при ферментації субстрату послід – очерет у співвідношенні (1:1) за різного співвідношення аеробного до анаеробного потоків.

Ефективність утилізації іонів амонію за співвідношення аеробного до анаеробного потоків становить: (1:1) –  $66,5 \pm 3,3$  %, (2:1) –  $77,3 \pm 3,9$  %, (3:1) –  $63,0 \pm 3,2$ %. Ступінь очищення від іонів амонію в межах похибки для системи послід-очерет не відрізняється від системи послід – папір, що свідчить про обґрунтованість вибраної методики очищення та її працездатність при різних концентраціях іонів амонію. Найбільш оптимальним співвідношенням

аеробного до анаеробного потоків є (2:1). За таких умов згідно даним хроматографічного аналізу вміст азоту в біогазі, що утворюється в реакторі-денітрифікаторі, досягає 30 %, що свідчить про проходження в реакторі *anammox*-процесу очищення води після стадії зневоднення збродженої біомаси.

Динаміка зміни концентрації іонів амонію при очищенні води після зневоднення збродженої біомаси за зброджування посліду з відходами коноплі при співвідношенні (1:1) наведено на рис. 5.5.

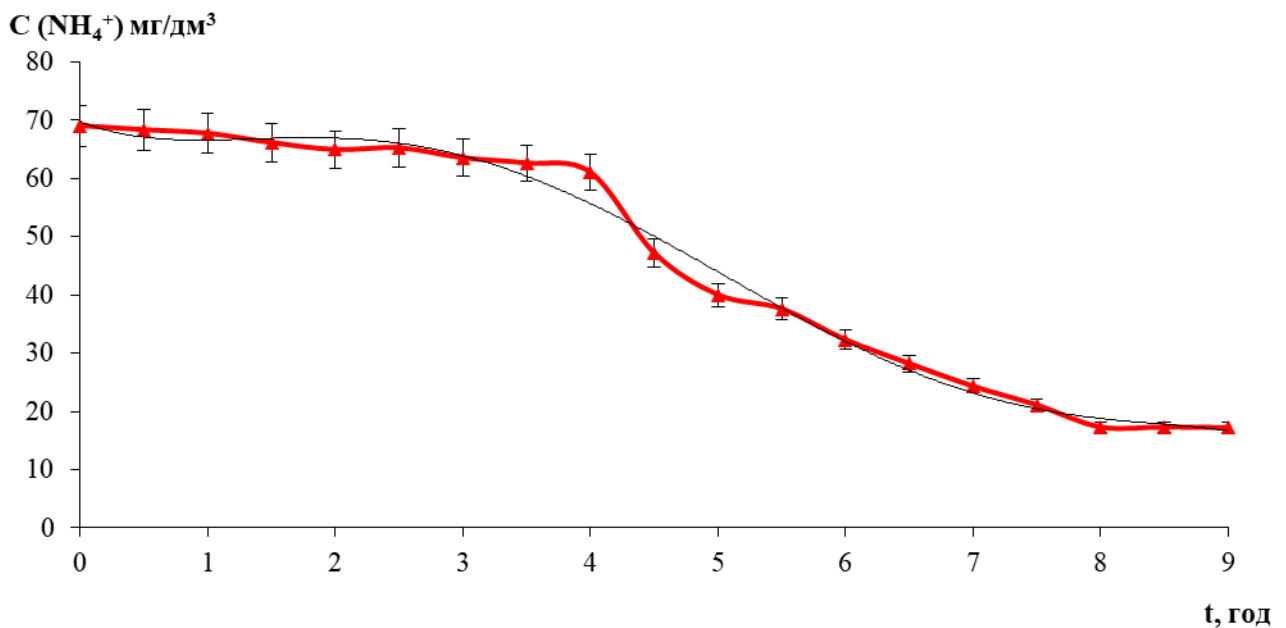


Рис. 5.5. Зміна концентрації іонів амонію  $C_v$  залежності від часу гідравлічного утримання води ( $t$ ) в аеробному реакторі за використання води після зневоднення збродженого залишку за ферментації посліду з відходами коноплі

Оскільки за використання коноплі як косубстрату концентрація органічних речовин досягає за ХСК 1800 мг  $\text{O}_2/\text{дм}^3$ , відповідно окиснення іонів амонію починається після довшого періоду знаходження води в аеробному реакторі, а саме після 4-ї години експозиції в аеробних умовах. Такий відгук системи корелює з даними інших авторів [146-148], які стверджують, що при очищенні води активним мулом в аеробному процесі спочатку відбувається утилізація органічних речовин, а потім окиснення амонійного азоту, тобто процес нітрифікації.

За однакового часу утримання води після зневоднення зброженої біомаси в реакторі, де відбувається процес денітрифікації, для води, що утворилась в процесі зневоднення зброженого залишку за ферментації посліду з папером або коноплею, ступінь очищення від іонів амонію також однакова, про що свідчать дані, які наведено на рис. 5.6 та 5.2.

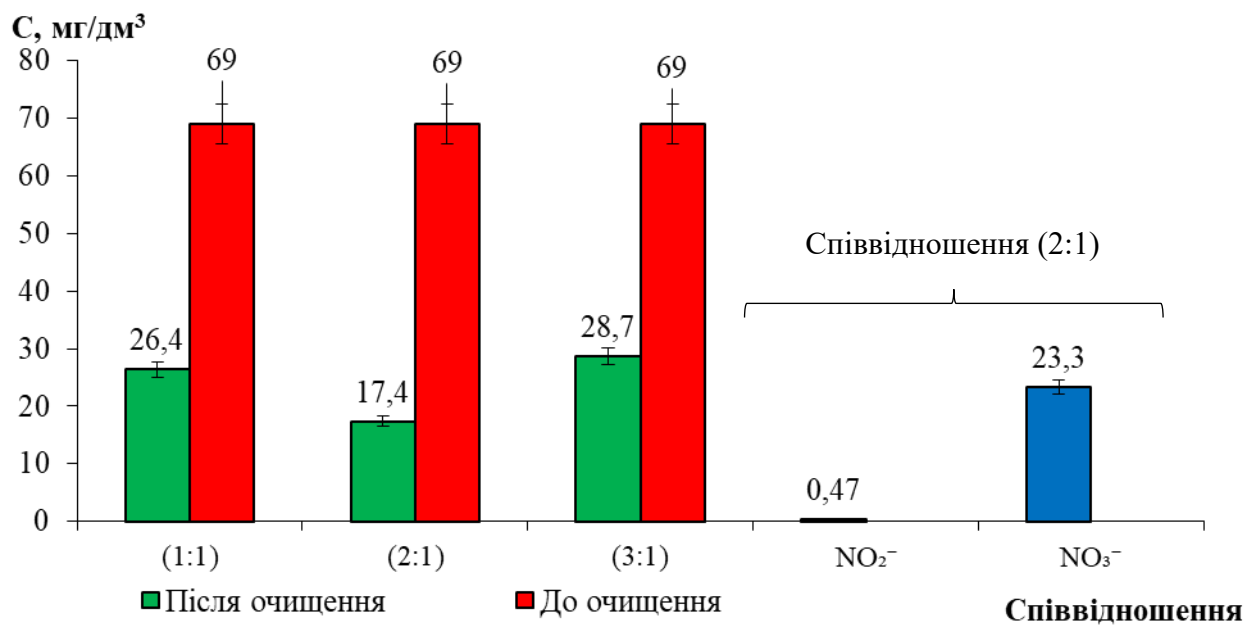


Рис. 5.6. Зміна концентрації іонів амонію С після очищення води після ферментації посліду з відходами коноплі (1:1) за різних співвідношень аеробного до анаеробного потоків

З рис. 5.6. видно, що ефективність очищення води від іонів амонію за співвідношення аеробного до анаеробного потоків становить: (1:1) –  $61,7 \pm 3,1$  %, (2:1) –  $74,8 \pm 3,7$  %, (3:1) –  $58,4 \pm 2,9$ %, і раціональним співвідношенням потоків є (2:1).

На рис. 5.7 наведено ефективність очищення води після зневоднення зброженої біомаси з усіх систем ферментації від органічних сполук за ХСК та сполук нітрогену за запропонованою аеробно-анаеробною технологією при використанні *анаттох*-бактерій у реакторі-денітрифікаторі та розділення потоку у співвідношенні аеробного до анаеробного 2:1.

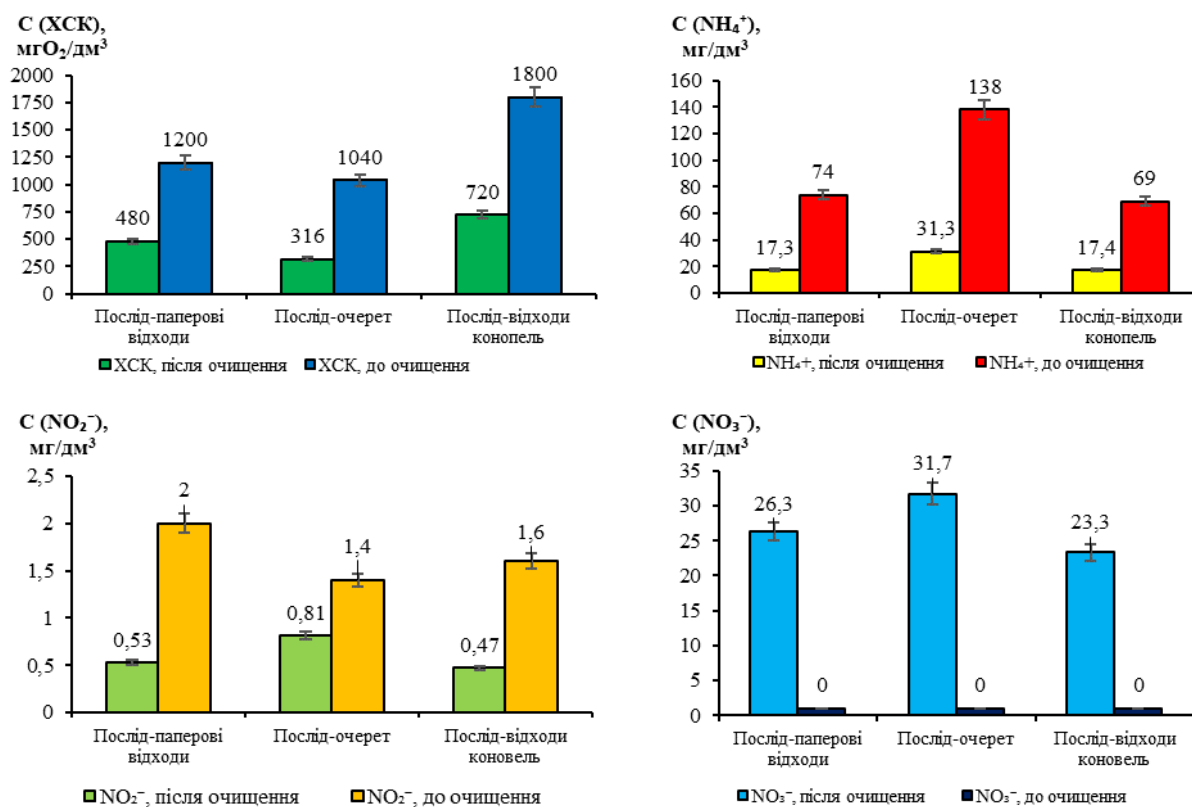


Рис. 5.7. Показники води після зневоднення зброженої біомаси (XSK) та C (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) до та після очищення аеробно-анаеробним способом при розділенні потоків у співвідношенні 2:1 за різного гідралічного утримання води в анаеробному реакторі.

Як видно з рис. 5.7 ступінь очищення води від органічних речовин залежить від часу гідралічного утримання в анаеробному реакторі. При цьому на утилізацію органічних речовин не впливає час утримання в аеробному реакторі, оскільки спочатку відбувається їх окиснення, а потім окиснення іонів амонію. При збільшенні концентрації органічних речовин необхідно збільшувати час утримання води після зневоднення зброженого залишку в аеробному реакторі для більш глибокого перебігу процесу нітрифікації. При підвищенні концентрації іонів амонію у воді необхідно збільшувати час утримання води у реакторі-денітрифікаторі.

Таким чином, визначені співвідношення аеробного та анаеробного процесу дають змогу знизити вміст амонійного азоту до 78% за 27 год. утримання води після зневоднення зброженої біомаси у аеробному та

анаеробному реакторах при його початковій концентрації 70 мг/дм<sup>3</sup>. Підвищення концентрації іонів амонію призводить до збільшення терміну утримання води в анаеробному реакторі.

### Висновки до розділу 5

1. Обґрунтовано та експериментально доведено ефективність анаеробно-аеробного способу очищення води від іонів амонію з стадії зброженого залишку після процесу ферментації посліду для її повторного використання в процесах бродіння. Вода поділяється на два потоки, один направляєтся на аерацію, де відбувається процес нітрифікації, інший разом з аерованим – у реактор-денітрифікатор, асоціація мікроорганізмів у якому збагачена *anammox*-бактеріями.

2. Експериментально визначено раціональне співвідношення аеробного до анаеробного потоків – 2:1 для максимальної утилізації іонів амонію. Ефективність очищення за такого співвідношення досягає  $78,1 \pm 3,9$  %.

3. Встановлено, що гідравлічний час утримання в аеробному реакторі залежить від концентрації органічних речовин у воді після стадії зневодення зброженої маси і збільшується на 1 год. при збільшенні ХСК на 600 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Підвищення вмісту іонів амонію вдвічі збільшує термін гідравлічного утримання води в анаеробному реакторі у 1,5 – 1,7 разів в залежності від вмісту органічних речовин у середовищі, що приймають участь у відновленні нітрат-іонів.

Публікації за результатами роботи розділу [148].

## РОЗДІЛ 6.

### ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ПРИ КОФЕРМЕНТАЦІЇ ПТАШИНОГО ПОСЛІДУ З ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОЮ СИРОВИНИЮ З ПОВТОРНИМ ВИКОРИСТАННЯМ ВОДИ ПІСЛЯ ЗНЕВОДЕННЯ ЗБРОДЖЕНОЇ БІОМАСИ

Підвищення кількості птахофабрик та об'ємів їх виробництва пропорційно впливає на кількість відходів, що утворюються. Окрім відходів птахівництва збільшується кількість відходів зернових культур, які використовуються для годівлі птахів. Тобто при зростанні виробництва птиці виникає задача утилізації відходів різного походження, збільшення площі під вирощування зернових або інтенсифікації виробництва зерна на основі використання добрива для їх вирощування.

З огляду на це, найбільш раціональним методом утилізації відходів може слугувати анаеробна коферментація посліду з целюлозовмісною сировиною (відходами с/г) з отриманням біогазу. За такого процесу утворюється енергоносіє, який може бути використаний на власні потреби птахокомплексу, а відходи після отримання біогазу є високоякісним добривом для сільськогосподарських угідь, на яких вирощуються кормові культури.

Целюлозовмісні відходи після попереднього сушіння можна спалювати, одержуючи тепло або електричну енергію. Але при спалюванні соломи підвищується емісія оксидів нітрогену та сульфуру, оскільки у порівнянні з деревиною солома містить більшу кількість іонів калію, хлоридів, сполук нітрогену та сульфуру. Тому продукти згорання, що містяться в димових газах, спричиняють більший негативний вплив на довкілля. Іон калію – сприяє запіканню нагару в колосниках топок котлів, що ускладнює експлуатацію устаткування. Також утворюється велика кількість шлаку, який сприяє аглютинації, що ускладнює процес згорання і перешкоджає тривалому використанню гранул соломи. При спалюванні соломи також виникає проблема зменшення викидів пилу до гранично допустимого ( $150 \text{ мг/м}^3$ ). Це також



призводить до підвищення експлуатаційних витрат за рахунок введення додаткових пиловловлювачів.

Корозія в установках та системах відведення відпрацьованих газів за рахунок кислоти та утворення конденсату на охолоджених вузлах також ускладнює використання соломи, як пального [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Тому розробка безвідходної біотехнології сумісної ферментації целюлозовмісної сировини та посліду є актуальною задачею.

Метою дослідження цього розділу було науково-технологічне обґрунтування безвідходної біотехнології отримання газоподібного енергоносія та очищення води після стадії зневоднення збродженого залишку для її повторного використання у технологічному процесі одержання біогазу. Для вирішення поставленої мети потрібно:

- визначити раціональне співвідношення за сухою речовиною інокуляту до субстрату для забезпечення високої швидкості процесу отримання біогазу з високим вмістом метану;
- на базі одержаних результатів науково обґрунтувати технологічні параметри, їх зміну та взаємозв'язок при перебігу процесу ферментації посліду з целюлозовмісною сировиною різного походження та очищення води після зневоднення збродженого залишку;
- запропонувати технологічні рішення одержання біогазу при коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною та очищення води після зневоднення збродженого залишку від сполук амонію для її повторного використання.

6.1. Вплив співвідношення інокуляту та субстрату на технологічний процес метанового зброджування пташиного посліду

На ряду з COP, співвідношення (C:N) та рН особливо важливим параметром для процесу метанового зброджування пташиного посліду з целюлозовмісним косубстратом є кількість інокуляту, оскільки у посліді птахів

міститься менше метаногенних бактерій в порівнянні з гноєм ВРХ [149]. Також від цього співвідношення залежить зміна рН середовища, оскільки збільшення вмісту інокуляту може призвести до швидкого утворення кислот, перевищення вмісту яких знижує значення рН нижче 6, внаслідок чого відбувається інгібування розвитку метаногенних мікроорганізмів і припиняється утворення метану.

Вміст інокуляту впливає на швидкість виходу процесу в стаціонарний режим та на кількісний склад біогазу в процесі періодичного бродіння [154]. На рис. 6.1 наведено залежність виходу біогазу від співвідношення інокулят/субстрат в ферментері за сухою органічною речовиною.

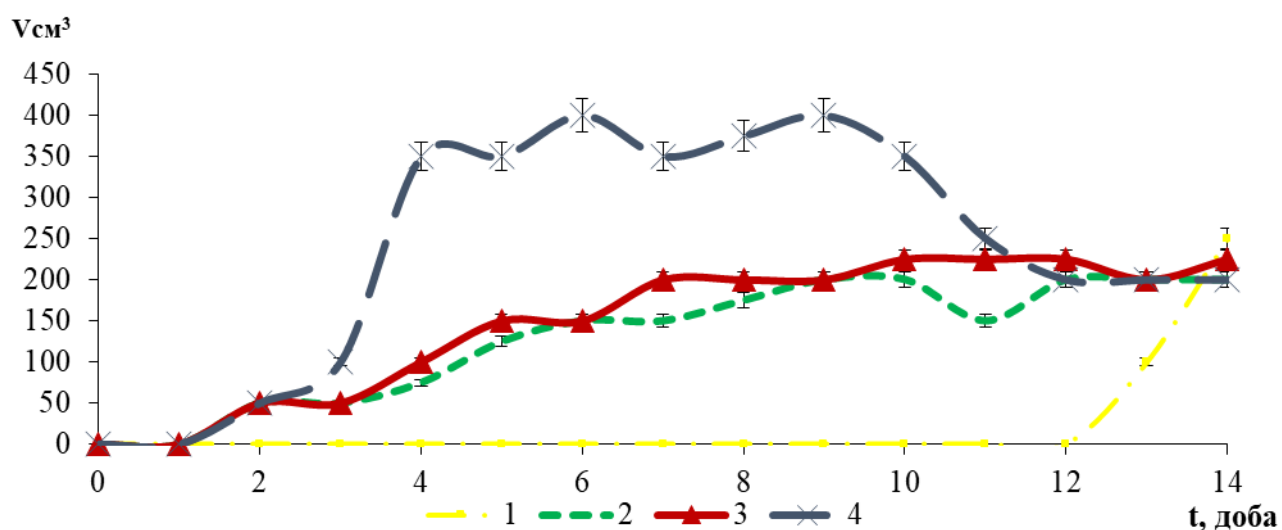


Рис.6.1. Динаміка виходу біогазу (V) в процесі ферментації (t) в залежності від співвідношення інокуляту та субстрату (послід з очеретом при співвідношенні 3:2) в перерахунку на СОР:

1 – без інокуляту, 2 –  $20 \pm 1$  % інокуляту, 3 –  $40 \pm 2$  % – інокуляту, 4 –  $60 \pm 3$  % – інокуляту.

