

**ПРОГРАМА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
НА ЛАБОРАТОРНИЙ БІОГАЗОВІЙ УСТАНОВЦІ**

Скляр О.Г., к.т.н., проф., Скляр Р.В., к.т.н., доц., Григоренко С.М., інж.
(Таврійський державний агротехнологічний університет)

Для ефективної анаеробної переробки перепелиного посліду розроблені методи та програма досліджень на лабораторній експериментальній установці, де, окрім посліду, в якості рослинної частки застосовується макуха рицини. Метанове бродіння перепелиного посліду є ефективним способом його утилізації, що дозволяє отримати біогаз, високоякісне органо-мінеральне добриво та покращити стан навколишнього природного середовища. У дослідженнях з анаеробної переробки відходів птахівництва повідомляється про те, що високий вміст азоту часто викликає проблеми пов'язані з токсичністю амонійного азоту для анаеробних мікроорганізмів. При проведенні такої обробки пташиний послід має ряд особливостей. Однією з таких особливостей є низьке співвідношення між C/N. За таких умов відбувається інгібування метанової ферментації амонійним азотом та аміаком. З метою інтенсифікації метанової ферментації пташиного посліду, доцільним є вилучення аміаку в процесі обробки. За своїми фізичними та хімічними властивостями послід не дуже добре підходить для анаеробного зброджування, проте ряд дослідників повідомили про успішну роботу систем виробництва біогазу з пташиного посліду. Більшість з них були розроблені для роботи у мезофільному режимі (близько 35°C). Методи та способи переробки перепелиного посліду залежать від властивостей і складу вихідної сировини, а також від цілей переробки та виду кінцевих продуктів. Дослідження процесу метанового бродіння в періодичному режимі дозволяє вирішити поставлені в даній роботі задачі досліджень, а тому його реалізовано в даній роботі. При цьому, з огляду на те, що сумісне метанове бродіння перепелиного посліду та рослинних відходів є апробованою промисловою технологією, робиться припущення, що досліджені експериментально та змодельовані числові показники виходу біогазу будуть корелюватись між собою з достатнім рівнем достовірності, а фізико-хімічний склад суміші таких субстратів буде мати неістотний вплив на стабільність процесу в межах робочих режимів біореактора проточного типу.

Основна частина. Зростання кількості птахофабрик спричиняє значний екологічний ефект на навколишнє середовище. Основним забрудником довкілля є пташиний послід, нераціональне поводження з яким негативно впливає на стан всіх геосфер.

Методи та способи переробки пташиного посліду залежать від властивостей і складу початкової сировини, а також від цілей переробки та виду

кінцевих продуктів [1-3].

Хасан і співавт. для оптимального виробництва біогазу рекомендують використовувати послід з кількістю сухих речовин 4,6–7,6%, за температури 35°C. Також повідомляється, що додавання речовин, що містять легко доступний вуглець і збільшення кількості посівного матеріалу інтенсифікує процес [4].

Ґрунтуючись на аналізі доповідей про анаеробне зброджування і виробництво біогазу з пташиного посліду, Сміт рекомендує використовувати співвідношення C:N на рівні 16:1, 40-денний час утримання, швидкість завантаження 2,4 кг сухих органічних речовин в день на м³ біогазової установки, об'єм реактора – 3,86 м³ на 1000 кг живої ваги тварин [4].

Інгібуючий ефект аміачного азоту був показаний рядом авторів (наприклад, P.L. McCarty і R.E. McKinney, P.N. Hobson і B.G. Shaw, J.W. Koster і G. Lettinga). Проте неодноразово показано, що метаногени можуть адаптуватися до підвищення концентрації амонійного азоту.

Ряд дослідників повідомили про успішну роботу систем виробництва біогазу з пташиного посліду. Більшість з них були розроблені для роботи у мезофільному режимі (близько 35°C). Parkin і Miller (1983) виявили інгібування амонієм при більш низьких концентраціях в умовах, коли система знаходилась при більших температурах. Далі наведено огляд досліджень у термофільному режимі [4].

Huang і Shih (1981) вивчали потенціал біологічного виробництва метану з пташиного посліду. Процес проводили у термофільних умовах при концентрації сухих органічних речовин від 1 до 8% і періоді обороту реактора від 3 до 10 днів. Короткий період обороту реактора супроводжувався вищим виробництвом газу, але зниження COP і ХСК зменшувалось. При концентрації 8% COP виробництво газу впало. Концентрація COP 6%, тривалість 4 дні, рН 7,5 і температура 50° С були визначені оптимальними. При даних умовах вихід газу становив 4,5 л/л день, а метану 3,2 л/л день або 267 л/кг COP [4].