Як видно з рис.6.1 процес отримання біогазу починається на другу добу ферментації незалежно від кількості інокуляту. У випадку його відсутності (крива 1) вихід біогазу починається після 12 діб знаходження субстрату в ферментері. При вмісті інокуляту 20 та 40% вихід біогазу був однаковим. При збільшенні інокуляту до 60% вихід біогазу з третьої по 11 добу перевищував у 2 рази вихід біогазу за інших концентрацій інокуляту. Починаючи з 11 доби

інтенсивність утворення біогазу в пробі з 60 % інокуляту знизилась до показників проб з вмістом інокуляту 20 % та 40 %. При цьому рН розчинів на 11 добу ферментації складав 6,76, концентрація метану в біогазі на 5 добу при 60 % інокуляту –  $70,6 \pm 3,5$  %, при 40 % –  $54,3 \pm 2,8$  %, при 20 % –  $50,8 \pm 2,5$  %.

На початкових етапах зброджування проходить деструкція високомолекулярних речовин з утворенням вуглекислоти та сполук, які беруть участь в подальшому утворенні метану в процесі ферментації. Саме цим можна пояснити більший вміст метану в біогазі за вмісту інокуляту 60 %.

Таким чином, для підвищення швидкості деструкції целюлозовмісної сировини та утворення біогазу запуск процесу анаеробного зброджування необхідно проводити при співвідношенні інокулят/субстрат 3:2. За таких умов збільшується швидкість перетворення субстрату і вихід біогазу на одиницю СОР (рис. 6.2). За 11 діб відбувається нарощування асоціації мікроорганізмів, які були наявні в субстраті (виходячи з даних утворення біогазу без внесення інокуляту), що призводить до зниження рН розчину при початковій концентрації інокуляту 60 % і, як наслідок, відбувається зниження швидкості утворення метану і збільшення вмісту водню в біогазі.

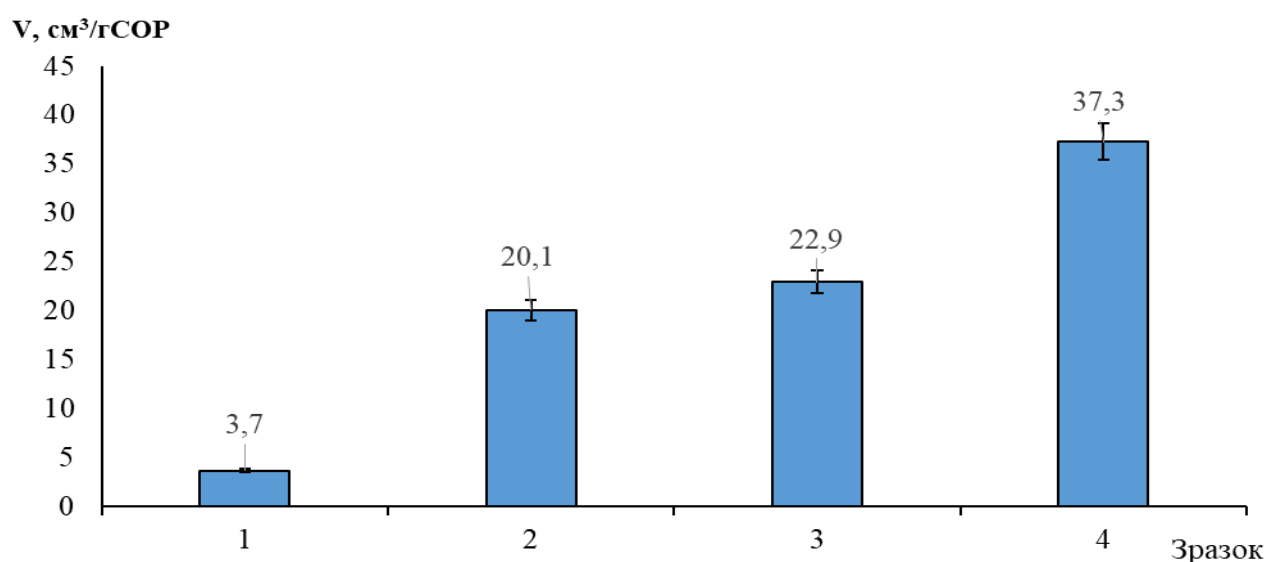


Рис. 6.2. Вихід біогазу (V) на одиницю СОР за 14 діб ферментації при різному початковому вмісті інокуляту: 1 – без інокуляту, 2 –  $20 \pm 1$  % інокуляту, 3 –  $40 \pm 2$  % інокуляту, 4 –  $60 \pm 3$  % інокуляту.

Тобто для збільшення швидкості переробки сировини раціональним є співвідношення інокулят/субстрат – 3:2.

6.2 Обґрунтування параметрів біотехнологічного процесу отримання біогазу з посліду та очищення води після зневоднення збродженого залишку від іонів амонію

По відношенню до інших тваринних відходів субстрат з посліду містить значний вміст іонів амонію, які утворюються в процесі гідролізу сечовини, амінокислот, амінів та інших азотовмісних речовин. Високі концентрації амонію інгібують життєдіяльність асоціація мікроорганізмів, що задіяна в процесі ферментативної переробки.

Зниження вмісту амонію досягається зниженням вмісту концентрації посліду, але за таких умов відбувається зниження виходу біогазу і підвищується вартість переробки посліду. Для підвищення виходу біогазу в ферментер додають целюлозовмісну сировину, яка є джерелом карбону. В процесі ферментації целюлозовмісної сировини підвищується вміст карбонових кислот, що утворюються, що призводить до зниження рН і гальмування процесу утворення метану, оскільки раціональними параметрами ферментації з утворенням метану є значення рН в діапазоні 6,8 – 7,2. Також при ферментації целюлозовмісної сировини знижується вміст метану в біогазі.

Оскільки доставка целюлозовмісної сировини потребує енергоресурсів, то підвищується вартість біогазу. В технологіях, що використовуються, вміст целюлозовмісної сировини складає до 70%. У випадках підвищення вмісту в субстраті посліду використовують ферментні препарати, що підвищує вартість кінцевого продукту [150].

Нами показано, що використання «чистої» целюлози (відходи паперу) та очерету, де вміст лігніну більше 20 %, можливо підвищити вміст посліду у субстраті до 60 %, що дає змогу отримати вміст метану у біогазі до 78 % у випадку відходів паперу та 72 % у випадку використання сировини з високим

вмістом лігніну. При цьому вихід біогазу за використання відходів паперу вдвічі вищий, ніж за використання традиційного косубстрату – силосу кукурудзи, також в останньому випадку вміст посліду нижчий на 10 %.

У випадку використання целюлозовмісної сировини з високим вмістом лігніну швидкість ферментації сировини уповільнюється за рахунок зниження доступу мікроорганізмів до субстрату, але підвищення вмісту метану в біогазі на 20% нівелює зниження швидкості переробки сировини по відношенню до субстрату з вмістом кукурудзи. При цьому також підвищується вміст посліду у субстраті, що знижує енергозатрати на доставку целюлозовмісної сировини.

Для підвищення вмісту посліду у субстраті нами пропонується використання відходів паперу або очерету (целюлозовмістний косубстрат з вмістом лігніну 20-23%). Також вирощування очерету не потребує витрат, оскільки в Україні великі площі є заболоченими, і в багатьох випадках очерет спалюють, що призводить до підвищення забруднення атмосфери. Для підвищення доступу мікроорганізмів до джерел живлення за використання очерету необхідно проводити попередню деструкцію сировини шляхом подрібнення та/або використання попереднього ферментативного гідролізу при значеннях рН 5 – 6. При цьому перед надходженням такої біомаси в ферментер для отримання біогазу не потрібно проводити стадію нейтралізації, оскільки підвищений вміст посліду, рН якого знаходиться в лужному діапазоні, дає змогу встановити необхідне значення.

Сумісне використання посліду та целюлозовмісної сировини призводить до збалансованості субстрату за елементним складом, що сприяє розвитку асоціації мікроорганізмів, доступності біомаси для зброджування і більшому відсотку переробленої біомаси.

Для підвищення швидкості продукування біогазу співвідношення інокулят/субстрат за сухою речовиною повинно становити не нижче 1:1, а для початку процесу – 3:2.

З енергетичної точки зору процес ферментації пропонується проводити в мезофільному режимі.

Оскільки для одержання біогазу концентрація субстрату за сухою речовиною не перевищує 10 %, то використовується вода для його розведення. Вода після зневоднення збродженої біомаси містить високі показники за амонійним нітрогеном 70 – 150 мг/дм<sup>3</sup> в залежності від косубстрату, що використовувався. Відповідно таку воду не можливо використовувати повторно, оскільки буде збільшуватись вміст іонів амонію в середовищі, що призводить до призупинення діяльності і загибелі мікроорганізмів.

Методи, що використовуються для очищення води від сполук нітрогену, в основному, є тривалими і дають змогу очищати воду при його концентрації до 50 мг/дм<sup>3</sup>. Оскільки вода після зневоднення збродженої біомаси містить значну кількість органічних речовин, то пропонується спочатку використання першої стадії анаеробної ферментації з одержанням біогазу, при цьому знижується ХСК та кількість нітрогену. Для більш швидкої утилізації сполук нітрогену необхідно мати їх у виді сполук з різним ступенем окиснення, а саме NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. За таких форм відбувається процес денітрифікації нітрогену у позитивному ступені очищенні за використання мікроорганізмів – денітрифікаторів, та метаболітів, що утворились в процесі ферментації, за реакціями (5.4, 5.5). Збагачення асоціації *anpatox*–бактеріями, за використання яких відбувається процес за реакцією (5.7), підвищує швидкість утилізації сполук нітрогену. Визначене співвідношення потоків, що проходять аеробну та другу анаеробну стадію очищення (2:1) дає змогу за 27 годин знизити вміст сполук нітрогену на 60 – 70 % в залежності від початкової концентрації. При збільшенні початкового вмісту іонів амонію у середовищі, термін утримання води у другому анаеробному реакторі підвищується в 1,7 – 2 рази при збільшенні концентрації амонію в 2 – 2,5 разів. Очищена у такий спосіб вода може бути використана повторно для доведення середовища зброджування до оптимальної вологості або для попередньої ферментації целюлозовмісної сировини з високим вмістом лігніну.

### 6.3 Технологічний процес отримання біогазу з посліду з повторним використанням води після зневоднення зброженої біомаси

На основі одержаних результатів запропонована принципіальна технологічна схема переробки пташиного посліду з отриманням біогазу та повторним використанням фільтрату в технологічному процесі після його очищення, яка наведена на рис. 6.3, та відповідна їй апаратурна схема, що наведена на рис. 6.4.

ДР 1. Підготовка технологічного повітря (рис. 6.3).

Очищення проводиться від пилу та механічних включень

ДР 1.1. Забір та очистка на фільтрі (рис. 6.3).

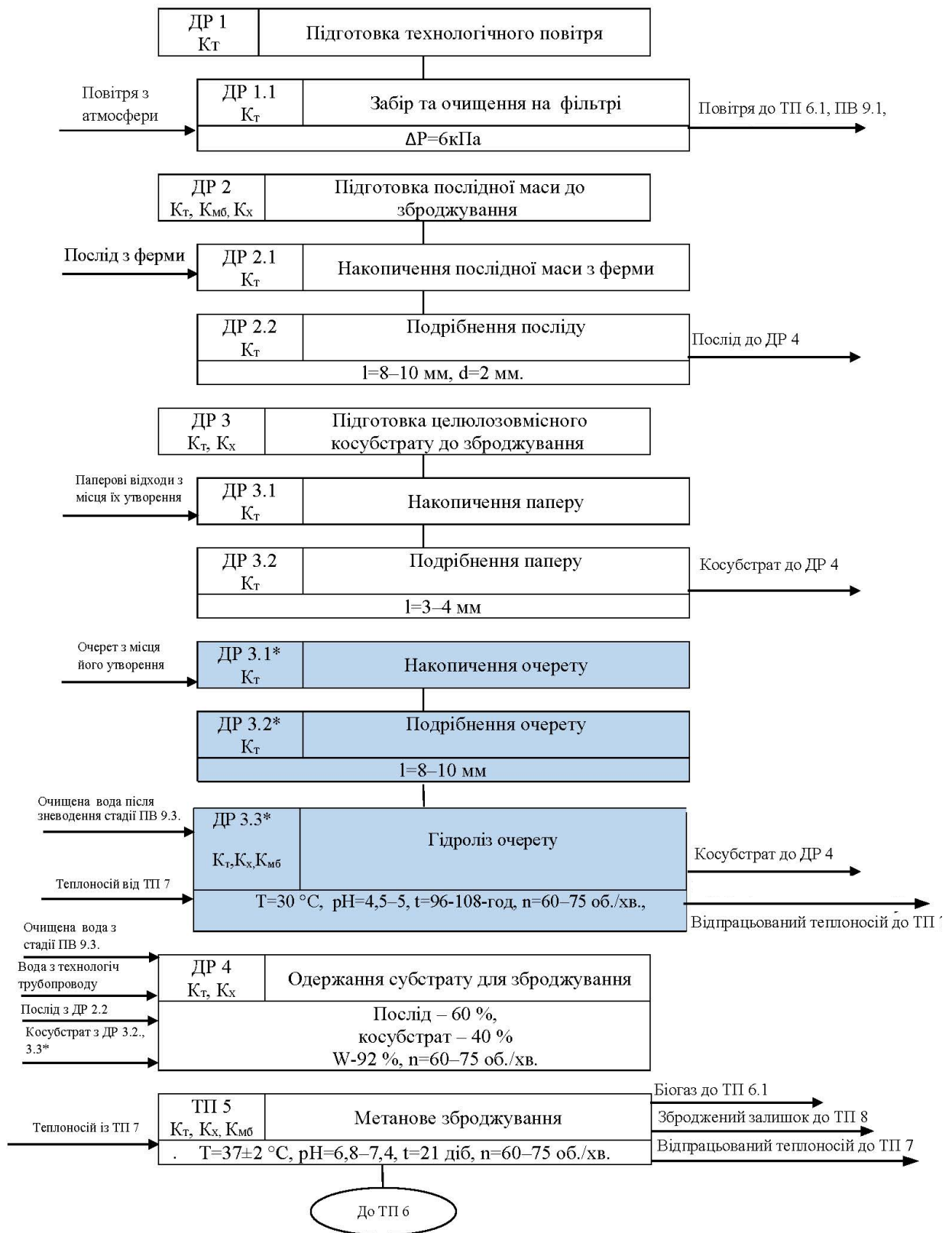
Повітря, яке забирається з атмосфери за допомогою компресора, позиція П-3 (рис. 6.4), проходить через повітрязбірник (рис. 6.4, позиція З-1) і для попереднього очищення подається на фільтр попередньої очистки (рис. 6.4, позиція Ф-2). На цьому фільтрі повітря очищується від механічних частинок та пилу. Марка фільтру Д-23, ефективність очищення від крупнодисперсної фракції 99,5 %. Заміну фільтрувального матеріалу проводять за перепаду тиску більше, ніж 6 кПа за показником електроконтактного манометра (контроль технологічний) (рис. 6.4, позиція КП-2.1). Повітря направляється на технологічні стадії ТП 6.1, ПВ 9.1 (рис. 6.3).

ДР 2. Підготовка біомаси посліду до метанового зброджування (рис. 6.3)

На даному етапі технологічного процесу відбувається підготовка відходів від птахофабрики для їх утилізації шляхом метанового зброджування.

ДР 2.1. Накопичення біомаси з ферми (рис. 6.3)

На даному етапі відбувається видалення посліду з ферми за допомогою стрічкового конвеєру та надходження до накопичувача (рис 6.4, позиція Зб-8). В збірнику автоматично контролюється рівень заповнення послідом (рис. 6.4, позиція КП 8.1).





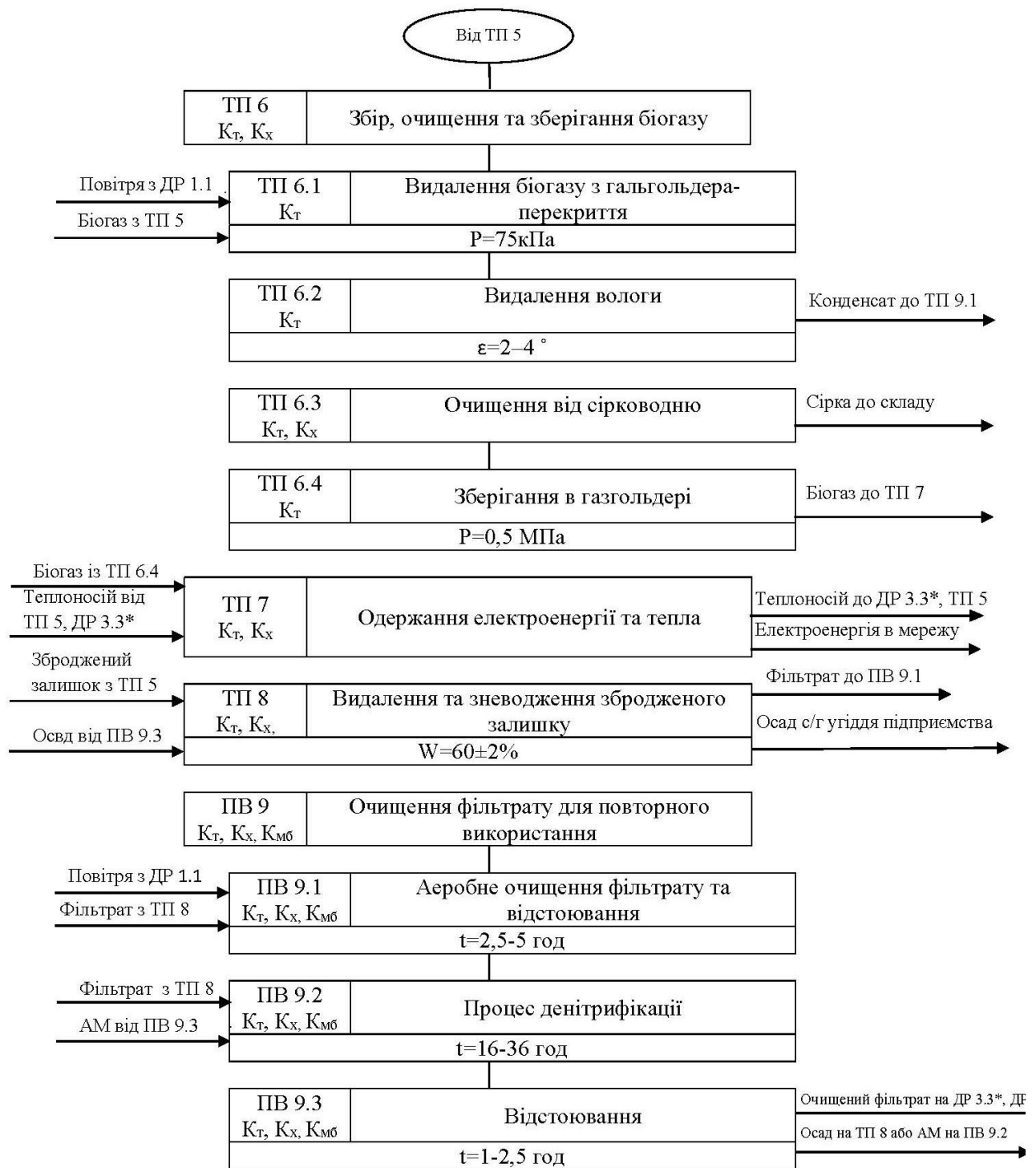


Рис. 6.3. Принципіальна технологічна схема процесу отримання біогазу з повторним використанням фільтрату в технологічному процесі після очищення

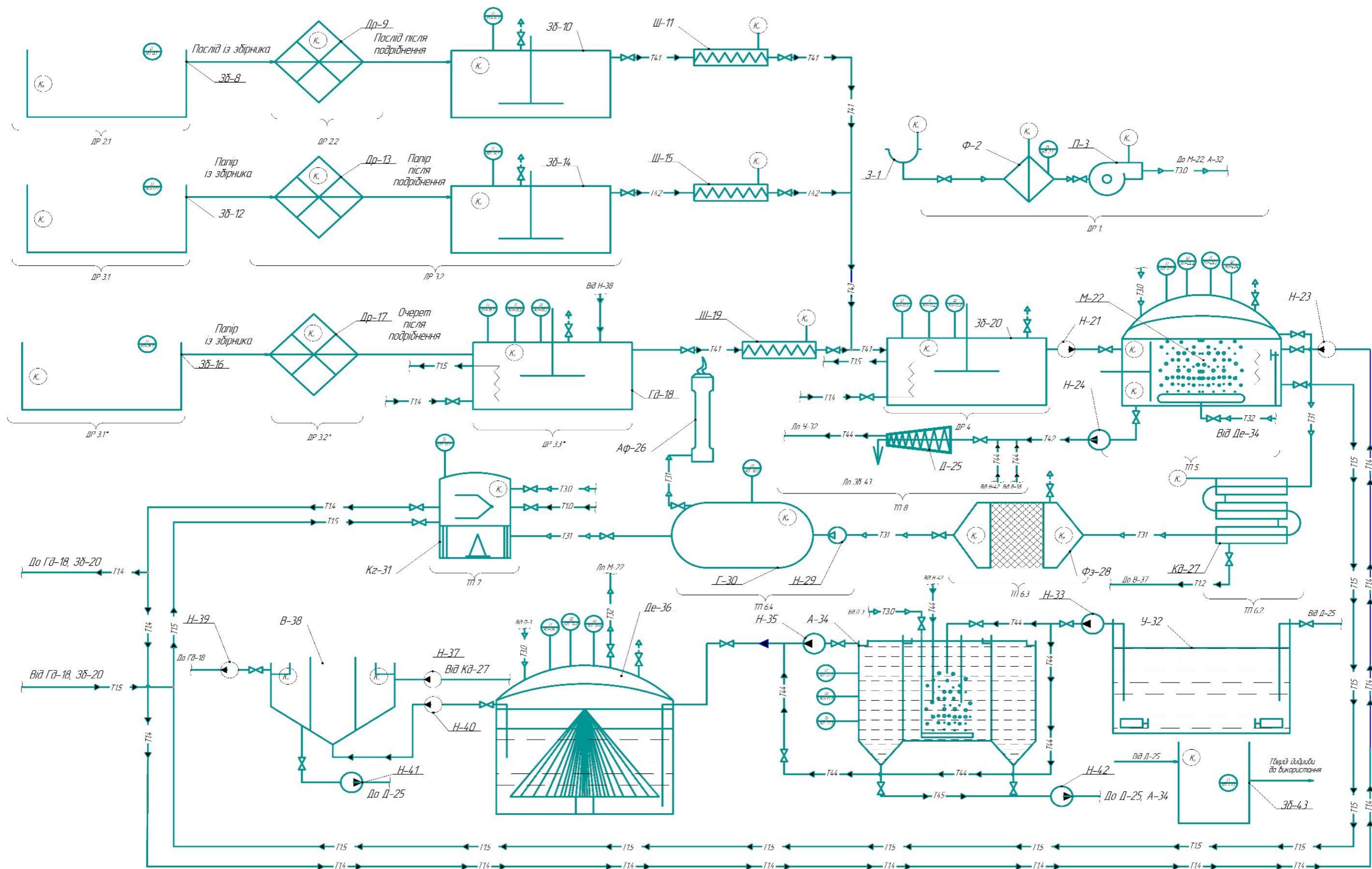


Рис. 6.4. Принципіальна апаратурна схема процесу отримання біогазу з повторним використанням фільтрату в технологічному процесі після очищення

## ДР 2.2. Подрібнення посліду (рис. 6.3).

Процес транспортування посліду зі збірника виконується за допомогою фронтального навантажувача. Подрібнення і гомогенізацію послідної маси проводять за використання подрібнювача гною ПГ–Ф–50 (рис. 6.4, позиція Др–9). Попереднє подрібнення необхідно для збільшення поверхні доступу мікроорганізмів до живильних речовин.

Після подрібнення послід містить грубих механічних включень не більше 5 %. Вміст часток з довжиною до 10 мм і товщиною не більш ніж 2 мм в подрібненому посліді не більше 2 %. Вологість посліду до 75 % при плюсовій температурі.

Після подрібнення послід поступає до збірника (рис. 6.4, позиція Зб–10), який обладнано автоматичним датчиком рівня, (рис. 6.4, позиція КП–10.1). Об'єм збірника відповідає дворазовій дозі завантаження метантенка.

## ДР 3. Підготовка целюлозовмісного косубстрату до метанового зброджування (рис. 6.3).

На даному етапі процесу відбувається підготовка сільськогосподарських або інших целюлозовмісних відходів (кукурудзи, коноплі технічної, очерету звичайного, паперу) шляхом подрібнення у разі використання сировини з низьким вмістом лігніну та подрібнення та гідролізу у разі використання сировини з вмістом лігніну вище 20 %.

### ДР 3.1. Накопичення відходів паперу

На даному етапі відбувається накопичення привезених відходів паперу у накопичувачу (рис. 6.4, позиція Зб–12.). В збірнику автоматично контролюється рівень заповнення (рис. 6.2, позиція КП–12.1).

### ДР 3.2. Подрібнення відходів паперу (рис. 6.3).

Транспортування сировини від збірника до дробарки відбувається за допомогою фронтального навантажувача. Подрібнення косубстрату здійснюють за допомогою дробарки (рис. 6.4, позиція Др–13). Розміри часток сировини на виході становлять 3–4 мм. Після подрібнення паперові відходи

потрапляю в ємність для зберігання (рис. 6.4, позиція Зб–14), яка обладнана автоматичним датчиком рівня, позиція (рис.6.4, позиція КП–14.).

ДР 3.1\*. Накопичення очерету (рис. 6.3).

На даному етапі відбувається накопичення привезених відходів очерету (рис. 6.4, позиція Зб–16.) В збірнику автоматично контролюється рівень заповнення (рис. 6.2, позиція КП–16.1).

ДР 3.2\*. Подрібнення відходів очерету (рис. 6.3).

Транспортування сировини від збірника до дробарки відбувається за допомогою фронтального навантажувача. Подрібнення косубстрату здійснюють за допомогою дробарки ИСУ–1200М (рис.6.4, позиції Др–17). Розміри часток сировини на виході становлять 3–4 мм. Після подрібнення очерет потрапляє в гідролізатор (рис. 6.4, позиція Гд–18), який обладнана автоматичним датчиком рівня, температури та рН, (рис.6.4, КП–18.1, КП–18.2, КП–18.3).

ДР 3.3\* Гідроліз очерету (рис. 6.3).

У разі використання очерету пропонується проводити попередній гідроліз за допомогою угруповання мікроорганізмів або ферментними препаратами.

Попередня біологічна обробка має як недоліки, так і переваги по відношенню до хімічної. До переваг відноситься: більша спрямованість на збереження довкілля, енергозбереження, утворюється менше сполук, що інгібують наступні ферментативні процеси, ширше коло одержаних речовин [151, 152]. Для деструкції целюлозних волокон можна використовувати комплекс ферментів: целюлази, глюкуронідази, ацетилестерази, ксиланази,  $\beta$ -ксилодіази, галактоманази і глюкоманази. Така підготовка косубстрату, що містить значну кількість лігніну, підвищить швидкість проходження процесу ферментації, знизить термін лаг-фази та підвищить вміст метану у біогазі, оскільки подальші біохімічні процеси ацетогенезу та утворення метану будуть забезпечені сировиною. Розділення процесів гідролізу та

метаногенезу дає змогу створити специфічний біоценоз найбільш пристосованих до даних умов мікроорганізмів. Відомо [42], що процес гідролізу перебігає краще за низьких значень рН = 5–6, за яких відбувається інгібування процесу метаногенезу. При цьому за використання посліду, який має підвищене значення рН, процес не потребує стадії нейтралізації. Процес проходить у гідролізаторі (рис.6.4, позиція Гд-18) при мезофільному режимі і інтенсивному перемішуванні. В гідролізатор подається теплоносії для інтенсифікації процесу гідролізу. Також для процесу гідролізу в ємність подається очищена вода з ПВ 9.3 (рис. 6.3).

ДР 4 Одержання субстрату для зброджування (рис. 6.3).

Косубстрати, а саме послід, відходи паперу або очерету, подаються в ємність для приготування субстрату за допомогою шнекових транспортерів (рис. 6.4, позиції Ш–11, Ш–15, Ш–19 відповідно). Змішування косубстратів відбувається у визначених пропорціях за сухою речовиною: 60% посліду, 40% целюлозовмісної сировини, куди подається очищена вода після зневоднення зброженого залишку (рис. 6.3, позиція 9.3.) або з трубопроводу. Процес здійснюють у змішувачі (рис.6.4, позиція Зб–20), який обладнано мішалкою.

ТП 5. Метанове зброджування (рис. 6.3).

Анаеробне зброджування відбувається у реакторі (метантенку) (рис.6.4, позиція М–22), в якому контролюється рівень заповнення, (рис. 6.4, позиція КП–22.1) за анаеробних умов та фіксованої температурі процесу  $37 \pm 2$  °С, (рис. 6.4, позиція КП–22.3), перемішування проводиться двома мішалками (погружною та бічною), накопичування газу відбувається в газгольдері перекритті. У процесі зброджування в газовій порожнині реактора постійно підтримується невисокий надлишковий тиск, що інтенсифікує процес газогенерації, сприяє мікроперемішуванню й боротьбі з кіркоутворенням (за рахунок відбору пухирців газу, що піднімають легкі частки гною на поверхню рідини).

Завантаження реактора виконується відповідно до обраної дози та тривалості зброджування в автоматичному режимі (допускається перехід на ручний режим керування). Процес протікає за  $\text{pH}=6,8-7,4$ , контроль якого проводиться вмонтованим  $\text{pH}$ -метром, (рис. 6.4, позиція КП-22.4) і вологості середовища 92 %, яка контролюється за допомогою стаціонарного вологоміра, (рис. 6.4, позиція КП-22.2).

Підтримка температури процесу в реакторі виконується за допомогою змійовика, розташованого вертикально уздовж стінок реактора. Підтримка заданого температурного режиму виконується автоматично подачею або припиненням подачі гарячого теплоносія від ТП 7 в теплообмінник за допомогою керованих кранів, управління якими здійснюється з центрального пульта управління. М'яке перекриття складається з трьох шарів перекривного матеріалу PVC-пластику, між першим та другим шаром закачується повітря для створення тиску в метантенку або для видалення біогазу.

#### ТП 6. Збір, очистка і зберігання біогазу (рис. 6.3)

На даному етапі відбувається відведення біогазу, що утворився в метантенках (рис. 6.4, М-22) і його підготовка до використання у когенераційних установках.

#### ТП 6.1. Видалення біогазу з газгольдера перекриття (рис. 6.3)

Відведення біогазу відбувається за допомогою надлишкового тиску в об'ємі газгольдера. Далі газ поступає на видалення вологи до конденсатора (рис. 6.4, Кд-27).

#### ТП 6.2. Видалення вологи (Рис. 6.3)

Біогаз, що надходить з газгольдера проходить через систему труб (рис. 6.4, Кд-27), які знаходяться на глибині 1 м під землею. За рахунок різниці температур між біогазом та трубою, волога конденсується на стінках трубки і відводиться у резервуар збору відпрацьованого субстрату. Головною

умовою цього процесу є те, щоб труби були нахилені під строгим кутом  $2...4^\circ$ , інакше сконденсована рідина не буде надходити до збірника.

ТП 6.3. Очищення від сірководню (рис. 6.3).

Найбільш простим і економічним способом очищення біогазу від сірководню є суха очистка в спеціальному фільтрі (рис. 6.4, Фз–28) за стандартною технологією [153].

ТП 6.4. Зберігання у газгольдері (рис. 6.3).

Газгольдер (рис. 6.4, позиція Г–30) виконано у вигляді мішка. Він виконаний з високоміцного PVC стійкого до перепаду температур. Тиск газу всередині газгольдера становить 0,5 МПа, контроль якого проводиться за рахунок манометра, (рис. 6.4, КП–30.1).

ТП 7. Одержання електроенергії та тепла (рис. 6.3).

У робочому режимі комплексу біогаз спалюють у блочній теплоелектростанції (рис. 6.4, позиція Кг–31).

Пара (теплоносій), що утворюється, через розподільний колектор надходить у теплообмінники реактора, нагріваючи реакційну суміш метантенка та гідролізатор (рис. 6.4, М–22 та Гд–18) до режимної температури  $+37 \pm 2$  °С, або на побутові потреби. Після використання в якості теплоносія оборотна вода збирається в зворотному колекторі. Електроенергія подається в мережу. Електроенергія може надходити на живлення, як всіх агрегатів, так і окремих позицій в залежності від потужності. У випадку аварійної ситуації на виробництві за правилами технічної безпеки біогаз може спалюватись на факелі (рис. 6.4, Аф–26) закритого типу задля попередження розповсюдження полум'я за сильного вітру.

ТП 8. Видалення та зневоднення збродженого залишку (рис. 6.3).

Відбір збродженої маси відбувається за допомогою фекального насосу для гною, (рис. 6.4, Н–24), який подає її на декантер для зневоднення (рис. 6.4, Д–25). Шлам, що утворився в процесі зневоднення, складується в

ємності або його частина повертається до метантенка (рис. 6.4, 36–43) (вологість шламу становить  $60 \pm 2 \%$ ), а фільтрат надходить на очищення від азотовмісних сполук.

ПВ 9. Очищення фільтрату для повторного використання (рис. 6.3).

На даному етапі використовується декілька стадій біологічного очищення фільтрату від сполук азоту з метою його повторного використання в технологічному процесі.

ПВ 9.1. Аеробне очищення фільтрату та відстоювання (рис. 6.3).

2/3 фільтрату, що утворився в процесі зневоднення (стадія ТП 8) перекачується за допомогою насосу в усереднювач (рис. 6.4, У–32). З усереднювача вода після зневоднення зброженої біомаси надходить в аероакселератор, куди подається повітря зі стадії ДР 1 для аерації. В аероакселераторі вода (фільтрат) витримується протягом визначеного часу в залежності від концентрації ХСК та азоту амонійного у вхідному фільтраті. Резервуар аероакселератору позиція (рис. 6.4, А–34) обладнаний контролем рівня (рис. 6.4, КП–34.1), датчиком розчиненого кисню (рис. 6.4, позиція КП–34.2), датчиком азоту нітратного (рис. 6.4, позиція КП–34.3), азоту нітритного (рис. 6.4, КП–34.4) для контролю за проходження процесу нітрифікації.

ПВ 9.2. Процес денітрифікації (рис. 6.3).

1/3 фільтрату після декантування перекачується насосом (рис. 6.4, позиція Н–33) на анаеробну стадію в денітрифікатор (рис. 6.4, Де–36), туди ж перекачуються вода з стадії аеробного очищення (нітрифікації), Інокулят у денітрифікаторі збагачено *анаттох*-бактеріями. На цій стадій амонійний азот з фільтрату взаємодіє з нітритами після аеробної обробки з утворенням молекулярного азоту, який вивільнюється у вигляді бульбашок газу. Резервуар денітрифікатора Де–36 обладнано контролем рівня (рис. 6.4, позиція КП–36.1) та датчиком азоту амонійного (рис. 6.4, позиція КП–36.2), азоту нітратного (рис. 6.4, позиція КП–36.3).



ПВ 9.3. Відстоювання (рис. 6.3).

На цій стадії відбувається видалення з фільтрату після очищення зважених частинок. Видалення відбувається за допомогою двоярусного відстійника (рис. 6.4, позиція В–38). Осад подається на стадію зневоднення збродженої біомаси ТП 8.

Вода після видалення сполук нітрогену повертається на стадію зволоження субстрату ДР 3.3\* та ДР 4.

Збір та зберігання твердої фракції (рис. 6.4, Д–25) здійснюється закритому резервуарі (бункері) (рис. 6.4, позиція Зб–43) з метою накопичення добрив для внесення на поля.

Оскільки дане добриво не може використовуватися для продажу, оскільки не відповідає вимогам (ДСТУ 4516:2006) за показником вологості, то воно може використовуватися у власних цілях на сільськогосподарських угіддях підприємства, на базі якого встановлено БГУ.

Розрахунок виходу біогазу при зброджування посліду з целюлозовмісною сировиною наведено в Додатку Г.

Економічний розрахунок собівартості біогазу за запропонованою технологією наведено у Додатку Д.

При використанні паперу в якості косубстрату підвищується енергетична ємність біогазу на 34,6 % (вміст метану 78 %, 39 кДж/м<sup>3</sup>), по відношенню до стандартної технології за використання кукурудзи (вміст метану – 51%, 25,5 кДж/моль). У випадку використання очерету – на 28,1 % (вміст метану – 71%) в розрахунку на метан.

## Висновки до розділу 6

1. Визначено, що для підвищення швидкості перетворення сировини та виходу біогазу співвідношення інокулят/субстрат повинно бути не менше 1:1 за сухою речовиною.

2. Обґрунтовано параметри біотехнології отримання біогазу з посліду при коферментації з целюлозовмісною сировиною при вмісті посліду 60 %. Вихід біогазу складає 206,9  $\text{дм}^3/\text{кг}$  СОР за використання відходів паперу з вмістом метану 78 %.

3. Запропоновано технологічну та апаратурну схеми безвідходної технології переробки пташиного посліду з отриманням газоподібного енергоносія з подальшою його когенерацією з отриманням електричної енергії та теплоносіїв.

4. Запропонована технологія в порівнянні з іншими дозволяє повторне використання води в технологічному процесі після її очищення від сполук азоту, що дає змогу зменшити собівартість утилізації пташиного посліду та зменшити навантаження на навколишнє середовище.

5. Публікації за результатами роботи розділу [149].

## ВИСНОВКИ

Отримані теоретичні та експериментальні результати стали підґрунтям для вирішення важливої науково-технологічної проблеми утилізації посліду та очищення води після зневоднення збродженої біомаси від іонів амонію для її повторного використання в метантенках, що дозволило створити ефективну біотехнологію одержання біогазу при коферментації посліду з целюлозовмісною сировиною.

1. Встановлено залежність виходу біогазу від компонентного складу целюлозовмісного косубстрату при ферментації посліду. Підвищення вмісту лігніну та нерозчинної целюлози у косубстраті (очерет та конопля) знижує швидкість розкладу сировини і вихід біогазу на 40 % при співвідношенні послід/косубстрат 1:1, але підвищує вміст метану у біогазі на 19 % за використання очерету по відношенню до традиційного косубстрату – відходів кукурудзи. При підвищенні вмісту посліду у субстраті до 60 %, вихід біогазу за використання як косубстрату очерету переважає його вихід за використання кукурудзи на 29 %, що дає змогу замінити кукурудзу на очерет для одержання біогазу з посліду.

2. Найбільший вихід біогазу  $207,0 \pm 10,4 \text{ см}^3/\text{г СОР}$  характерний для косубстрату, який не містить лігніну, – відходів паперу при співвідношенні послід/папір (3:2). За такого співвідношення вміст метану у біогазі досягає  $78 \pm 3,9 \%$ . При підвищенні або зниженні вмісту паперу вихід біогазу та вміст метану в ньому знижується до  $146,4 \pm 7,3 \text{ см}^3/\text{г СОР}$  та 63 %, відповідно. Використання паперу та очерету дає змогу підвищити вміст посліду у субстраті.

3. Теоретично обґрунтовано і запропоновано математичний вираз та розроблено на його основі програму, яка дозволяє цілеспрямовано проводити дослідження впливу метаболітів на процес продукування метану з

урахуванням змінної концентрації ацетату і пов'язаним з цим зміною значення рН. Достовірність результатів, отриманих за використання запропонованої моделі, підтверджено експериментальними даними.