Марченко (2009) проводив анаеробне бродіння пташиного посліду при вологості субстрату 92% і гідравлічному часі утримання 10 діб. Температуру змінювали від 48 до 58 °С. Вихід біогазу збільшувався при підвищенні температури. При цьому спостерігалось зменшення його приросту. З врахуванням енергетичних витрат на нагрівання субстрату отримали оптимальну температуру – 54 °С. Результати отримані в лабораторній умовах були перевірені на промисловій установці. Продуктивність установки становила по добриву 3 м³ на добу, а по біогазу – 75 м³ на добу. Вихід газу відповідав кривій, отриманій у лабораторних умовах.

Хамоков і співавт. (2012) здійснювали оптимізацію режимів роботи установки для переробки пташиного посліду. Процес проводили при температурі 50 °С, 55 °С і 60 °С, вологості субстрату 85%, 90% і 95% та гідравлічному часі утримання 7, 10 і 13 днів. З математичної моделі були отримані оптимальні параметри процесу: температура 54 °С, вологість субстрату 90%, тривалість переробки 11 днів. Вихід біогазу при цих значеннях основних факторів становив

0,67 м³/кг СР.

Інгібуючий ефект аміачного азоту був показаний рядом авторів (наприклад, Маккарті і Мак-Кінні, Хобсон і Шоу, Костер і Леттінга). Проте неодноразово показано, що метаногени можуть адаптуватися до підвищення концентрації амонійного азоту [3, 4].

З. Печан і співавт. вивчали бродіння пташиного посліду при мезофільних температурах. У середньому вміст сухих речовин становив від 11,3% до 14,1%, сухих органічних речовин від 7,8% до 9,7% і тривалість утримання від 27 до 58 діб. Шкідливого впливу на виробництво біогазу не спостерігалось, незважаючи на середні концентрації амонійного азоту в стічних водах від 4,07 до 5,85 г./л. Вихід біогазу становив від 0,239 до 0,370 л/г сухих органічних речовин, вміст метану в біогазі – від 59 до 67% [4].

Для усунення цих негативних явищ необхідна спеціальна технологія обробки посліду, що дозволяє підвищити концентрацію живильних речовин і одночасно усунути неприємні запахи, подавити патогенні мікроорганізми, понизити вміст канцерогенних речовин. Тому метою досліджень є отримання високоцінних органічних добрив з перепелиного посліду з додаванням органічної речовини.

Перепелиний послід має вищий вміст азоту ніж відходи життєдіяльності інших сільськогосподарських тварин. Основними його формами є сечова кислота і неперетравлені білки. Вони представляють 70% і 30% загального азоту, відповідно. Високий вміст загального азоту призводить до збільшення концентрації амонійного азоту. У процесі метанового бродіння від 50% до 75% всього азоту перетворюється на амонійний [3,5].

В залежності від мети та очікуваних результатів експериментальних досліджень процесу метанового бродіння можна виділити два основні методи – дослідження в періодичному та у проточному режимі. Визначені за результатами обох методів параметри процесу (вихід та склад біогазу, кінетичні параметри процесу) використовуються для чисельного моделювання процесу метанового бродіння для умов промислових біогазових реакторів. Основною задачею досліджень в проточному режимі є відпрацювання оптимального технологічного режиму до досягнення стабільних, найбільших можливих показників швидкості виходу біогазу. В ході таких досліджень можна відслідкувати зміну показників хімічного складу зброджуваної суміші в реакторі та їх вплив на швидкість виходу біогазу. Також, шляхом зміни величин гідравлічного та органічного навантаження можливо дослідити граничні режими, що призводять до повного розбалансування процесу метанового бродіння. В усталеному режимі можливо дослідити вплив зовнішніх факторів, як то температурного режиму, гідродинамічного режиму, умов перемішування, фізичного та/або хімічного впливів, на швидкість виходу біогазу та стійкість біохімічного процесу. При зміні величини органічного навантаження проточного біореактора можливо також дослідити кінетичні параметри процесу. Одним з недоліків даного методу є складність оцінювання ступеня біодоступності органічної речовини в процесі

метанового бродіння. Оцінити можливо лише фактичний ступінь розпаду органічної речовини, що втім не дає уявлення про повноту розпаду біодоступної її частини. Окрім цього, реалізація проточного режиму передбачає постійне внесення свіжої маси субстрату, що у випадку з гнойовими відходами фактично означає довготривалу інсталяцію дослідної установки в безпосередній близькості до тваринницької ферми.