4. Визначено, що швидкість перетворення субстрату у біогаз залежить від співвідношення інокуляту до субстрату за сухою речовиною. Визначено, що для підвищення виходу біогазу та вмісту метану в ньому співвідношення інокулят/субстрат повинно бути не менше 1:1.

5. Обґрунтовано та експериментально визначено параметри анаеробно-аеробного способу очищення води після зневоднення зброженої біомаси від іонів амонію при розділенні потоків у співвідношенні аеробного до анаеробного – 2:1. Ефективність очищення за такого співвідношення досягає  $78,1 \pm 3,9$  % при вихідній концентрації  $\text{NH}_4^+$  -  $70 \text{ мг/дм}^3$  за 27 год. Встановлено, що гідравлічний час утримання в аеробному реакторі залежить від концентрації органічних речовин у воді після зневоднення зброженої біомаси і збільшується на 1 год. при збільшенні ХСК на  $600 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ . Підвищення вмісту іонів амонію вдвічі збільшує термін гідравлічного утримання води в анаеробному реакторі у 1,5 – 1,7 разів.

6. Розроблено технологічну та апаратурну схеми безвідходної технології одержання біогазу при коферментації пташиного посліду з подальшою його когенерацією з отриманням електричної енергії та теплоносія. Запропонована технологія в порівнянні з іншими дозволяє повторне використання води в технологічному процесі після її очищення від сполук азоту, що дає змогу зменшити собівартість утилізації пташиного посліду та зменшити навантаження на навколишнє середовище. Розроблені технологічні рішення впроваджено у проектну документацію в розділі «Технологія виробництва» ТОВ «Про Інжиніринг Груп» (акт впровадження від 19.04.2017 р.). Наукові результати роботи впроваджено у навчальному процесі спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» спеціалізації «Екологічна біотехнологія та біоенергетика» Національного технічного

університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (акт впровадження від 10.04.2017 р.).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоченко А. М. Стан та стратегічні напрями розвитку аграрного сектора економіки на сучасному етапі / А. М. Білоченко // Розвиток галузей АПК. – 2014. – С.67–71.
2. Поводження з відходами тваринництва: переваги технології анаеробного зброджування / Національний екологічний центр України. – Київ. – 2015. – 24 с.
3. Методика узагальненої оцінки технічно–досяжного енергетичного потенціалу біомаси. – К.: Тов. «Віол–принт». – 2013. – 25 с.  
[http://saee.gov.ua/wp-content/uploads/2012/04/Методика\\_.pdf](http://saee.gov.ua/wp-content/uploads/2012/04/Методика_.pdf)
4. Іщенко Ю. Б. Аналіз виробництва продукції птахівництва в Україні і прогнози до 2020 року / Ю. Б. Іщенко // Інформація. – 2014. – №4 (137). – С. 4–8.
5. Маркетингові дослідження ринків птахівництва України і Світу / Динаміка виробництва продукції птахівництва в Україні з 1990 року і прогнози розвитку галузі до 2020 року. – Режим доступу: <http://market.avianua.com/?p=48>. – (дата звернення: 11.02.2016). – Назва з екрану.
6. Дадашев Б. А. Інвестиційний розвиток сільського / Б. А. Дадашев // Агроінком. – 2013. – №4 (6). – С. 43–46.
7. Гелетуша Г. Г. Современное состояние и перспективы развития биоэнергетики в Украине. Аналитическая записка БАУ №9 / Г. Г. Гелетуша, Т. А. Железная, П. П. Кучерук, Е. Н. Олейник // Биоэнергетическая ассоциация Украины. – 2013. – 25 с.
8. Вяткін П. С. Економічна ефективність переробки відходів птахівництва у біогаз / П. С. Вяткін // Режим доступу: [https://chdtu.edu.ua/files/feu/Pratsi/KEU/Viatkin/stat\\_biogas.pdf](https://chdtu.edu.ua/files/feu/Pratsi/KEU/Viatkin/stat_biogas.pdf). – (дата звернення: 04.11.2016). – Назва з екрану.

9. Primal F. Conversion of Furnace Oil Fired Boiler to Biomass (Gliricidia) Fired (External/Internal) Furnace Boiler / F. Primal // Department of Energy Technology, Royal Institute of Technology, Sweden for the partial fulfilment of the requirement for the Degree of Master of Science in Engineering. – 65 p.

10. Holewa J. Biogas as an alternative to natural gas / J. Holewa, A. Król, E. Kukulska-Zajac // Oil and Gas Institute (INiG), Cracow. – CHEMIK. – 2013. – V.67. – № 11. – P. 1073–1078.

11. Voća N. Digested residue as a fertilizer after the mesophilic process of anaerobic digestion / N. Voća, T. Krička, T. Čosić, V. Rupiće, Ž. Jukić, S. Kalambura // Lantsoilenviron. – 2005. – V.51. – № 6. – P. 262–266.

12. Панцхава Е. С. Биогаз – высокорентабельное топливо / Е. С. Панцхава, М. М. Шипилов, А. П. Пауков, Н. Д. Ковалев // Электронный журнал энергосервисной компании «Экологические ситемы». – №4. – 2008 г. – Режим доступа: [http://www.esco.co.ua/journal/2008\\_4/art107.htm](http://www.esco.co.ua/journal/2008_4/art107.htm). – (дата звернення: 14.07.2016). – Назва з екрану.

13. Schlegel M. Essential technical parameters for effective biogas production / M. Schlegel, N. Kanswohl D. Rösse, A. Sakalauskas // Agronomy Research. – 2008. – № 6 (Special issue). – P. 341–348.

14. Rongzhong Ye. pH controls over anaerobic carbon mineralization, the efficiency of methane production, and methanogenic pathway in peatlands across a nontrophic to minerotrophic gradient / Ye Rongzhong, Jin Qusheng, Bohannan Brendan, Jason K. Keller, Steven A. McAllister, Scott D. Bridgham // Soil Biology & Biochemistry. – 2012 – № 54. – P. 36–47.

15. Lyberatos G. Modelling of anaerobic digestion – a review / G. Lyberatos, I.V. Skiadas // Global Nest: the Int. J. – 1999. – V. 1, № 2. – P. 63–76.

16. Adekunle K. F. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion / K. F. Adekunle, J. A. Okolie // Advances in Bioscience and Biotechnology. – 2015. – № 1. – P. 205–212.

17. Ziemiński K. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms / K. Ziemiński, M. Frąc // *African Journal of Biotechnology*. – 2012. – V. 11. – № 2. – P. 4127–4139.
18. Joshua O. S. Fundamental Principles of Biogas Product / O. S. Joshua, G. J. Ejura, I. C. Bako, I. S. Gbaja, Y. I. Yusuf // *International Journal of Scientific Engineering and Research*. – 2014. – V. 2. – № 11. – P. 47–50.
19. Suresh B. Mathematical modelling, finite element simulation and experimental validation of biogas–digester slurry temperature / S. Baral, S. P. Pudasaini, S. N. Khanal, D. B. Gurung // *International Journal of Energy and Power Engineering*. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 128–135.
20. Manimegalai R. Isolation and identification of acetogenic and methanogenic bacteria from anoxic black sediments and their role in biogas production / R. Manimegalai, L. R. Gopinath P. Merlin Christy, D. Divya // *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*. – 2014. – V. 4. – № 3. – P. 156–164.
21. Laskria N. Comparative Study for Biogas Production from Different Wastes / N. Laskria, N. Nedjaha // *International Journal of Bio–Science and Bio–Technology*. – 2015. – V. 7. – № 4. – P. 39–46.
22. Garcia J.L. Taxonomy and ecology of methanogens / J.L. Garcia // *FEMS Microbiology Reviews*. – 1990. – № 87. – P. 297 – 308.
23. Jones W. J. Methanogens and the Diversity of Archaeobacteria / William J. Jones, David P. Nagle, Jr., William B. Whitman // *Microbiological reviews*. – 1987. – V. 51. – № 1. – P. 135 – 177.
24. Fazli P. Characteristics of Methanogens and Methanotrophs in Rice Fields: A Review / P. Fazli, H. Che Man, U. Kalsom Md Shah, A. Idris // *Mol. Biol. Biotechnol.* – 2013. – V. 21. – № 1. – P. 3–17.
25. Megonigal J. P. Anaerobic Metabolism: Linkages to Trace Gases and Aerobic Processes / J. P. Megonigal, M. E. Hines, P. T. Visscher // *Biogeochemistry*. – 2004. – P. 317–424.



26. Adekunle K. F. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion / K. F. Adekunle, J. A. Okolie // *Advances in Bioscience and Biotechnology*. – 2015. – №6. – P. 205–212.
27. Ziemiński K. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms / K. Ziemiński, M. Frąc // *African Journal of Biotechnology*. – 2012. – V.11. – №18. – P. 4127–4139.
28. Raposo F. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem* / F. Raposo, C. J. Banks, I. Siegert, S. Heaven, R. Borja // *Process Biochemistry*. – 2006. – V.41. – № 6. – P. 1444–1450.
29. Pham C. H. Factors Affecting Process Temperature and Biogas Production in Small-scale Rural Biogas Digesters in Winter in Northern Vietnam / C. H. Pham, C. C. Vu, S. G. Sommer, S. Bruun // *Asian Australas. J. Anim. Sci.* – 2014. – V. 27 – № 7. – P. 1050–1056.
30. Tanimu M. I. Effect of Carbon to Nitrogen Ratio of Food Waste on Biogas Methane Production in a Batch Mesophilic Anaerobic Digester / M. I. Tanimu, Tinia I. M. Ghazi, R. M. Harun, A. Idris // *Management and Technology*. – 2014. – V. 5. – № 2. – P. 116–119.
31. Blake Lynsay I Response of Methanogens in Arctic Sediments to Temperature and Methanogenic Substrate Availability / Blake, A. Tveit, L. Ovreas, Ian M. Head, Neil D. Gray // *Plos one*. – 2015. – V. 16. – № 10. – P. 1–18.
32. Nozhevnikova A. N. Evidence for the Existence of Psychrophilic Methanogenic Communities in Anoxic Sediments of Deep Lakes / A. N. Nozhevnikova, K. Zepp, F. Vazquez, A. J. B. Zehnder, C. Holliger // *Applied Environ Microbiology*. – 2003. – V. 69. – №.10. – P. 1832–1835.
33. Navickas K. Influence of temperature variation on biogas yield from industrial wastes and energy plants / K. Navickas, K. Venslauskas, A. Petrauskas, V. Zuperka // *Engineering for rural development*. – 2013. – P. 405–410.

34. Rashed M. B. The Effect of Temperature on the biogas Production from Olive Pomace / M. B. Rashed // University Bulletin – ISSUE. – 2014. – V. 3. – № 16 – P. 135–148.

35. Мазема Ю. В. Вплив температури на утворення біогазу з відходів целюлозно–паперового виробництва / Ю. В. Мазема, О. О Семінський // Вісник ІХФ. – 2011. – V. 7. – № 1. [Електронне видання]. – Режим доступу. – <http://ihf.kpi.ua/files/downloads/222%5B1%5D.pdf>. – (дата звернення: 14.03.2016). – Назва з екрану.

36. Sibiya Noxolo T. Effect of Temperature and pH on The Anaerobic Digestion of Grass Silage / Noxolo T Sibiya, E. Muzenda, H. B. Tesfagiorgis // Sixth International Confrence on Green Technology, Renewable Energy and Enviromental Engineering. Cape Town. South Africa. – 2014. – P. 198–201.

37. Dobre P. Main factors affecting biogas production – an overview / P. Dobre, F. Nicolae, F. Matei / Romanian Biotechnological Letters. – 2014. – V. 19. – № 3. – P. 9283–9296.

38. Kreuger E. Biogas production from hemp – evaluation of the effect of harvest time on methane yield / E. Kreuger, F. Escobar, S. E. Svensson, L. Björnsson // Biomass and bioenergy. – 2011. – V. 35. – P. 893–900.

39. Angelidaki I.I. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas / I. I Angelidaki , L. Ellegaard , B. K. Ahring // Biotechnol Bioeng. – 1999. – V. 63. – № 3. – P. 363–372.

40. Rongzhong Ye. pH controls over anaerobic carbon mineralization, the efficiency of methane production, and methanogenic pathways in peatlands across an ombrotrophic–minerotrophic gradient / Ye. Rongzhong, Jin Qusheng, Bohannan Brendan, Jason K. Keller, Steven A. McAllister, Scott D. Bridgham // Soil Biology & Biochemistry. – 2012. – № 8 – P. 36–47.

41. Yu H. Q. Acidogenesis of gelatin–rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature / H. Q. Yua, H. H. P. Fang // Water Research. – 2003. – № 37 – P. 55–66.

42. Ponsa S. Optimization of the hydrolytic–acidogenic anaerobic digestion stage (55 °C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content / S. Ponsa, I. Ferrer, F. Varzquez, X. Font // *Water research*. – 2008. – № 42 – P. 3972–3980.

43. Kheiredine B. Effect of Starting pH on the Produced Methane from Dairy Wastewater in Thermophilic Phase / B. Kheiredine, K. Derbal, M. Bencheikh–Lehocine // *Chemical engineering transactions*. – 2014. – V. 38. – P. 511–516.

44. Toma L. Animal manure as substrate for biogas production / L. Toma, G. Voicu, M. Ferdes, M. Dinca // *Engineering for rural development*. – 2016. – P. 629–634.

45. Akutsua Y. Effects of temperature and substrate concentration on biological hydrogen production from starch. / Y. Akutsu, Yu–You Li, H. Haradaa, H. – Q. Yu // *international journal of hydrogen energy*. – 2009. – № 34 – P. 2558 – 2566.

46. Liua L. Optimization and evaluation of an air–recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure / L. Liua, C. Pang, S. Wub, R. Dong // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2015. – № 94. – P. 350–357.

47. Jayaraj S. Study on the effect of pH on biogas production from food waste by anaerobic digestion / S. Jayaraj, B. Deepanraj, V. Sivasubramanian // *9th Annual Green Energy Conference in Tianjin China*. – 2014. – P. 799–805.

48. Ezekoye V. A. Effect of Retention Time on Biogas Production from Poultry Droppings and Cassava Peels / V. A. Ezekoye, B. A. Ezekoye, P. O. Offor // *Nig J. Biotech*. – 2011. – V. 11. – P. 53–59.

49. Recebli Z. Biogas production from animal manure / Z. Recebli, S. Selimli, M. Ozkaymak, O. Gonc // *Journal of Engineering Science and Technology*. – 2015. – V. 10. – № 6. – P. 722–729.

50. Kosobucki P. The Influence of Temperature on the Process of Dynamic Methane Fermentation of Sewage Sludge / P. Kosobucki, B. Buszewsk, Ł. Górski // Polish J. of Environ. Stud. – 2008. – V. 17. – № 3. – P. 369–375.

51. Chelliapan S. Effect of hydraulic retention time on up–flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic tylosin / S. Chelliapan, T. Wilby, P. J. Sallis // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2011. – V. 28. – № 1. – P. 51–61.

52. Wellinger A. Process design of agricultural digesters / A. Wellinger // Ettenhausen. – 1999. – 28 p.

53. Kon Kim J. Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste / J. Kon Kim, B. Rock Oh, Y. Nam Chun, S. Wouk Kim // Journal of bioscience and bioengineering. – 2006. – V. 102. – № 4. – P. 328–332.

54. Dlabaja T. Optimization of anaerobic fermentation of kitchen waste / T. Dlabaja, J. Malat'ák // Res. Agr. Eng. – 2013. – V. 59. – № 1. – P. 1–8.

55. Zashkova L. Heat transfer processes in a biogas–reactor / L. Zashkova, N. Penkova, R. Karamfilowa // Task quarterly. – 2006. – V. 9. – № 4. – P. 427–438.

56. Шаяхметов Р. Г. Влияние конструкций циркуляционных устройств на интенсификацию работы метантенков / Р. Г. Шаяхметов // Молодой ученый. – 2010. – №12. – Т.1. – С. 43–45.

57. Manea E. Simulation of mechanical mixing in anaerobic digesters / E. Manea, D. Robescu // U.P.B. Sci. Bull. – 2012. – V. 74. – № 2. – P. 235–242.

58. Суслов Д. Ю. Перемешивание биомассы в биореакторе получения биогаза / Д. Ю. Суслов // Эпоха науки. 2015. – V. 1. – № 4. – P. 444–447.

59. Караева Ю. В. Гидравлическое перемешивание плавающей корки и осадка в метантенке / Ю. В. Караева // Сб. ст. по материалам XXXVIII междунар. науч. –практ. конф. – 2014. – V. 1. – № 9. – С. 33–37.

60. Goswami S. Optimization of Methane Production from Solid Organic Waste / S. Goswami. – 2015. – 13 p.
61. Найман С. М. Возможность применения биогазовых технологий для переработки органических отходов в татарстане. Биоконверсионные процессы / С. М. Найман, Ю. А. Тунакова, М. О. Найман // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 14. – № 16. – С. 157–161.
62. Нестеренко Е. В. Применение биогазовых технологий при утилизации органических отходов / Е. В. Нестеренко // Науковий вісник будівництва. 2009. – №.52. [Електронне видання]. – Режим доступу. – [http://www.nbu.gov.ua/old\\_jrn/natural/Nvb/2009\\_52/nesterenko.pdf](http://www.nbu.gov.ua/old_jrn/natural/Nvb/2009_52/nesterenko.pdf). – (дата звернення: 12.07.2016). – Назва з екрану.
63. Ghasimi S. M. D. The Effect of C:N:P ratio, volatile fatty acids and Na<sup>+</sup> levels on the performance of an anaerobic treatment of fresh leachate from municipal solid waste transfer station / S. M. D. Ghasimi, A. Idris, T. G. Chuah, B. T. Tey // African Journal of Biotechnology. – 2009. – V. 8. – № 18. – P. 4572–4581.
64. Effects of increasing levels of stearidonic acid on methane production in a rumen in vitro system / P. Amaro, M. R. G. Maia, R. J. Dewhurst, A. J. M. Fonseca, A. R. J. Cabrita // Animal Feed Science and Technology. – 2012. – V. 1. – № 173. – P. 252–260.
65. Franke–Whittle I. H. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities / I. H. Franke–Whittle, A. Walter, C. Ebner, H. Insam // Waste Management. – 2014. – V. 1. – № 34. – P. 2080–2089.
66. Seadi T. Al Biogas handbook / T. Al Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Kettner, Te Finsterwalder, S. Volk, R. Janssen // Published by University of Southern Denmark Esbjerg. – 2008. – 126 p.
67. Subramani T. Mathematical Model for Commercial Production of Biogas from Sewage Water and Kitchen Waste / T. Subramani, M. Nallathambi //

International Journal of Modern Engineering Research. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 1588–1595.

68. Jalc D. Effect of unsaturated C18 fatty acids (oleic, linoleic and  $\alpha$ -linolenic acid) on ruminal fermentation and production of fatty acid isomers in an artificial rumen / D. Jalc, M. Certik, K. Kundrikova, P. Namestkova // *Veterinarni Medicina*. – 2007. – V. 3. – № 52. – P. 87–94.

69. Liotta F. Methane and VFA production in anaerobic digestion of rice straw under dry, semi-dry and wet conditions during start-up phase / F. Liotta, G. Esposito, M. Fabbricino, E. D. van Hullebusch, P. N. L. Lens, F. Pirozzi, L. Pontoni // *Environmental Technology*. – 2016. – V. 37. – № 5. – P. 505–512.

70. Okonkwoa U. C. Comparative study of the optimal ratio of biogas production from various organic wastes and weeds for digester/restarted digester / U. C. Okonkwoa, E. Onokpite, A. O. Onokwai // *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. – 2016. – 7 p.

71. Carillo P. Bacterial and Archaeal Communities Influence on Methane Production / P. Carillo, C. Carotenuto, F. Di Cristofaro, C. Lubritto, M. Minale, A. Mirto, B. Morrone, S. Papa, P. Woodrow // *Chemical engineering transactions*. – 2014. – V. 37. – P. 859–864.

72. Merlin C. Microbial dynamics during anaerobic digestion of cow dung / C. Merlin, P. Gopinath, L. R. Divya // *International Journal of Plant, Animal and Environmental*. – 2014. – V. 4. – № 4. – P. 86–94.

73. Guarino G. Does the C/N ratio really affect the Bio-methane Yield, A three years investigation of Buffalo Manure Digestion / G. Guarino, C. Carotenuto, F. di Cristofaro, S. Papa, B. Morrone, M. Minale // *Chemical engineering transactions*. – 2016. – V. 49. – P. 463–468.

74. Wang X. Effects of Temperature and Carbon–Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co–Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition / X. Wang, X. Lu, F. Li, G. Yang // *Open Access*. – 2014. – V. 9. – № 5. – P. 1–7.

75. Robertson G. P. Nitrogen transformations / G. P. Robertson, P. M. Groffman // Soil microbiology, ecology and biochemistry. Fourth edition. Academic Press, Burlington, Massachusetts, USA. – 2015. – P. 421–446.

76. Ghasimi S. M. D. The Effect of C:N:P ratio, volatile fatty acids and Na<sup>+</sup> levels on the performance of an anaerobic treatment of fresh leachate from municipal solid waste transfer station / S. M. D. Ghasimi, A. Idris, T. G. Chuah, B. T. Tey // African Journal of Biotechnology. – 2009. – V. 8. – № 18. – P. 4572–4581.

77. Baseline Performance Monitoring of Commercial Dairy Anaerobic Digester / C. Frear, W. Liao, T. Ewing, S. Chen // CSANR Research Repor. – 2010. – 14 p.

78. Petersson A. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean / A. Petersson, M.H. Thomsen, H. Hauggaard-Nielsen, A. Thomsen // Biomass and Bioenergy. – 2007. – № 31. – P. 812–819.

79. Капустин В. П. Переработка отходов животноводства и птицеводства / В. П. Капустин, А. В. Уйменов // Вопросы современной науки и практики. – 2007. – V. 2. – № 4. – С. 23–26.

80. Aremu M. O. Enhanced biogas production from poultry droppings using corn-cob and waste paper as co-substrate / M. O. Aremu, S. E. Agarry // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2013. – V. 5. – № 2. – P. 247–253.

81. Keano N. The effect of natural water with cow dung and agricultural waste ratio on biogas production from anaerobic co-digestion / N. Keanoi, K. Hussaro, S. Teekasap // American Journal of Environmental Science. 2013. – № 9. – P. 529–536.

82. Голуб Н. Б. Вплив концентрації ацетату на процес утворення біогазу // Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Матеріали XV міжнародної науково-

практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті». – м. Київ, 2014. – С. 358–360.

83. Yeqing Li. Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions / Li Yeqing, Z. Ruihong, Ch. Chang, L. Guangqing, He Yanfeng, L. Xiaoying // *Bioresource Technology*. – 2013. – № 149. – P.406–412.

84. Komulainen M. Reed energy – Possibilities of using the Common Reed for energy generation in Southern Finland / M. Komulainen, P. Simi, E. Hagelberg, I. Ikonen, S. Lyytinen // *Reports from Turku University of Applied Sciences* 67. – 2008. – 81 p.

85. Rodríguez P. Methane fermentation of the poultry manure as an alternative and environmentally friendly technology of its management / P. C. Rodríguez, W. Czekala, A. Lewicki, J. dach, K. Pilarski, R. Mazur // *Archives of Waste Management and Environmental Protection*. – 2014. – V.16. – № 1. – P. 21–26.

86. Zhang T. Improved Biogas Production from Chicken Manure Anaerobic Digestion Using Cereal Residues as Co-substrates / T. Zhang, Y. Yang, L. Liu, Y. Han, G. Ren, G. Yang. – 2014. – V. 28. – № 4. – P. 2490–2495.

87. Sebola M. R. Methane Production from Anaerobic Codigestio of Cow Dung, Chicken Manure, Pig Manure and Sewage Waste / M. R. Sebola, H. B. Tesfagiorgis, E. Muzenda // *Proceedings of the World Congress on Engineering*. – 2015. V. 1. [Електронне видання]. – 7 p. – Режим доступу. – [http://www.iaeng.org/publication/WCE2015/WCE2015\\_pp592-598.pdf](http://www.iaeng.org/publication/WCE2015/WCE2015_pp592-598.pdf).

88. Ismail N. Anaerobic digestion of cow dung for biogas production / N. Ismail, Baba Shehu Umar Ibn Abubakar // *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2012. – V. 7. – № 28. – P. 169–172.

89. Fujita M. Effect of corn stover addition on the anaerobic digestion of swine manure / M.Fujita, J.M. Scharer // *Agricultural Wastes*. – 1980. – V. 2. – № 3. – P. 177–184.



90. Голуб Н. Б. Совместное метановое сбраживание помета домашних птиц и отходов аграрно-промышленных комплексов / Н. Б. Голуб, А. А. Козловец // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – Вып. 163. – № 23. – С. 67–72.

91. Kaparaju P. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch-scale and farm-scale evaluation / P. Kaparaju, S. Luostarinen // Water Science and Technology. – 2002. – V. 46. – № 10. – P. 275–280.

92. Pons A. S. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates / A. S. Pons, T. Gea // Biosystems engineering. – 2010. – V. 108. – № 4. – P. 352–352.

93. Esposito G. BMP tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of Complex organic substrates / G. Esposito, L. Frunzo, F. Liotta, A. Panico, F. Pirozzi // Open J Environ Eng. – 2012. – V. 5. – P. 1–8.

94. Lehtom Aki A. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: effect of crop to manure ratio / Aki A. Lehtom, S. Huttunen // Resources, Conservation and recycling. – 2007. – V. 51. – № 3. – P. 591–609.

95. Hills D. J. Biogas from a high solids combination of dairy manure and barley straw / D. J. Hills // Transactions of the ASAE. – 1980. – V. 23. – № 6. – P. 1500–1504.

96. Weiland P. Production of biogas from forage beets / P. Weiland, E. Hassan // Proceedings of 9th world congress on anaerobic digestion. – 2001.

97. Callaghan F.J. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure / F.J. Callaghan, D.A.J. Wase. // Biomass and Bioenergy. – 2002. – V. 22. – № 1. – P. 71–77.

98. Aragaw T. Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums / T. Aragaw, M. Andargie // Int J Phys Sci. – 2013. – V. 8. – P. 443–450.

99. Yen H. W. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane / H. W. Yen, D. E Brune // *Bioresource Technology*. – 2007. – V. 98. – № 1. – P. 130–134.
100. Zhang Y. Co-digestion of source segregated domestic food waste to improve process stability / Y. Zhang, C. J. Banks, S. Heaven // *Bioresour. Technol.* – 2012. – V. 114. – P. 168–178.
101. Labatut R. A. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates / R. A. Labatut, L. T. Angenent // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – № 2. – P. 2255–2264.
102. Ramaraj R. Effect of temperature on the performance of biogas production from Duckweed / R. Ramaraj, Y. Unpaprom // *Chemistry Research Journal*. – 2016. – V. 1. – № 1. – P. 58–66.
103. Sims J. T. A review of poultry manure management: Directions for the Future Agriculture and Agri-Food Canada Poultry Section / J. T. Sims, D. D. Badger // August 17. – 1990. – 63 p.
104. Francese A. P. Feeding approaches for biogas production from animal wastes and industrial effluents / G. Aboagye-Mathiesen, T. Olesen, P. R. Cordoba, F. Sineriz // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2000. – V. 16. – № 2. – P. 147–150.
105. Финкельштейн М. Остаточные углеводороды: источник добычи биогенного метана / М. Финкельштейн, Р. Де Брюн, Дж. Вебер, Дж. Дадсон // *Нефтегазовые технологии*. – 2005. – №12. – С. 33–38.
106. Pechan Z. Anaerobic digestion of poultry manure at high ammonium nitrogen concentrations / Z. Pechan, O. Knappovfi // *Biological Wastes*. – 1987. – № 20. – P. 117–131.
107. Салюк А. І. Виробництво біогазу з курячого посліду та його оптимізація / А. І. Салюк, С. О. Жадан Є. Б. Шаповалов // *Журнал «Харчова промисловість»*. – 2012. – №13. – С. 35–46.
108. Кравчук В. І. Використання біомаси на енергетичні потреби в сільському господарстві. Біогазові технології / В. І. Кравчук, В. С. Таргоня, В. П. Клименко, М. М. Луценко, Т. Л. Бабинець. – Дослідницьке, 2009. – 71 с.

109. Eze J. I. Anaerobic production of biogas from maize wastes / J. I. Eze, O. Ojike // *International Journal of the Physical Sciences*. – 2012. – V. 7. – № 6. – P. 982–987.
110. Corno L. New energy crop giant cane (*Arundo donax* L.) can substitute traditional energy crops increasing biogas yield and reducing costs / L. Cornoa, R. Pilub, F. Tambonea, B. Scagliaa, F. Adania // *Bioresource Technology*. – 2015. – V. 191. – P. 197–204.
111. Kreuger E. Biogas production from hemp – evaluation of the effect of harvest time on methane yield / E. Kreuger, F. Escobar, S.–E. Svensson, L. Björnsson // *Biomass and bioenergy*. – 2011. – V. 35. – P. 893–900.
112. Popescu C. Evaluation of biogas potential of some organic substrates from agriculture and food industry and co–digestion in large scale biogas plant / C. Popescu, S. Jurcoane // *Romanian Biotechnological Letter*. – 2015. – V. 20. – № 4. – P. 10648–10655.
113. ГОСТ 26712–94. Органические удобрения. Общие требования к методике анализа // Государственные стандарты СССР // Москва. – 1986. – 3 с.
114. ГОСТ 26713–85. Органические удобрения. Методика определения влаги и сухого остатка // Государственные стандарты СССР // Москва. – 1986. – 3 с.
115. ГОСТ 26714–85. Органические удобрения. Методика определения золы // Государственные стандарты СССР // Москва. – 1986. – 2 с.
116. Семененк И. В. Оборудование и процессы метанового сбраживания органических отходов: монография / И. В. Семененко, Г. Зинченко // Нац. техн. ун–т "Харьковский политехнический институт". – Харьков : НТУ "ХПИ", 2012. – 271 с.
117. Патент України на корисну модель UA 98656 U, C02F 11/04. Лабораторна біогазова установка / Голуб Н. Б., Козловець О. А., заяв. 14.07.2014, опуб. 12.05.2015, бюл. № 9.

118. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии. Часть 1 / Э. Лейбниц, Х. Г. Штрuppe. – М.: Мир, 1988. – 480 с.
119. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии. Часть 2 / Э. Лейбниц, Х. Г. Штрuppe. – М.: Мир, 1988. – 480 с.
120. Ионмер лабораторный и 160ми / Руководство по эксплуатации // Общество с ограниченной ответственностью «Измерительная техника». – 2007. – 69 с.
121. Shimadzu High-Performance Liquid Chromatograph / Shimadzu corporation. – 2010. – 40 p.
122. КНД 211.1.4.021–95 «Визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах». – 5 с.
123. МВВ № 081/12–0106–03 «Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амонійіонів фотоколориметричним методом з реактивом Неслера (0,1–50 мг/дм<sup>3</sup>)». – 6 с.
124. Jetten M. Anammox organisms: enrichment, cultivation and environmental analysis / M. Jetten, M. Schmid, K. van de Pas-Schoonen[et al.] // *Methods in enzymology*. – 2005. – V. 397. – P. 34–57.
125. Graaf A. A. Van de Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor / A. A. Van de Graaf, P. De Bruijn, L. A. Robertson[et al.] // *Microbiology*. – 1996. – Vol. 142. – P. 2187–2196.
126. Shved O. M. Bioindication and biotesting methods application for water quality assessment / O. M. Shved // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2013. – № 761. – P. 108–113.
127. Strous M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms / M. Strous, J. J. Heijnen, J. G. Kuenen, M. S. M. Jetten // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 1998. – V. 50. – № 5. – P. 589–596.

128. Коробов В. И. Химические расчеты в среде Mathcad / В. И. Коробов, В. Ф. Очков // Из-во Днепропетровский национального университета, 2012. – 216 с.
129. Очков В. Ф. Теплотехнические этюды с Excel, Mathcad и Интернет / В. Ф. Очков // БХВ-Петербург. – 2014. – 336 с.
130. Zhu H. Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge / H. Zhu, M. Béland // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – V. 31. – № 14. – P. 1980–1988.
131. Голуб Н. Б. Математичне моделювання продукування метану в процесі ферментації / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // *Наукові вісті НТУУ «КПІ» : науково-технічний журнал*. – 2014. – № 3(95). – С. 21–25.
132. Lalak J. Development of optimum substrate compositions in the methane fermentation process / J. Lalak, A. Kasprzycka, E. M. Paprota, J. Tys, A. Murat // *Institute of Agrophysics*. – 2015. – V. 29. – № 3. – P. 313–321.
133. Kuusik A. Predicting Preferable Substrate Blends for the Production of Biogas / A. Kuusik, A. Kuusik, E. Loigu, O. Sokk // *Recent Advances in Environmental Science*. – 2013. – V. 7. – № 1. – P. 192–197.
134. Nielfa A. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge / A. Nielfa, R. Cano, M. Fdz-Polanco // *Biotechnology Reports*. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 14 – 21.
135. Gonzalo G. Bacterial enzymes involved in lignin degradation / G. Gonzaloa, D. I. Colpa, M. H. M. Habib, M. W. Fraaije // *Journal of Biotechnology*. – 2016. – V. 236. – № 4. – P. 110–119.
136. Голуб Н. Б. Совместное метановое сбраживание помета домашних птиц и отходов аграрно-промышленных комплексов / Н. Б. Голуб, А. А. Козловець // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2014. – Вып. 163. – №. 23. – С. 67–72.

137. Голуб Н. Б. Анаеробна коферментація пташиного пташиного посліду з целюлозовмісними відходами / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Відновлювальна енергетика. – 2016. – V. 43. – № 3. – P. 83–93.

138. Козловець О. А. Перспективи використання біомаси різного походження для отримання біогазу / О. А. Козловець, Н. Б. Голуб, М. В. Шинкарчук // Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія ххі століття» присвяченої 135-й річниці від дня народження Олександра Флемінга. – 2016. – V. 10. – № 1. – P. 146–147.

139. Голуб Н. Б. Шляхи підвищення вмісту метану в біогазі при анаеробній переробі пташиного посліду / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець, М. В. Шинкарчук // Відновлювальна енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті. – 2016. – V. 1. – № 3. – P. 526–530.

140. Скляр О. Г. Аналіз методів визначення часу перебування та навантаження на метантенк / О. Г. Скляр, Р. В. Скляр // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – 2014. – Вип. 148. – С. 405–412. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vkhdtusg\\_2014\\_148\\_66](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vkhdtusg_2014_148_66).

141. Li, X. Development of Bioelectrochemical Systems to Promote Sustainable Agriculture / X. Li, I. Abu-Reesh, Z. He // Agriculture. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 367–388.

142. Kozlovets O. Technology of anaerobic-aerobic treatment wastewaters from nitrogen compounds after biogas production / O. Kozlovets, D. Voyevoda, N. Golub // Agroinkom. – 2015. – V. 6. – № 4. – P. 43–46.

143. Zhu, G. Anammox bacterial abundance, biodiversity and activity in a constructed wetland / G. Zhu, S. Wang, X. Feng // Environmental science & technology. – 2011. – V. 45. – № 23. – P. 9951–9958.

144. Straus, M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms /

M. Strous, J. J. Heijnen, J. G. Kuenen, M. S. M. Jetten // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 1998. – V. 50. – № 5. – P. 589–596.

145. Shved. O. Anammox enrichment and constructed wetland inoculation for improvement of wastewater treatment performance / O. Shved, S. Dehestaniathar, V. Novikov // *J Adv Environ Health Res*. – 2014. – V. 2. – № 3. – P. 189–195.

146. Eusebi, A. L. Nitrogen removal from temperate anaerobic-aerobic two-stage biological systems: impact of reactor type and wastewater strength / A. L. Eusebi, N. Martin-Garcia, E. J. McAdam, B. Jefferson, J. N. Lester, E. Cartmell // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2013. – V. 88. – № 11. – P. 2107–2114.

147. Кузнецов, А. Е. Прикладная экобиотехнология [Электронный ресурс]: учебное пособие: в 2 т. Т. 1 / А. Е. Кузнецов [и др.]. – 2-е изд. (эл.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 629 с.

148. Голуб Н. Б. Комплексна технологія очищення стічних вод птахофабрик та фільтрату після їх анаеробного зброджування / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець, Шинкарчук М. В. Потапова М. В. // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. – 2016. – № 27. – С.70–77. (дата звернення: 09.05.2017). – Назва з екрану.

149. Golub N. Technology of anaerobic-aerobic purification of wastewater from nitrogen compounds after obtaining biogas / N. Golub, O. Kozlovets // *Eastern-European journal of enterprise technologies*. – 2016. – V. 10. – № 3. – P. 35–40.

150. Enzymatic activity of some industrially-applied cellulolytic enzyme preparations / K. Dąbkowska, M. Mech, K. Kopec, M. Pilarek // *ECOL. CHEM ENG S*. – 2017. – V. 1. – № 24. – P. 9–18.

151. Chen S. Biological pretreatment of lignocellulosics: potential, progress and challenges / S. Chen, X. Zhang, D. Singh, H. Yu, X. Yang // *Summary biofuels*. – 2010. – V. 1. – № 1. – P. 177–199.

152. Zheng Y. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production / Y. Zheng, Z. Pan, R. Zhang // Int. J. Biolog. Engineer. – 2009. – V.2. – № 3. – P. 51–58.

153. Horikawa M. S. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification / Horikawa, F. Rossi, M. L. Gimenes, C. M. M. Costa, M. G. C. da Silva // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2004. – V. 21. – № 3. – P. 415–422.

154. Pathak J. Determination of inoculum dose for methane production from food industry effluent / J. Pathak, R.K. Srivastava // Jr. of Industrial Pollution Control. – 2007. – V. 1. – № 23. – P. 49–54.



Додаток А  
Акт впровадження результатів роботи в проектну документацію

№6 19.04.2017р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Про Інжиніринг Груп»

Байдур І.В.

2017р.

**АКТ**

впровадження технології

анаеробної переробки пташиного посліду з отриманням біогазу та очищенням стічних вод для повторного використання в проектну документацію (стадія II)  
ТОВ «Про Інжиніринг Груп»

В процесі розробки розділу «Технологія виробництва» проектної документації «Анаеробна переробка пташиного посліду з отриманням біогазу та очищенням стічних вод для повторного використання» ТОВ «Про Інжиніринг Груп» були використанні технологічні рішення дисертаційного дослідження Козловця Олександра Анатолійовича.

Запропонована технологія передбачає переробку пташиного посліду шляхом метанового зброджування в мезофільному режимі з отриманням біогазу та біодобрива. Для збільшення виходу біогазу прийнято технологічне рішення, яке полягає у косубстратному зброджуванні посліду з очеретом у двостадійній ферментації.

Першою технологічною стадією переробки сировини є її підготовка до зброджування шляхом подрібнення та гомогенізації. Після подрібнення розмір часток досягає 5 – 10 мм.

Після гомогенізації сировина подається шнековими насосами до реактора першої стадії зброджування – гідролізера. Стадія гідролізу прийнята в технологічному рішенні для покращення основного процесу утворення біогазу. Співвідношення компонентів субстрату послід/очерет – 3:2 за сухою органічною речовиною (СОР). Температура процесу гідролізу сировини –  $32 \pm 2^\circ\text{C}$ , раціональне значення рН 5,2 - 5,5.

Друга стадія технологічного процесу – метанове зброджування відбувається у метантенку при температурі  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  та рН = 6,8 - 7,4. Значення рН підтримується шляхом часткового періодичного відведення зброженої фракції та періодичного додавання нового субстрату.