Дослідження в періодичному процесі передбачає інокуляцію та витримування підготовлених сумішей в заданому температурному режимі протягом тривалого періоду часу (не менше 20 діб) [3, 10], в залежності від задач досліджень. При цьому, свіжий субстрат в ході дослідження не додається, як і не відбирається зброджена маса. Основними задачами, що вирішуються в даному методі досліджень, є оцінка потенціалу виходу біогазу та метану із субстратів та ступеня біодоступності органічної речовини субстратів при метановому бродінні. Метод дослідження процесу метанового бродіння у періодичному режимі є порівняно недорогим та придатним способом для порівняльного аналізу при одночасному зброджуванні численних, відмінних за складом сумішей субстратів та інокуляту. Окремою задачею може бути встановлення граничного співвідношення органічної речовини субстрату до клітинної маси бактерій, при якому припиняється виділення біогазу, а відтак має місце критичне інгібування процесу метанового бродіння. Аналіз кінетики розпаду субстрату, оціненого за виходом основного продукту процесу – біогазу, дозволяє також оцінити кінетичні константи процесу загалом або окремих його реакцій, як то константу напівнасичення, константу швидкості розпаду органічної речовини, коефіцієнт інгібування, тощо. Недоліком методу періодичного зброджування є складність оцінки впливу фізико-хімічного складу вхідної сировини на стабільність та ефективність процесу метанового бродіння, оскільки концентрації окремих елементів субстрату в суміші з інокулятом, відмінного за складом від субстрату, можуть суттєво відрізнятись від таких в умовах роботи біореакторів проточного типу. Таким чином, показники виходу біогазу, змодельовані за результатами періодичного метанового бродіння, можуть не відповідати дійсним при реалізації проточного процесу. Швидкість виходу біогазу при досягненні в реакторі рівноважної концентрації окремих елементів субстрату може впасти до «нуля», що може бути викликано надмірно високою концентрацією окремої інгібуючої речовини або ж надмірно низькою концентрацією окремих макро- та мікронутрієнтів, необхідних для збалансованого розвитку популяції бактерій метанового бродіння. Не дивлячись на певні обмеження, дослідження процесу метанового бродіння в періодичному режимі дозволяє вирішити поставлені в даній роботі задачі досліджень, а тому його реалізовано в даній роботі. При цьому, з огляду на те, що сумісне метанове бродіння пташиного посліду та рослинних відходів є апробованою промисловою технологією, робиться припущення, що досліджені експериментально та змодельовані числовим методом показники виходу біогазу будуть корелюватись між собою з достатнім рівнем достовірності, а фізико-хімічний склад суміші

таких субстратів буде мати неістотний вплив на стабільність процесу в межах робочих режимів біореактора проточного типу.

Визначення сухих речовин у перепелиному посліді і активному мулі здійснювалось ваговим методом.

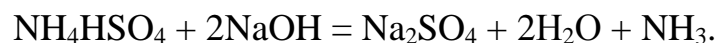
Визначення сухих речовин у посліді полягає у висушуванні залишку при 105 °С до постійної маси та зважуванні.

Визначення сухих речовин у активному мулі полягає у випарюванні певного об'єму відібраної проби на водяній бані, висушуванні залишку при 105 °С до постійної маси та зважуванні.

Для визначення **зольності** посліду та активного мулу сухий залишок прожарюють в муфельній печі при 600 °С до постійної маси та після охолодження в ексікаторі зважують [4,6].

Загальний азот визначався методом К'ельдаля. Органічні речовин окиснюються конц. H_2SO_4 при нагріванні. Продуктами окиснення є вуглекислота, оксид сірки (II), вода і аміак. Аміак зв'язується сірчаною кислотою в гідросульфат амонію NH_4HSO_4 .

Одержаний гідросульфат розкладають 40% розчином їдкого лугу:



Аміак, який виділяється при цьому, відганяють з водяною парою з реакційного середовища і пропускають через надлишок 0,1 М розчину сульфатної кислоти. Кислоту, що не прореагувала титрують розчином лугу і розраховують кількість кислоти, яка прореагувала з аміаком, кількість аміаку, утвореного при спалюванні, та вміст азоту в досліджуваному зразку.