Отриманий енергоносій (біогаз) надходить в тимчасовий газгольдер звідки подається на очищення, зберігання та когенерацію. Теплоносій у виді гарячої води, отриманий за рахунок підігріву одержаним біогазом, направляється на підтримання температури в реакторах I-ої та II-ої стадії зброджування та/або частково на обігрів виробничих приміщень птахофабрики. Електроенергія використовується у власних потребах. Вихід біогазу за розрахунком прийнятий  $105,2 \text{ м}^3/\text{т СОР}$ , концентрація метану ( $\text{CH}_4$ ) не менше 70%.

Перевагами розробленої технології анаеробної переробки пташиного посліду є:

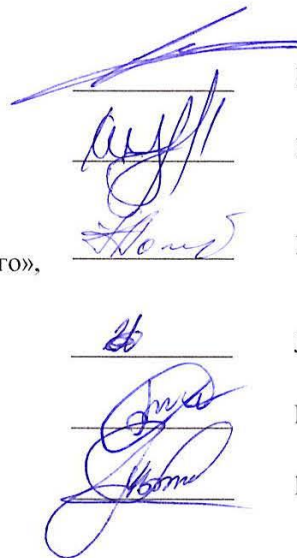
- підвищений вміст метану (70%), що на 21% вище ніж за зброджування чистого посліду;
- технологія дає можливість заміни кукурудзи, яка використовується в існуючих технологіях на очерет, що дає змогу збільшити вміст посліду у субстраті;
- використання коферментації дозволяє оптимізувати співвідношення С:N, що покращує процес метанового зброджування без додавання ферментних препаратів, які використовуються в подібних технологіях;
- побічним продуктом є біодобриво, що використовується у власних потребах.

Окрім технології переробки пташиного посліду в проекті будівництва використано дані для розробки технології очищення фільтрату від сполук нітрогену після виділення біодобрива. Технологічним рішенням є розділення фільтрату на два потоки в співвідношенні аеробний:анаеробний – 2:1. Перший (аеробний) потік направляється до аеротенку, де проходить процес нітрифікації, другий потік направляється на анаеробну стадію, куди також надходить після відстоювання потік з нітрифікації. При поєднанні процесів у денітрифікаторі відбувається виділення азоту.

Розроблена технологія очищення фільтрату дозволяє:

- знизити концентрацію іонів амонію на 75 % при поділі стічної води для проведення процесів нітрифікації та денітрифікації (1,5–2):1;
- повторне використання очищеного фільтрату в технологічному процесів.

Головний інженер проекту  
ТОВ «Про Інжиніринг Груп»  
Головний технолог ТОВ «Про Інжиніринг  
Груп»  
Професор кафедри екобіотехнології та  
біоенергетики НТУУ «Київський  
політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,  
професор, д.т.н.  
Асистент кафедри екобіотехнології та  
біоенергетики «КПІ ім. І. Сікорського»  
Аспірант кафедри екобіотехнології та  
біоенергетики «КПІ ім. І.Сікорського»  
Аспірант кафедри екобіотехнології та  
біоенергетики «КПІ ім. І. Сікорського»



Казмирський Р.Ю.

Козловець О.А.

Голуб Н.Б.

Левтун І.І.

Шинкарчук М.В.

Потапова М.В.

Додаток Б  
Акт впровадження результатів роботи в навчальний процес

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Перший проректор

КП ім. Ігоря Сікорського»

академік НАН України, проф.

Ю.І. Якименко

2017 р.

**АКТ**

Впровадження результатів дисертаційного дослідження пошукача кафедри екобіотехнології та біоенергетики Козловця Олександра Анатолійовича на тему «Біотехнологія одержання біогазу при коферментації посліду птахів».

Комісія у складі:

Голова – завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики  
НТУУ «КПІ», д.х.н. проф. Кузьмінський Є.В.

Члени комісії – проф., д.т.н., проф. Саблій Л.А.;  
доц. к.т.н. Щурська К.О.

цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження Козловця О.А. на тему: «Біотехнологія одержання біогазу при коферментації посліду птахів» використані співробітниками кафедри екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології та біотехніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І.Сікорського» при підготовці та викладанні курсів лекцій «Переробка біомаси та відходів», «Біоенергетика», при розробці лабораторних та практичних занять для підготовки студентів за спеціальністю «Екологічна біотехнологія та біоенергетика».

В навчальний процес було впроваджено:

- 1) вплив складу целюлозовмісної сировини на процес ферментації посліду з одержанням метану;
- 2) методи підвищення продукування метану у ферментативних процесах;
- 3) параметри технологічного процесу одержання біогазу при коферментації посліду з целюлозовмісними відходами;
- 4) технологію очищення стічної води від сполук нітрогену після процесу метаногенезу;
- 5) особливості процесу коферментації сировини.

Впровадження отриманих за дисертаційною роботою Козловця О.А. результатів дослідження в початковий процес підвищує якість підготовки студентів за галуззю знань «Хімічна та біоінженерія» спеціальності «Екологічна біотехнологія та біоенергетика», так як відображає стан та перспективи розвитку наукових досліджень в галузі біоенергетики в Україні та світі.

**Голова комісії**

д.х.н., проф.  
(науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)

Кузьмінський С.В.  
(прізвище та ініціали)

**Члени комісії**

д.т.н., проф.  
(науковий ступінь, вчене звання)  
К.Т.Н.  
(науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)  
(підпис)

Саблій Л.А.  
(прізвище та ініціали)  
Щурська К.О.  
(прізвище та ініціали)

« 4 » квітня 2017 р.

Додаток В  
Результати розрахунку математичного алгоритму продукуванню метану з  
ацетату

### Алгорит розрахунку продукуванню метану з ацетату

константа швидкості реакції при температурі 310 К

$$k := 0.25$$

$$t_k := 4$$

час реакції, с

$$\Delta t := 1$$

величина кроку інтегрування

$$n := \frac{t_k}{\Delta t}$$

$$i := 1..n$$

число кроків інтегрування

концентрація речовин в початковий момент часу

$$t_0 := 0$$

$$Ca_0 := 4.16 \cdot 10^{-2}$$

$$Cb_0 := 0.05 \cdot 10^{-2}$$

$$Cc_0 := 0$$

**Ліві частини системи диференціальних рівнянь відповідно до складеного сатематичного виразу РІВ:**

$$fCa(Ca) := -k \cdot Ca$$

$$fCb(Ca) := k \cdot Ca$$

$$fCc(Ca) := k \cdot Ca$$

**Розраховуємо математичний алгоритм відповідно до метода Ейлера**

$$\begin{pmatrix} t_i \\ Ca_i \\ Cb_i \\ Cc_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{i-1} + \Delta t \\ Ca_{i-1} + fCa(Ca_{i-1}) \cdot \Delta t \\ Cb_{i-1} + fCb(Ca_{i-1}) \cdot \Delta t \\ Cc_{i-1} + fCc(Ca_{i-1}) \cdot \Delta t \end{pmatrix}$$

$$i := 0..n$$

$$t_i =$$

	0
0	0
1	1
2	2
3	3
4	4



$C_{a_i} =$ 

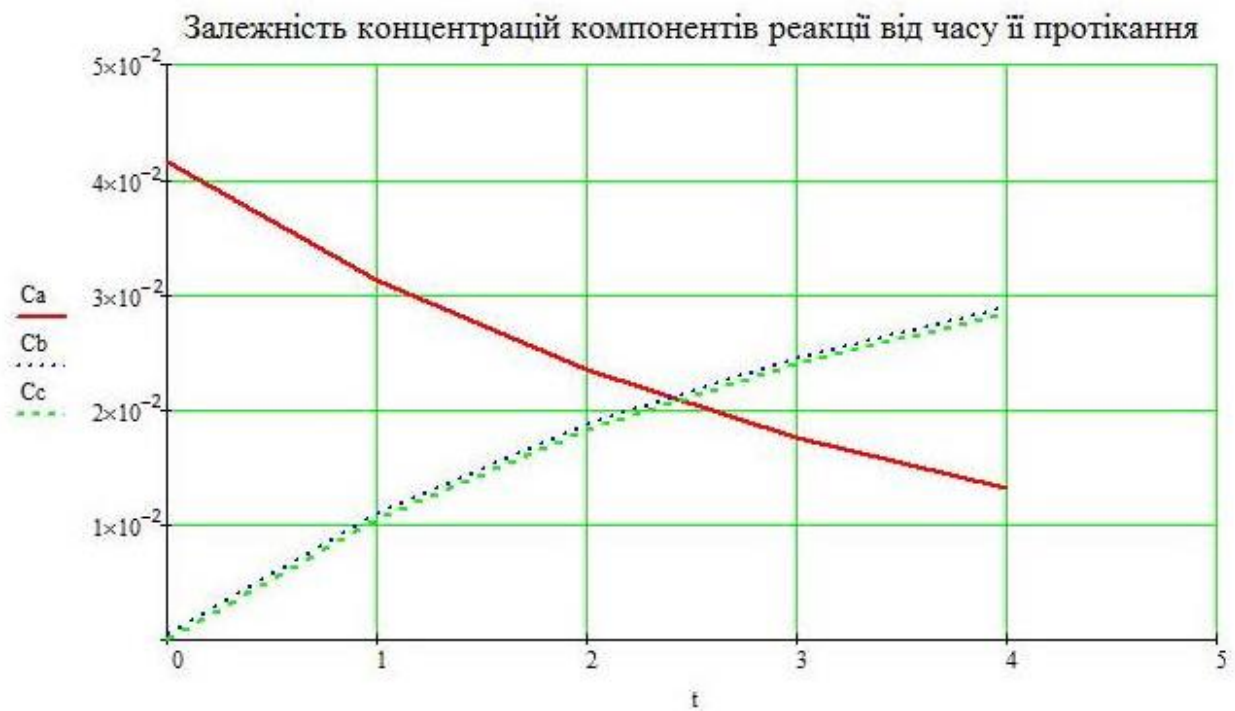
	0
0	$4.16 \cdot 10^{-2}$
1	$3.12 \cdot 10^{-2}$
2	$2.34 \cdot 10^{-2}$
3	$1.755 \cdot 10^{-2}$
4	$1.316 \cdot 10^{-2}$

 $C_{b_i} =$ 

	0
0	$5 \cdot 10^{-4}$
1	$1.09 \cdot 10^{-2}$
2	$1.87 \cdot 10^{-2}$
3	$2.455 \cdot 10^{-2}$
4	$2.894 \cdot 10^{-2}$

 $C_{c_i} =$ 

	0
0	0
1	$1.04 \cdot 10^{-2}$
2	$1.82 \cdot 10^{-2}$
3	$2.405 \cdot 10^{-2}$
4	$2.844 \cdot 10^{-2}$

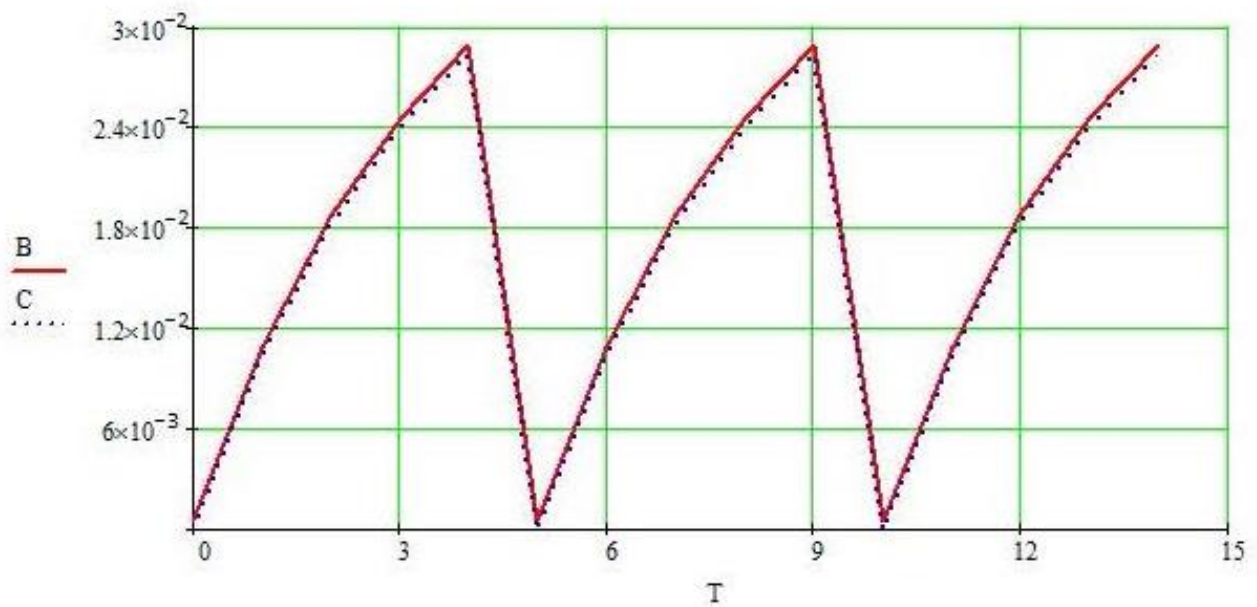
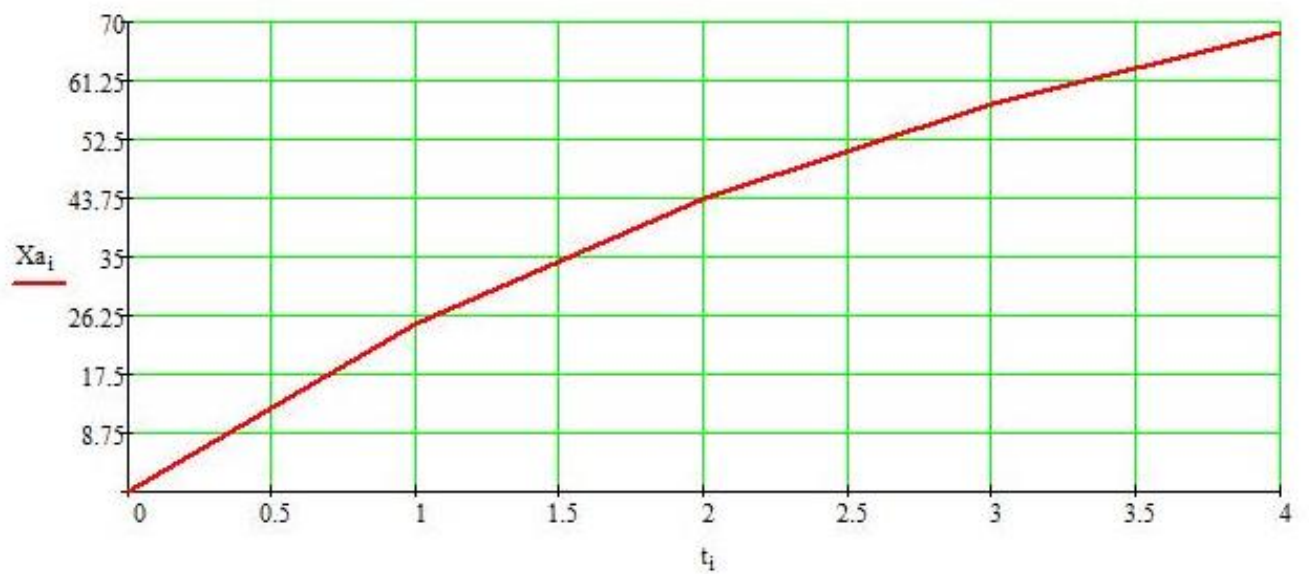


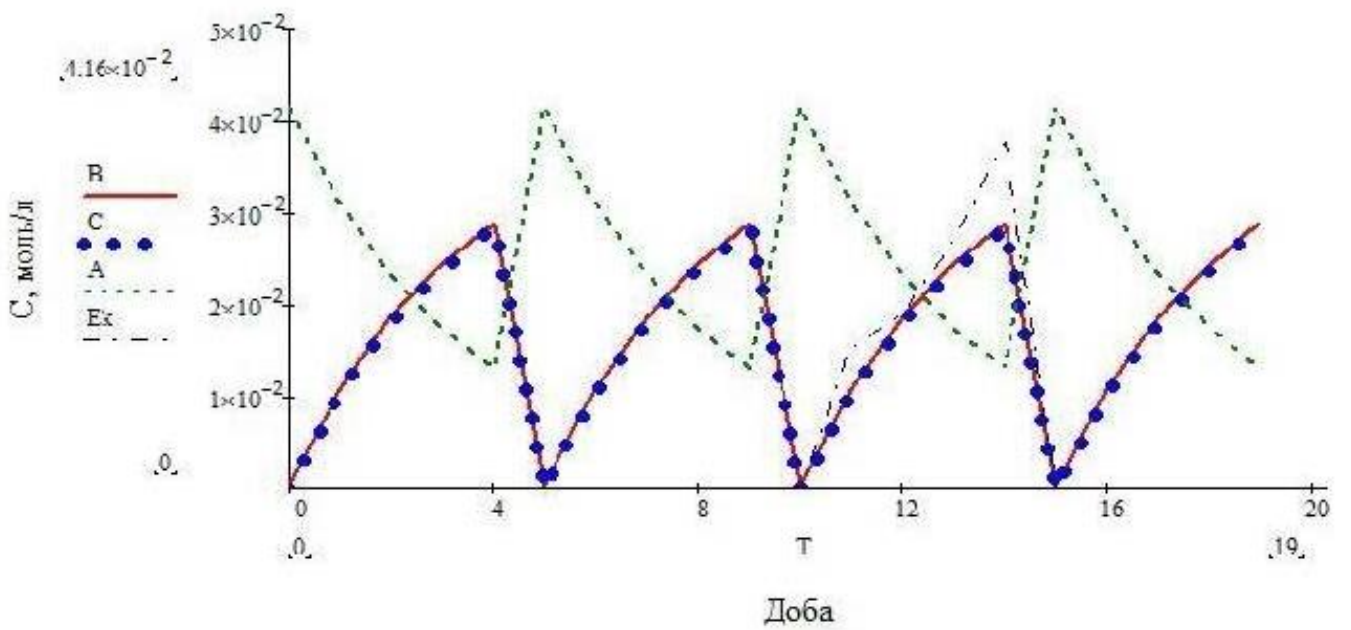
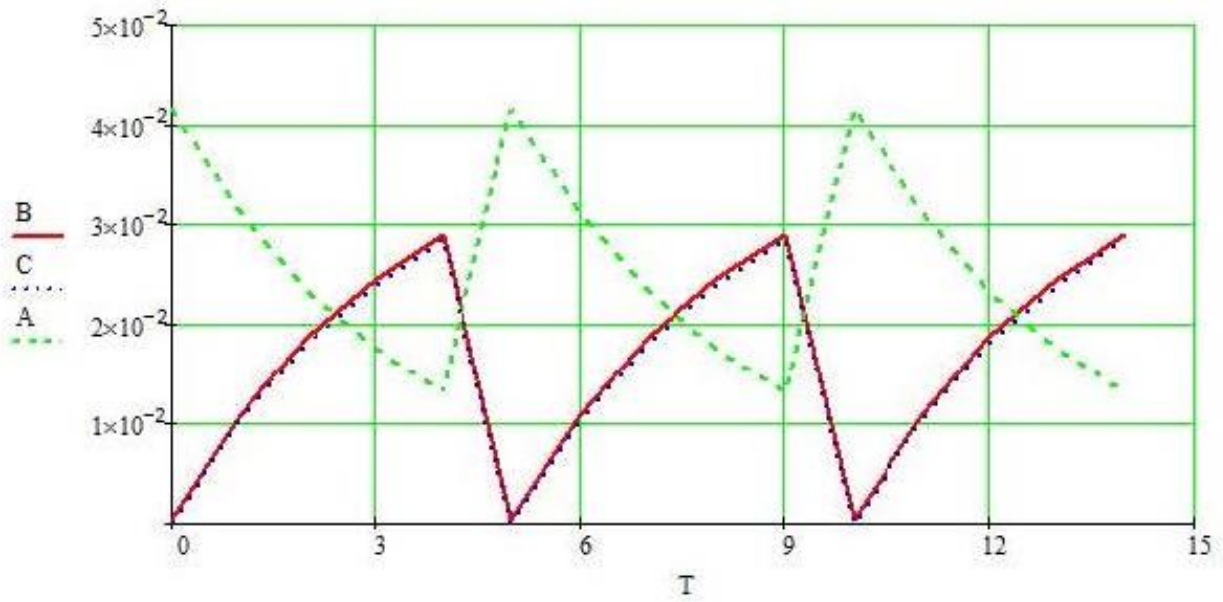
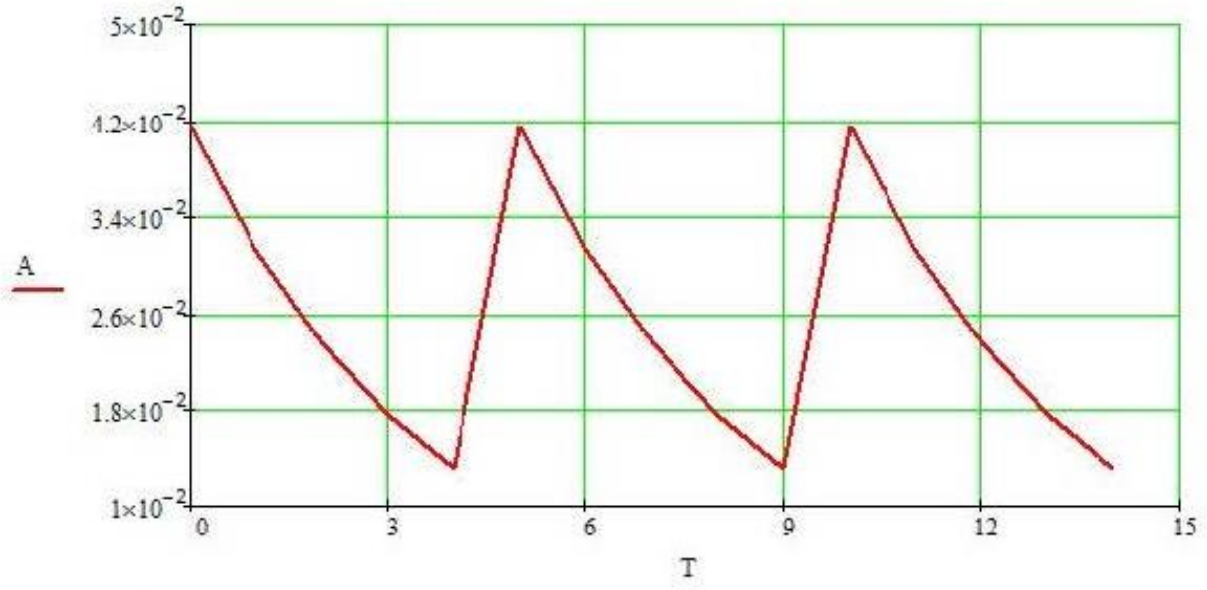
**Ступені перетворення компоненту А, %**

$$X_{a_i} := \frac{(C_{a_0} - C_{a_i})}{C_{a_0}} \cdot 100$$

$$X_{a_i} =$$

	0
0	0
1	25
2	43.75
3	57.813
4	68.359





## Додаток Г

Розрахунок виходу біогазу при косубстратному зброджуванні пташиного  
посліду та целюлозовмісного косубстрату

## ПІДБІР ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕСУ.

### Г. 1 Технічна характеристика біогазової установки

Спроектована установка призначена для виробництва біогаз пташиного посліду і працює з наступними параметрами, які наведені в табл. 1.

*Таблиця 1.*

#### Технічна характеристика БГУ

Об'єм метантенка, $m^3$	3250
Загальний об'єм метантенків, $m^3$	32500
Корисний об'єм метантенків, $m^3$	2925
Температура ферментації, $^{\circ}C$	$37 \pm 2$
Добове завантаження метантенку, $m^3$	533534,8
Продуктивність за біогазом, $\frac{m^3}{рік}$	2005621,5
Вихід товарного біогазу, $\frac{m^3}{добу}$	2757

### Г. 2 Розрахунок добового та річного виходу біомаси

Вихід біомаси залежить від багатьох факторів: виду та віку тварин, типу годівлі, способу утримання, технології видалення та накопичення гнойової маси.

Добовий вихід підстилкового гною (у кілограмах) визначається, як сума екскрементів і кількості води, що надходить з усіх джерел у систему видалення посліду з використанням підстилки, враховується її кількість.

Добовий вихід гнойової біомаси з використанням підстилки визначається за формулою:

$$Q_{\Gamma} = (M_E J + VJ + M_n J) \cdot nJ \quad (\Gamma.1)$$

де  $Q_G$  – добовий вихід гною, кг;

$M_{EJ}$  – добова маса екскрементів від однієї голови, кг/доба (табл. 2);

$M_{nJ}$  – добова кількість підстилки на 1 гол., кг (приймається за табл. 3);

$nJ$  – поголів'я птиці виробничої групи, що одночасно утримується на фермі чи комплексі, гол;

$VJ$  – добова кількість води, яка потрапляє в систему видалення посліду, кг., обчислюється за формулою:

$$VJ = KM_{EJ} \quad (Г.2)$$

де  $K$  – коефіцієнт (приймають з табл. 3).

Таблиця 2

Добовий вихід екскрементів ( $M_{EJ}$ ) від тварин, кг [1]

Вікові групи тварин	Вихід на 1 гол., кг за добу		
	кал	сеча	всього
Велика рогата худоба			
корови	35	20	55
нетелі	20	7	27
телята 0-6 міс.	5,0	2,5	7,5
Молодняк на відгодівлі			
6 міс.	10	5	15
9 міс.	10	9	19
12 міс.	14	12	26
Свині: свиноматки	3,1	3,0	6,1
поросята: 2 міс.	0,8	2,5	3,3
3-4 міс.	1,4	2,2	3,6
підсвинки: 6 міс.	1,6	2,6	4,2
свині на відгодівлі	1,5	3,5	5,0
Кури	-	-	<b>0,27-0,32</b>

Вікові групи тварин	Вихід на 1 гол., кг за добу		
	кал	сеча	всього
Індики	-	-	0,40-0,45
Качки	-	-	0,40-0,50
Гуси			0,60-0,70

Таблиця 3

**Добова кількість води, яка потрапляє в систему видалення  
посліду [1]**

Система видалення	Коефіцієнт, який розраховується від добового виходу екскрементів тварин
Транспортерна (конвеєрна)	<b>0,1-0,2</b>
Самосплавна	0,3-0,5
Лотково-змивна з сухою чисткою підлоги	2,0-2,5
Лотково-змивна з вологою чисткою підлоги	5,0-6,0
Гідрозмив	7,0-8,0

Таблиця 4

**Норми витрат підстилкового матеріалу, кг на 1 голову на добу  
[1]**

Вид тварин	Спосіб утримання тварин		
	Прив'язний	Боксовий	У групових клітках
<b>ВРХ</b>			
корови	1,5	0,5	-
відгодівельне поголів'я	1,0	-	-
молодняк	1,5	0,5	1,0
Свині	-	-	0,5
Кури	-	0,1	<b>0,05</b>

Приймаємо вихід екскрементів  $M_{EJ} = 0,32$  кг/добу на 1 птахів, а систему видалення приймаємо транспортну, тоді  $K=0,2$ .

Звідси кількість води, яка потрапляє в систему видалення посліду, дорівнює:

$$VJ = 0,2 \cdot 0,34 = 0,064 \text{ кг.}$$

Знаючи кількість води, яка потрапляє в систему видалення посліду, розраховуємо добовий вихід гнойової біомаси з використанням підстилки:

$$Q_{\Gamma} = (0,32 + 0,064 + 0,05) \cdot 2000000 = 868000 \text{ кг.}$$

При цілорічному утриманні тварин з використанням підстилки або без неї річний вихід гнойової маси розраховують за формулою:

$$Q_{\Gamma.P.} = Q_{\Gamma} \cdot t \quad (\Gamma.3)$$

звідси:

$$Q_{\Gamma.P.} = 868000 \cdot 365 = 134320000 \text{ кг}$$

Загальна маса посліду (по  $COP=31\%$ ), що зброджується протягом року:

$$Q_{\Gamma.P.(COP)} = Q_{\Gamma.P.} \cdot COP_{\text{послід}} = 134320000 \cdot 0,31 = 41639200.$$

Оскільки обрана технологія передбачає використання субстрату, що містить послід та очерет у співвідношенні 3:2 за  $COP$ , розрахуємо необхідну кількість очерету:

$$\begin{aligned} 3 &= 41639200 \text{ кг,} \\ 2 &= Q_{\Gamma.K.(COP)} \text{ кг,} \\ Q_{\Gamma.K.(COP)} &= \frac{41639200 \cdot 2}{3} = 27759467 \text{ кг} \end{aligned}$$

Перераховуємо масу очерету на товарний продукт для зброджування ( $COP_{\text{очерету}} = 62,5\%$ ):

$$\begin{aligned} 62,5 &= 27759467 \text{ кг,} \\ 100 &= Q_{\Gamma.K.} \text{ кг,} \\ Q_{\Gamma.K.} &= \frac{27759467 \cdot 100}{62,5} = 44415147,2 \text{ кг} \end{aligned}$$



Визначаємо потрібну кількість косубстрату (очерету), яка необхідна для збродження пташиного посліду:

$$Q_{Г.К.(\text{доб})} = \frac{Q_{Г.К.}}{365} = \frac{44415147,2}{365} = 121685,4 \text{ кг}$$

Визначаємо річну загальну масу біомаси для збродження:

$$\sum Q_{Г.Р.} = Q_{Г.Р.} + Q_{Г.К.} = 134320000 + 4441547,2 = 178735147,2 \text{ кг.}$$

Визначаємо добову загальну масу біомаси для збродження:

$$\sum Q_{Г.Р.(\text{доб.})} = Q_{Г.Р.(\text{доб.})} + Q_{Г.} = 868000 + 121685,4 = 989685,4 \text{ кг.}$$

### Г. 3 Розрахунок впливу якісних параметрів біомаси на вихід біогазу

На вихід біогазу істотно впливає хімічний склад біомаси (субстрату). У дослідях встановлено залежність між об'ємом одержаного біогазу і вмістом сухої речовини в біомасі. Для гною великої рогатої худоби ця залежність була прямою; для курячого посліду – оберненою, що пояснюється інгібуючою дією високих концентрацій аміаку на метаногени.

Оптимальними для вихідної гнойової біомаси є такі фізико-хімічні параметри: концентрація сухої речовини на рівні 8 % (не більше 12 %), вміст органічної речовини – не менше 80 %, співвідношення С : N = (30):1, рН – 6,8-7,2.

Для визначення вмісту сухої речовини в біомасі, яка іде на збродження, необхідно мати дані щодо вологості послідної маси з ферми, яка значною мірою залежить від способу утримання тварин та системи видалення посліду.

Вологість біомаси, що йде на збродження, визначається за формулою:

$$W_{Г} = \frac{(P_{П}W_{Е} + P_{В}W_{П})}{100}, \quad (\text{Г.4})$$

де  $W_{Г}$  – відносна вологість біомаси, що йде на збродження, %;

$W_E$  – вологість посліду з ферми, % ( $W_E = 65,6$ , визначено експериментально див. розділ 4);

$W_{II}$  – відносна вологість очерету, % ( $W_E = 11,3$ , визначено експериментально див. розділ 4);

$P_{II}$  та  $P_B$  – відносне співвідношення у біомасі посліду та очерету становить 60 % та 40 % відповідно (згідно експериментальних досліджень див. розділ 4).

Знаючи значення  $P_{II}, P_B$  розраховуємо вологість біомаси, що йде на зброджування:

$$W_{\Gamma} = \frac{60 \cdot 65,6 + 40 \cdot 11,3}{100} = 43,88 \text{ \%}.$$

Для забезпечення рентабельності біогазового виробництва вміст сухої речовини в гнійній біомасі має становити 8-12 %, а органічної речовини – 85 %. Це, як правило, забезпечують скребкові (транспортні) системи прибирання посліду і, навпаки, не забезпечують системи гідрозмивання та гідроплавлення.

#### Г. 4 Визначення основних параметрів систем анаеробного зброджування

До найбільш значущих параметрів системи анаеробного зброджування біомаси належать: добова продуктивність реактора або його здатність пропускати кількість біомаси, який виходить з птпхоферми (разом з косубстратом); добовий обсяг завантаження бродильної камери; об'єм реактора БГУ; добовий та річний вихід біогазу залежно від хімічного складу гнійової біомаси та ін.

Добова продуктивність реактора, або його пропускна здатність визначається за кількістю біомаси по формулі:

$$G_{Доб.} = \frac{\sum Q_{Г.Р}}{t_P - t_3}, \quad (Г.5)$$

де  $G_{Доб.}$  – добова продуктивність щодо вихідної біомаси, кг/добу;

$\sum Q_{Г.Р}$  – річна кількість біомаси на фермі, кг;

$t_P$  – кількість днів у році (365);

$t_3$  – тривалість ремонту, перевірки й обслуговування реактора, днів (у середньому 30 днів).

Тоді:

$$G_{Доб.} = \frac{178735147,2}{365 - 30} = 533537,8 \text{ кг/добу.}$$

Добовий обсяг завантаження метантенка дорівнює добовому виходу з ферми послідної біомаси плюс додавання косубстрату очерету. Вологість суміші прийнята 92 % добовий обсяг розраховується за формулою:

$$Q_{Доб.} = \frac{W_{Г}^2 \cdot Q_{Г.Р(доб)}}{W_{Г}^1 \cdot q_{Г}}, \quad (Г.6)$$

де  $Q_{Доб.}$  – добовий обсяг завантаження метантенка, м<sup>3</sup>;

$W_{Г}^1$  – відносна вологість біомаси, яка йде на завантаження, (43,88 %);

$W_{Г}^2$  – прийнята відносна вологість гною (92 %);

$Q_{Г}$  – добовий вихід гною на фермі, кг;

$q_{Г}$  – питома вага 1 м<sup>3</sup> біомаси за певної прийнятої вологості (92 %).

Для переведення біомаси з тонн в м<sup>3</sup> користуються питомою вагою ( $q_{Г}$ ),

залежно від вологості:

1 м<sup>3</sup> відповідає: 1040 кг гною вологістю 92 %;

1070 - 89 %;

1060 - 90 %;

1050 - 91 %;

1040 - 92 %.

Знаючи значення співвідношення питомої ваги, об'єму та вологості знаходимо добовий обсяг завантаження метантенка:

$$Q_{Доб.} = \frac{92 \cdot 989685,4}{43,88 \cdot 1040} = 1995,2 \text{ м}^3.$$

Рентабельність біогазового виробництва значною мірою залежить від об'єму бродильної камери. При її проектуванні перш за все враховується кількість гнойової біомаси, яка підлягає утилізації, та режим роботи БГУ.

Об'єм бродильної камери визначається за формулою:

$$V_K = \frac{Q_{Доб.} \cdot 100}{\rho q}, \quad (Г.7)$$

де  $V_K$  – місткість бродильної камери,  $\text{м}^3$ ;

$Q_{Доб.}$  – добовий обсяг завантаження метантенка,  $\text{м}^3$ ;

$\rho$  – добова доза завантаження, %; (для мезофільного процесу – 7 %, для термофільного процесу – 15 %), обираємо мезофільний;

$q$  – коефіцієнт заповнення камери (у межах 0,8-0,95), обираємо  $q = 0,9$

Тоді об'єм бродильної камери становить:

$$V_K = \frac{1995,2 \cdot 100}{7 \cdot 0,9} = 31670 \text{ м}^3.$$

З огляду на те, що об'єм бродильної камери становить  $V_K = 31670 \text{ м}^3$  технологією прийнято використання 10 робочих і одного резервного метантенка загальним об'ємом  $3250 \text{ м}^3$ . Загальна кількість 11 резервуарів сумарним об'ємом  $35750 \text{ м}^3$

Максимальний вихід біогазу на стадії найбільш інтенсивного метаногенезу визначено експериментально (див. розділ 4, рис. 4.18.) і він становить  $-57,8 \text{ дм}^3/\text{кг СОР}$ .

Крім кількості сухої речовини суттєвим параметром, який впливає на вихід біогазу, є вміст та склад органічної речовини, особливо кількість жирів, білків, вуглеводів (табл. 5).

Вуглеводи, як правило, знаходяться у формі поліцукрів і тому вимагають більш тривалої ферментації. Помітно знижується утворення біогазу в присутності лігніну, тому що він в процесі метанового бродіння практично не розкладається.

Таблиця 5

**Вихід біогазу і вміст метану (CH<sub>4</sub>) при метановому бродінні жирів, білків, вуглеводів [1]**

Назва	CH <sub>4</sub> , %	Вихід біогазу на 1 кг розкладеної органічної речовини, м <sup>3</sup>	Ступінь розкладу речовини, %
Вуглеводи	50-60,0	0,79-0,88	64,0-65,0
Жири	62,0-72,0	1,12-1,44	69,0-70,0
Білки	72,0-84,0	1,44-1,58	47,0-48,0

Співвідношення кількості біогазу, який може бути виділений із органічної речовини гнойової біомаси дійних корів (Д), відгодівельних бичків (Б), свиней (С) і курей (К) в процесі метанового бродіння при мезофільній температурі орієнтовно може бути таким: Д : Б : С : К = 5:7:8:10.

Річний вихід біогазу розраховується за формулами з урахуванням вмісту в біомасі сухої органічної речовини.

З урахуванням сухої органічної речовини за формулою:

$$V_{\Gamma} = (Q_{\Gamma.P.(COP)} + Q_{\Gamma.K.(COP)}) \cdot K \cdot \rho, \quad (\Gamma.8)$$

де:  $V_{\Gamma}$  – річний вихід біогазу, м<sup>3</sup>;

$\rho$  – вихід біогазу з 1 кг органічної речовини: 57,8 дм<sup>3</sup>/1кг COP (визначено експериментально див. розділ 4, рис. 4.18.);

$K$  – коефіцієнт зброджування органічної речовини (0,5).

Звідси:

$$V_{\Gamma} = \frac{(41639200 + 27759467) \cdot 0,5 \cdot 58,7}{1000} = 2005621,5 \text{ м}^3.$$

Для подальших обрахунків будемо користуватися виходом газу, який обраховується за вмістом сухої органічної речовини.

### Г. 5 Визначення виходу залишкової продукції

Після зброджування біомаси і одержання біогазу залишається тверда фракція (шлам) і надосадова рідина (рідка фракція). Кількість твердої і рідкої фракції залежить як від вологості біомаси, яка завантажується, так і вологості фракцій, які одержуємо (твердої і рідкої).

У середньому з 1 кг органічної речовини біологічно розкладеної на 70 %, можна одержати 0,5 кг біогазу, 0,2 кг води і 0,3 кг нерозщепленого залишку шламу.

Поділ біомаси після зброджування в реакторі на тверду і рідку фракції можна проводити з допомогою сепаратора (центрифуги) або віброгрохота.

Тверда фракція після зброджування (КЕК) містить значну кількість поживних речовин і може використовуватись як цінне органічне добриво.

Анаеробна ферментація біомаси супроводжується зменшенням у шлам майже на 50 % сухої органічної речовини порівняно з вихідним завантаження за рахунок включення 10-15 % вуглецю субстрату у мікробну масу, а також у такі компоненти біогазу, як метан і диоксид карбону.

Склад шламу залежить від хімічного складу вихідної сировини, що зброджується та параметрів процесу метаногенезу.

При зброджуванні посліду з целюлозовмісним косубстратом в ньому зберігаються необхідні для рослин біогенні елементи (N, P, K) і поживні речовини перебувають у більш доступній формі, що забезпечує підвищену біологічну активність шламу, як органічного добрива. Крім того шлам

містить значну кількість білків і вітаміну В12, за рахунок чого його можна використовувати як білково-вітамінну кормову добавку.

Річний вихід твердої фракції визначається за формулою:

$$M_{ш.Р} = \sum Q_{Г.Р} \cdot \frac{W_q - W_{Г}}{W_q - W_{Ш}} \quad (Г.9)$$

де  $M_{ш.Р}$  – річна маса КЕКу, кг;

$\sum Q_{Г.Р}$  – річна кількість біомаси, що йде на збродження, кг;

$W_q$  – вологість рідкої фракції, приймаємо 99 %;

$W_{Г}$  – вологість біомаси, що завантажується, приймаємо 92 %;

$W_{Ш}$  – вологість КЕКу, приймаємо 72 %.