Принцип методу **визначення амонійного азоту** полягає в тому, що аміак реагує в лужному середовищі з йодомеркуріатом калію, утворюючи осад жовто-коричневого кольору. При низькій концентрації аміаку утворюється колоїдний розчин, придатний для колориметричного визначення.

Визначення фосфору здійснювалось фотометрично. Метод заснований на реакції утворення жовтої 12-молібденофосфорної кислоти (МФК) з подальшим відновленням її сіллю заліза (II) до сині.

Визначення калію здійснювалося за допомогою фотометрії полум'я.

Процес метанового бродіння в періодичному режимі організовується шляхом змішування досліджуваних субстратів та наступним витриманням утвореної суміші в герметичній системі експериментальної лабораторної установки (рис. 1) без доступу повітря в мезофільних умовах ($37 \pm 1^\circ C$) протягом 20 діб.

У роботі проводяться три окремі серії експериментальних досліджень. У першій серії досліджується вплив співвідношення СОР посліду (СОР II) та СОР макухи рицини (СОР Р) на показники виходу біогазу. Утворюються шість сумішей посліду, макухи рицини та рідкого гною ВРХ з частками СОР Р рівними 15%, 30%, 50% та 75%, та окремо суміші посліду та рідкого гною ВРХ; макухи рицини та рідкого гною ВРХ.

Суміш №1: ПП20%:Р75%:рідкий гній ВРХ 5%.
 Суміш №2: ПП45%:Р50%: рідкий гній ВРХ 5%.
 Суміш №3: ПП65%:Р30%: рідкий гній ВРХ 5%.
 Суміш №4: ПП80%:Р15%: рідкий гній ВРХ 5%.
 Суміш №5: Р95% :рідкий гній ВРХ 5%.
 Суміш №6: ПП95%:рідкий гній ВРХ 5%.



1 – реактор, 2 – нагрівальний пристрій, 3 – газгольдер, 4 – терморегулятор МТР-2

Рис. 1 – Експериментальна лабораторна установка:

За результатами першої серії досліджень визначаються кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу в залежності від частки СОР Р в суміші.

У другій серії досліджується вплив початкової концентрації органічної речовини в біореакторі S0 суміші П25%:Р75% в діапазоні 10,3-64,5 гСОР/л на швидкість утворення біогазу та метану. За результатами даного етапу встановлюється граничне співвідношення органічної речовини суміші П та Р до бактеріальної маси в біореакторі, при якому припиняється виділення біогазу.

У третій серії досліджується співвідношення С:N та С:Р в органічній речовині Р на питомий вихід біогазу та СН4. Вихід біогазу та СН4 (визначається за допомогою газоаналізатора «Оріон») досліджується в процесі періодичного метанового бродіння зразків в суміші П25% і Р75% та при початковій концентрації СОР субстратів S0 = 38,5±3,5 гСОР/л.

Список використаних джерел

1. Тюрин В. Ветеринарно-санитарная оценка помета / В. Тюрин //

- Птицеводство. – 2009. – №7. – С. 46.
2. Царенко О.М. Економічні та еколого–технологічні проблеми знезаражування і утилізації відходів у птахівництві України / О.М. Царенко. – Суми.: Козацький вал, 2002. – 263 с.
 3. Скляр Р.В. Особливості процесу метаногенерації пташиного посліду / Скляр Р.В., Скляр О.Г., Мілько Д.О. // Науковий вісник ТДАТУ: Електронне наукове фахове видання. – Вип.8. Т.2.- Мелітополь: ТДАТУ, 2018.
 4. Салюк А.І. Виробництво біогазу з курячого посліду та його оптимізація/ А.І. Салюк, С.О. Жадан, Є.Б. Шаповалов//[Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/3985/1/1.pdf>
 5. Шацький В.В. Вплив структури субстрату на вихід біогазу при метановому зброджуванні/ В.В. Шацький, О.Г. Скляр, Р.В. Скляр, О.О.Солодка // Праці ТДАТУ. – Мелітополь, 2013. - Вип. 13. Т.3, - С. 3-12.
 6. Скляр О.Г. Властивості біодобрих, що отримуються після анаеробної ферментації гною/ О.Г. Скляр, Р.В. Скляр// Праці ТДАТУ. – Мелітополь, 2013. - Вип. 13. Т.3, - С.110-118.
 7. Скляр А.Г. Анализ показателей для контроля биологического процесса анаэробного разложения/ А.Г. Скляр, Р.В. Скляр // MOTROL: Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2015/ Vol.17. №9, b.-P.65-70.
 8. Скляр Р.В. Аналіз технологій підготовки залишків після анаеробного бродіння / О.Г. Скляр, Р.В. Скляр // Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка. – Харків, 2015. - Вип. 156, – С. 649-655.
 9. Біогазова установка: пат. України № 123934: МПК C02F 11/04/ Мілько Д. О., Скляр О. Г., Скляр Р. В., Григоренко С. М. - № 201710282; заявл.24.10.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
 10. Aboue/enien F. Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture / F. Abouelenien, Y. Nakashimada // Journal of Bioscience and Bioengineering. — 2009. — V. 107, № 3. — P. 293 - 295.

Аннотация

ПРОГРАММА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ЛАБОРАТОРНОЙ БИОГАЗОВОЙ УСТАНОВКЕ

Скляр О.Г., Скляр Р.В., Григоренко С.М

Для эффективной анаэробной переработки перепелиного помета разработаны методы и программа исследований на лабораторной

экспериментальной установке, где, кроме помета, в качестве растительного сырья применяется жмых клецевины. Метановое брожение перепелиного помета является эффективным способом его утилизации, что позволяет получить биогаз, высококачественное органо-минеральное удобрение и улучшить состояние окружающей среды. В исследованиях с анаэробной переработки отходов птицеводства сообщается о том, что высокое содержание азота часто вызывает проблемы, связанные с токсичностью аммонийного азота для анаэробных микроорганизмов. При проведении такой обработки птичий помет имеет ряд особенностей. Одной из таких особенностей является низкое соотношение между C / N. При таких условиях происходит ингибирование метановой ферментации аммонийным азотом и аммиаком. С целью интенсификации метановой ферментации птичьего помета, целесообразно изъятие аммиака в процессе обработки. По своим физическим и химическим свойствам помет не очень хорошо подходит для анаэробного сбраживания, однако ряд исследователей сообщили об успешной работе систем производства биогаза из птичьего помета. Большинство из них были разработаны для работы в мезофильном режиме (около 35 °С). Методы и способы переработки перепелиного помета зависят от свойств и состава исходного сырья, а также от целей переработки и вида конечных продуктов. Исследование процесса метанового брожения в периодическом режиме позволяет решить поставленные в данной работе задачи исследований, поэтому его реализовано в данной работе. При этом, учитывая, что совместное метановое брожение перепелиного помета и растительных отходов является апробированной промышленной технологией, делается предположение, что исследованные экспериментально и смоделированы численным методом показатели выхода биогаза будут коррелировать между собой с достаточным уровнем достоверности, а физико-химический состав смеси таких субстратов будет иметь незначительное влияние на стабильность процесса в пределах рабочих режимов биореактора проточного типа.

Abstract

PROGRAM AND METHOD OF EXPERIMENTAL RESEARCHES ON LABORATORY BIOGASOUS INSTALLATION

Skliar A., Skliar R., Grigorenko S.

For effective anaerobic processing of quail litter, methods and a program of research on laboratory experimental plants are developed, where, in addition to litter, lean cake is used as a plant particle. Quench litter fermentation is an effective way to dispose of it, which allows for biogas production, high quality organomineral fertilizers and improvement of the environment. In studies on anaerobic digestion of poultry waste, it is reported that high levels of nitrogen often cause problems associated with the toxicity of ammoniacal nitrogen for anaerobic microorganisms. When carrying out such processing, bird droppings have a number of features. One of these features is the low C / N ratio. Under these conditions, inhibition of methane fermentation with ammoniacal nitrogen and ammonia occurs. In order to intensify methane fermentation of bird droppings, it is expedient to remove ammonia during processing. Due to its physical and chemical properties, the litter is not very well suited for anaerobic digestion, but a number of researchers reported the successful operation of biogas production systems for bird droppings. Most of them were designed to work in mesophilic mode (about 35 °C). Methods and methods for processing quail litter depend on the properties and composition of the raw material, as well as on the purposes of processing and the type of end products. The study of the process of methane fermentation in the periodic mode allows us to solve the research tasks set in this paper, and therefore it is implemented in this work. At the same time, given that the combined methane fermentation of quail litter and plant waste is proven by industrial technology, it is assumed that the experimentally investigated and numerically modeled biogas output indicators will correlate with each other with a sufficient level of certainty, and the physicochemical composition of the mixture such substrates will have an insignificant effect on the stability of the process within the operating modes of the bioreactor of the flowing type.