Звідси:

$$M_{ш.Р} = 178735147,2 \cdot \frac{99 - 92}{99 - 72} = 52958562,2 \text{ кг.}$$

Відносний вихід КЕКу:

$$M_{Ш.Р} = \frac{M_{ш.Р} \cdot 100}{\sum Q_{Г.Р}} \quad (Г.10)$$

Звідси:

$$M_{Ш.Р} = \frac{52958562,2 \cdot 100}{178735147,2} = 29,62 \%$$

Добовий вихід КЕКу визначається за формулою:

$$M_{Ш.Д.} = \frac{M_{ш.Р}}{t_P - t_3} \quad (Г.11)$$

де  $M_{ш.Р}$  – річна маса шламу, кг;

$t_P$  – кількість діб у році (365);

$t_3$  – тривалість випуску й обслуговування реактора, діб  
(у середньому 30 діб).

Звідси:

$$M_{III.Доб.} = \frac{52958562,2}{365 - 30} = 158085,26 \text{ кг.}$$

Рідка фракція після анаеробної переробки біомаси відповідає вимогам, які пред'являються органами охорони природи до якості стічних вод.

Оскільки вона містить значну кількість поживних речовин, то може використовуватись як рідке органічне добриво, а також може бути субстратом для вирощування гідробіонтів (мікродоростей) частіше спіруліни (синє-зеленої водорості), яка в свою чергу є цінною білковою вітамінно-мікро-мінеральною кормовою добавкою до раціонів сільськогосподарських тварин, а також сировиною для фармацевтичної промисловості.

Річний вихід рідкої фракції визначається за формулою:

$$M_{p.P} = \sum Q_{Г.P} \cdot \frac{W_{Г} - W_{III}}{W_q - W_{III}} \quad (Г.12)$$

де  $M_{p.P}$  – річна маса рідкої фракції, кг;

$Q_{Г.P}$  – річний кількість біомаси, що йде на зброджування, кг;

$W_q$  – вологість рідкої фракції, приймаємо 99% ;

$W_{Г}$  – вологість біомаси що завантажується, приймаємо 92 %;

$W_{III}$  – вологість шламу, приймаємо 72 %.

Звідси:

$$M_{p.P} = 178735147,2 \cdot \frac{92 - 72}{99 - 72} = 132396405,2 \text{ кг.}$$

Відносний рідкої фракції:

$$M_{P.P.} = \frac{M_{p.P} \cdot 100}{\sum Q_{Г.P}} ; \quad (Г.13)$$

Звідси:

$$M_{III.Річн.} = \frac{132396405,2 \cdot 100}{178735147,2} = 74,07\%.$$



Добовий вихід рідкої фракції визначається за формулою:

$$M_{P.Д} = \frac{M_{p.P}}{t_P - t_3} \quad (\text{Г.14})$$

де  $M_{p.P}$  – річна маса шламу, кг;

$t_P$  – кількість діб у році (365);

$t_3$  – тривалість випуску й обслуговування реактора, діб (у середньому 30 діб).

Звідси:

$$M_{P.Доб.} = \frac{132396405,2}{365 - 30} = 395213,15 \text{ кг.}$$

#### Г. 6 Визначення виходу товарного біогазу

Товарний біогаз – це частка біогазу від загальної кількості біогазу, який отримують в процесі анаеробного зброджування, з якого можна одержати теплову або електроенергію, або замінити біогазом природні носії енергії (природний газ, нафту, дизпаливо, бензин тощо). Частина отриманого біогазу використовується для підігрівання біомаси, що зброджується.

Вихід товарного біогазу залежить від кількості біогазу, який використовується для підігрівання зброджуваної біомаси та витрат теплової енергії при анаеробному бродінні, які у свою чергу залежать від природно-кліматичних умов розміщення господарства, режиму роботи складу і конструкційних особливостей БГУ.

Кількість теплової енергії, необхідної для підігрівання біомаси визначається за формулою:

$$\varepsilon_{БГУ} = C \cdot \sum Q_{Г.P(доб)} \cdot \Delta t, \quad (15)$$

де  $\varepsilon_{БГУ}$  – теплова енергія, необхідна для підігріву гною до температури бродіння, МДж;

$Q_{Г.P}$  – річна кількість біомаси, яка йде на зброджування, кг;  
 $\Delta t$  – різниця температури зброджування і температури вихідного субстрату ( $\Delta t = t_{збр} - t_2$ ) °С,

$C$  – питома теплоємність посліду (4,19 кДж/кг • °С.).

$t_{збр}$  залежить від режиму роботи БГУ, а  $t_2$  вихідної біомаси складає у теплий період року (245 діб) в середньому +25°С; в холодний – +17°С (120 діб).

Цей показник визначається спочатку окремо для теплового і холодного періоду року за формулами:

$$\varepsilon_{БГУтеп.період} = C \cdot (\sum Q_{Г.P(доб)} \cdot 245) \cdot \Delta t, \quad (Г.16)$$

$$\varepsilon_{БГУхол.період} = C \cdot (\sum Q_{Г.P(доб)} \cdot 120) \cdot \Delta t, \quad (Г.17)$$

$$\varepsilon_{БГУрічн.} = \varepsilon_{БГУтеп.період} + \varepsilon_{БГУхол.період} \cdot \quad (Г.18)$$

Звідси:

$$\varepsilon_{БГУтеп.період} = 4,19 \cdot (989685,4 \cdot 245) \cdot (37 - 25) = 12191538568,4 \text{ кДж},$$

$$\varepsilon_{БГУхол.період} = 4,19 \cdot (989685,4 \cdot 120) \cdot (37 - 17) = 9952276382,4 \text{ кДж},$$

$$\varepsilon_{БГУрічн.} = (12191538568,4 + 9952276382,4) / 1000 = 22143814,95 \text{ МДж}.$$

Кількості біогазу, необхідного для підігріву біомаси, визначається за формулою:

$$O_{бг} = \frac{\varepsilon_{БГУ}}{q}, \quad (Г.19)$$

де:  $O_{бг}$  – кількість необхідного біогазу для підігріву біомаси в метантенку, м<sup>3</sup>;

$q$  – чиста теплотворна здатність біогазу ( $q = 22 \text{ МДж/ м}^3$ ).

Тоді маємо:

$$O_{бг} = \frac{22143814,95}{22} = 1006537,04 \text{ м}^3.$$

Частка біогазу, необхідного для підігріву біомаси, визначається за формулою:

$$\eta_M = \frac{Q_{бг}}{V_{Г}} \quad (\text{Г.20})$$

де  $Q_{бг}$  – необхідна кількість біогазу для підігріву біомаси, м<sup>3</sup>;

$V_{Г}$  – річний вихід біогазу, м<sup>3</sup>.

Звідси:

$$\eta_M = \frac{1006537,04}{2005621,5} = 0,5.$$

Максимальний теоретичний коефіцієнт виходу товарного біогазу визначається таким чином:

$$K_{тб} = 1 - \eta_M \quad (\text{Г.21})$$

де  $K_{тб}$  – коефіцієнт виходу товарного біогазу.

Звідси маємо:

$$K_{тб} = 1 - 0,5 = 0,5.$$

Вихід товарного біогазу визначають за формулою:

$$V_{тг} = V_{Г} \cdot K_{тб}, \quad (\text{Г.22})$$

Звідси:

$$V_{тг} = 2005621,5 \cdot 0,5 = 1006537,04 \text{ м}^3.$$

Коефіцієнт ефективності БГУ, який характеризує енергетичний і техніко-технологічний рівень, визначається за формулою:

$$K_{еф.} = \frac{Q_{БГУ.повн.} - \varepsilon_{БГУ}}{Q_{БГУ.повн.}} \quad (\text{Г.23})$$

де  $Q_{БГУ.повн.}$  – повна теплова енергія, яка виробляється БГУ, МДж,

визначається наступним чином:  $Q_{БГУ.повн.} = V_{Г} \cdot 22 \text{ МДж} / \text{м}^3$ ,

$\varepsilon_{БГУ}$  – теплова енергія, необхідна для підігріву субстрату до температури бродіння, МДж. Звідси:

$$Q_{\text{БГУ.повн.}} = 2005621,5 \cdot 22 = 44123673 \text{ МДж.}$$

Знаючи  $Q_{\text{БГУ.повн.}}$  обраховуємо коефіцієнт ефективності:

$$K_{\text{еф.}} = \frac{44123673 - 22143814,95}{44123673} = 0,5.$$

#### Список використаної літератури

1. Методичні вказівки по розрахунку виходу біогазу з біоенергетичної сировини / НТЦ «Біомаса». – 2010. – 71 с.

Додаток Д  
Економічні показники технології косубстратного зброджування пташиного  
посліду та целюлозовмісного косубстрату

## РОЗРАХУНОК СОБІВАРТОСТІ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ПРИ КОФЕРМЕНТАЦІЇ ПОСЛІДУ З ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОЮ СИРОВИНОЮ

Згідно додатку Г в процес зброджування утворюється такі складові технології, які можна використовувати для отримання прибутку табл. 1.

*Таблиця 1*

### Технічна характеристика БГУ

Об'єм метантенка, $m^3$	<b>3250</b>
Загальний об'єм метантенків, $m^3$	<b>32500</b>
Корисний об'єм метантенків, $m^3$	<b>2925</b>
Температура ферментації, $^{\circ}C$	<b>37<math>\pm</math>2</b>
Добове завантаження метантенку, $m^3$	<b>533534,8</b>
Продуктивність за біогазом, $\frac{m^3}{рік}$	<b>2005621,5</b>
Вихід товарного біогазу, $\frac{m^3}{рік}$	<b>1006537,04</b>
Вихід твердого КЕКу, $\frac{т}{добу}$	<b>158,085</b>
Вихід води після зневоднення зброженого залишку, $\frac{т}{добу}$	<b>396,213</b>
Собівартість $1m^3$ біогазу, грн	<b>4,13</b>

З урахуванням безперервного режиму роботи БГУ час експлуатації становить:

$$T_{год} = 24(t_P - t_3) = 24 \cdot (365 - 30) = 8040 \text{ год}$$

де  $T_{год}$  – річний період роботи біогазового комплексу, кг;

$t_P$  – кількість діб у році (365);

$t_3$  – тривалість випуску й обслуговування реактора, діб (у середньому 30 діб).

В даному випадку собівартість переробки біомаси на біогаз можна описати по формулі:

$$C_B = \frac{\rho_{ПБ}}{k_B \tau_{3B}} C_O + (1 + k_{3B} + k_{3Г})(ТОР_B + 3П_B + ЕЛ_B), \quad (Д.1)$$

де  $\rho_{ПБ}$  – густина переробленої у метантенку біомаси, т/м<sup>3</sup> (приймаємо 1,04 т/м<sup>3</sup> згідно даних наведених в додатку Г);

$\tau_{3B}$  – час утримання біомаси в реакторі під час зброджування, діб (приймаємо 21-ну добу згідно даних наведених в розділі 4, 6 та додатка Г);

$k_B$  – вихід біогазу за добу в розрахунку на одиницю об'єму біогазового реактора, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> ( $k_B = \frac{V_{mг}}{335V_K} = \frac{10006537,04}{365 \cdot 32500} = 0,093$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> згідно розрахунку);

$C_O$  – вартість очищення збродженого залишку після центрифугування, грн/т (приймаємо – 0,67 грн/т);

$k_{3B}$  – коефіцієнт, що враховує загальнопромислові витрати, відносних одиниць (приймаємо – 0,02);

$k_{3Г}$  – коефіцієнт, який враховує загальногосподарські витрати, відносних одиниць (приймаємо – 0,048);

$ТОР_B$  – відрахування на технічне обслуговування і ремонт біогазової станції, грн/м<sup>3</sup>;

$ЕЛ_B$  – вартість витраченої електричної енергії при виробництві біогазу, грн/м<sup>3</sup> (приймаємо – 1,489 грн/м<sup>3</sup> згідно розрахунку, який наведено в табл. 2).

Таблиця 2

## Розрахунок енергетичних затрат по стадіях технологічного процесу

№ п/п	Стадія технологічного процесу отримання біогазу з енергетичної сировини	Процес затрати енергії	Енергетичні затрати, кВт
1	Подрібнення сировини	Подрібнення	19,9
		Транспортування сировини	14
2	Попередня обробка сировини	Перекачування до ємності розчину лугу	7,2
3	Гідроліз субстрату	Перемішування	42
		Перекачування рідини з Попередньої стадії	1,5
4	Мікробіологічна деструкція біоенергетичної сировини	Перемішування	403,2
		Перекачування з відстійника	0,48
		Підігрів	4985,32
		Транспортування сировини до ємності	14
5	Відстоювання	Перекачування сировини до ємності	29,15
6	Очищення енергоносія від CO <sub>2</sub> та H <sub>2</sub> S	Перекачування біогазу	8,8
7	Осушення	Перекачування біогазу	0
8	Зневоднення мулу	Сепарація	72
9	Очищення води після зневоднення зброженого	Аерація	42,5
		Перекачування	38,6



№ п/п	Стадія технологічного процесу отримання біогазу з енергетичної сировини	Процес затрати енергії	Енергетичні затрати, кВт
	залишку	Видалення НАМ	12
<b>Всього</b>			<b>5690,33</b>

Визначаємо вартість витраченої електричної енергії при виробництві біогазу:

$$E_{ЛБ} = E_{кВт} \frac{(t_P - t_3) \cdot P_{проц}}{V_B}, \quad (Д.2)$$

де  $E_{КВТ}$  – вартість одного кВт електроенергії для підприємств складає 1,5626 ;

$P_{проц}$  – сумарна потужність електроустаткування біогазової станції, кВт;

$V_B$  – річний вихід біогазу на біогазовій станції, м<sup>3</sup>;

$t_P$  – кількість діб у році (365);

$t_3$  – тривалість випуску й обслуговування реактора, діб (у середньому 30 діб).

Звідси:

$$E_B = 1,5626 \frac{335 \cdot 5690,33}{2005621,5} = 1,489 \text{ грн/м}^3$$

$ЗП_B$  – фонд заробітної плати з нарахуваннями при виробництві біогазу, грн/м<sup>3</sup> (приймаємо – 0,775 грн, згідно розрахунку, який наведений нижче);

Кількість працівників приймаємо 8 чоловік (1 – директор, 1 технолог, 2 – оператори, 2 – інженери апаратники, 1 – лаборант, 1 – бухгалтер), згідно наказу №39 Державного комітету України по житлово-комунальному господарству від 6 червня 1997 року.

Заробітна плата персоналу, який обслуговує БГУ наведена в табл. 3.

**Розмір середньомісячної заробітної плати персоналу біогазової станції**

№ п/п	Посада працівника	Кількість працівників	Розмір заробітної плати
1	Директор	1	15 000
2	Технолог	1	10 000
3	Оператор	2	8 250
4	Інженер-апаратник	2	3 500
5	Лаборант	1	4 200
6	Бухгалтер	1	9 000

За даними наведеними в табл. 2 розраховуємо середньорічний фонд оплати праці:

$$ЗП_P = \frac{N(ЗП_Д + ЗП_Т + 2ЗП_О + 2ЗП_І + ЗП_Л + ЗП_Б) + \Phi_{ПР}}{1000} \quad (3)$$

де  $ЗП_P$  – річний фонд оплати праці, тис. грн;

$N$  – кількість місяців в році, одиниць;

$ЗП_Д$  – заробітна плата директора, грн;

$ЗП_Т$  – заробітна плата технолога, грн;

$ЗП_О$  – заробітна плата оператора, грн;

$ЗП_І$  – заробітна плата інженера-апаратника, грн;

$ЗП_Л$  – заробітна плата лаборанта, грн;

$ЗП_Б$  – заробітна плата бухгалтера, грн;

$\Phi_{ПР}$  – фонд премій та заохочень, грн;

Звідси:

$$ЗП_P = \frac{12 \cdot (15000 + 10000 + 2 \cdot 8250 + 2 \cdot 3500 + 4200 + 9000) + 40000}{1000} = 780,4 \text{ тис.грн.}$$

Розраховуємо фонд заробітної плати з нарахуваннями при виробництві біогазу:

Звідси собівартість виробництва одного кубічного метру біогазу становить:

$$3\Pi_B = \frac{10003\Pi_P}{V_{m2}} = \frac{1000 \cdot 780,4}{2005621,5} = 0,389 \text{ грн/м}^3$$

Знаходимо собівартість переробки біомаси на біогаз:

$$C_B = \frac{1,04}{0,093 \cdot 21} 0,67 + (1 + 0,02 + 0,048)(0,523 + 0,389 + 1,489) = 3,72 \text{ грн/м}^3.$$

Таким чином собівартість отримання біогазу становить: 3,72 грн/м<sup>3</sup>.

Окрім біогазу в процесі переробки біомаси утворюється біодобриво, яке може використовуватись на продаж для отримання прибутку.

Розраховуємо прибуток, який отримується за рахунок реалізації біодобрива, у розрахунку на 1 м<sup>3</sup>/біогазу, що утворюється:

$$E_{БД} = E_{БД.КГ} \frac{M_{ш.Р}}{V_B}, \quad (Д.4)$$

де  $E_{БД}$  – прибуток який отримується за рахунок реалізації біодобрива, у розрахунку на 1 м<sup>3</sup>/біогазу, що утворюється;

$M_{ш.Р}$  – річний вихід твердої фракції (прийнятий згідно розрахунку який введено в Додатку Г);

$E_{БД.КГ}$  – вартість одного кілограму біодобрива на ринку України (приймаємо 0,23 грн, згідно ринкової ціни станом на 2017 рік);

$$E_{БД} = E_{БД.КГ} \frac{M_{ш.Р}}{V_B}$$

$V_B$  – річний вихід біогазу на біогазовій станції, м<sup>3</sup>;

Звідси:

$$E_{БД} = 0,23 \frac{52958562,2}{2005621,5} = 6,07 \text{ грн/м}^3.$$

Розраховуємо економію, при використанні надлишку утвореного біогазу на власні потреби:

$$E_{\Gamma} = E_{\Gamma.\text{куб.м}} \frac{V_{\text{мБ}}}{V_{\text{Б}}}, \quad (5)$$

де  $E_{\Gamma}$  – прибуток, який отримується за рахунок використання біогазу утворився на власні потреби;

$E_{\Gamma.\text{куб.м}}$  – вартість 1 м<sup>3</sup> біогазу природного газу для промисловості на ринку України (приймаємо 10,732 грн, згідно прейскуранту на природний газ із ресурсів Національної акціонерної компанії «Нафтогаз України» з 1 січня 2018 року);

$V_{\text{Б}}$  – річний вихід біогазу на біогазовій станції, м<sup>3</sup>;

Звідси:

$$E_{\Gamma} = 10,732 \frac{1006537,04}{2005621,5} = 5,39 \text{ грн/м}^3$$

Розраховуємо загальний прибуток при виробництві 1 м<sup>3</sup>/біогазу по запропоновані технології.

$$P_{\text{БГ}} = E_{\Gamma} + E_{\text{БД}} - C_{\text{Б}} = 5,39 + 6,07 - 3,72 = 7,74 \text{ грн/м}^3.$$

Таким чином фактичний прибуток складає – 7,74 грн/м<sup>3</sup>.

#### Список використаної літератури

1. Підлісна О.А. Методичні вказівки до виконання організаційно-економічної частини дипломних проектів для студ. хіміко-технологічних спец. усіх форм навчання / О. А. Підлісна, В. В. Янковий, М. П. Дорошенко.– К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка». – 2002. – 28 с.

2. Голуб Г. А. Біогаз / Г. А. Голуб, В. О. Дубровін, В. М. Поліщук, К. М. Сера, С. В. Драгнєв, О. А. Марус, О. В. Сидорчук, М. Ю. Павленко, В. В. Чуба, С. М. Кухарець // Проект «Підвищення енергоефективності та

стимулювання використання відновлювальної енергії в аграрно-харчових та інших малих та середніх підприємствах (МСП) України «Серія навчально-методичних матеріалів». – 2015. – Київ. – 48 с.