

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут (факультет) Біотехнології та екологічного контролю
Кафедра Екологічної безпеки та охорони праці**

«До захисту в ЕК»
Директор інституту(декан факультету)
_____ (підпис)
Грегірчак Н.М.
_____ (прізвище та ініціали)

«12» лютого 2021р.

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ (підпис)
Семенова О.І.
_____ (прізвище та ініціали)

«12» лютого 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

зі спеціальності: _____ **101 «Екологія»**
(код та назва спеціальності)
освітньо-професійної програми «Екологія та охорона навколишнього середовища»
на тему: Метанова ферментація гною великої рогатої худоби

Виконав: здобувач ІІ курсу, групи **ЗМ**

Керівник: _____ (підпис)
Човча Владислав Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові повністю)
Бублієнко Наталя Олександрівна
(прізвище, ім'я та по батькові повністю) _____ (підпис)

Консультанти _____ (підпис)
_____ (прізвище та ініціали) _____ (підпис)
_____ (прізвище та ініціали) _____ (підпис)
_____ (прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Рецензент _____ (підпис)
Ющенко Н.М.
(прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Засвідчую, що в цій кваліфікаційній роботі немає запозичень із праць інших авторів без відповідних посилань.

Здобувач _____ (підпис)

Київ – 2021 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Інститут (факультет) Біотехнології та екологічного контролю

Кафедра Екологічної безпеки та охорони праці

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 101 «Екологія»

(код і назва)

Освітньо-професійна програма «Екологія та охорона навколишнього середовища»

(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри доц. Семенова О.І.

“ 27 ” жовтня 2020 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Човчі Владислава Сергійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Метанова ферментація гною великої рогатої худоби

керівник роботи Бублієнко Наталія Олександрівна, кандидат технічних наук, доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “26” жовтня 2020 року №868кс

2. Строк подання здобувачем роботи 01 лютого 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи загальний об'єм реакторів 1,5 дм³ з об'ємом субстрату 1,05 дм³, максимальний об'єм одного газгольдера 2,0 дм³, концентрація субстратів 2 %, 4 %, 6 % та 8 %.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. Розділ 1. Сучасний стан виробництва біогазу в Україні. Розділ 2. Об'єкти та методи досліджень. Розділ 3. Експериментальна частина. Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу

АНОТАЦІЯ

Човча В.С. Метанова ферментація гною великої рогатої худоби. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня магістра за спеціальністю 101 «Екологія» (ОПП «Екологія та охорона навколишнього середовища»). – Національний університет харчових технологій МОН України, Київ, 2021.

Останнім часом у світі активно використовують біогаз та шукають способи підвищення ефективності його добування.

В магістерській роботі досліджено вихід та склад біогазу залежно від масової частки конденсату в субстраті під час спільного бродіння коров'ячого гною з конденсатом газифікації деревної тріски та кісткового конденсату, а також залежність виходу біогазу від вмісту сухої речовини.

Показано, що з конденсатовмісних субстратів утворилось більше біогазу порівняно з контрольним субстратом, що не містив у своєму складі конденсату.

Наукова новизна:

1. За мезофільного температурного режиму встановлена можливість анаеробної метанової конверсії субстрату, який складається з коров'ячого гною та конденсатів газифікації відходів, що дозволило встановити граничну масову частку конденсату в субстраті, яка не повинна перевищувати 8 %.

2. Встановлено, що зі збільшенням масової частки конденсату в субстраті зменшується ступінь конверсії сухої органічної речовини субстрату в біогаз, а збільшення виходу біогазу відбувається за рахунок перероблення органічних речовин конденсату.

Практичне значення: Отримані експериментальні дані щодо параметрів метанової конверсії субстрату, що складається з коров'ячого гною та конденсатів від газифікації відходів, можуть бути використані при проектуванні промислових установок для одержання біогазу. Використання технології

зменшить кількість відходів та збільшити виробництво біогазу, який буде використаний як альтернативне джерело енергії.

Ключові слова: БІОГАЗ, МЕТАНОВЕ БРОДІННЯ, ГАЗИФІКАЦІЯ БІОМАСИ, КОНДЕНСАТ.

ANNOTATION

Chovcha V. Methane fermentation of cattle manure. – Qualifying scientific hearing on the rights of the manuscript.

Qualification work for a master's degree in specialty 101 «Ecology» (EPP «Ecology and Environmental Protection»). – National University of Food Technologies, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

Recently, the world is actively researching biogas and looking for ways to improve the efficiency of its production.

The master's thesis investigates the yield and composition of biogas depending on the mass fraction of condensate in the substrate during co-fermentation of cow manure with wood chips gasification condensate, as well as the dependence of biogas yield on dry matter content.

It is shown that more biogas was formed from condensate-containing substrates compared to the control substrate, which did not contain condensate.

Scientific novelty:

1. The mesophilic temperature regime established the possibility of anaerobic methane conversion of the substrate, which consists of cow manure and condensates of waste gasification, which allowed to set the maximum mass fraction of condensate in the substrate, which should not exceed 8 %.

2. It is established that with the increase of mass fraction of condensate in the substrate the degree of conversion of dry organic matter of the substrate into biogas decreases, and the increase of biogas yield occurs due to processing of organic substances of condensate.

Practical significance: The obtained experimental data on the parameters of methane conversion of the substrate, consisting of cow manure and condensates from gasification of waste, can be used in the design of industrial plants for biogas production. The use of technology will reduce waste and increase the production of biogas, which will be used as an alternative energy source.

Keywords: BIOGAS, METHANE FERTILIZATION, BIOMASS
GASIFICATION, CONDENSATE.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	9
ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ В УКРАЇНІ.....	13
1.1 Джерела утворення гною.....	13
1.2 Характеристика гною.....	14
1.3 Сучасний стан поводження з гноєм у сільському господарстві	16
1.4 Негативний вплив гною на довкілля.....	17
1.5 Виробництво біогазу в Україні.....	20
1.6 Економічні переваги виробництва біогазу.....	22
1.7 Біохімізм і мікробіологія метанового бродіння.....	24
РОЗДІЛ 2	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
2.1 Об'єкти досліджень	28
2.1.1 Склад та властивості конденсату.....	31
2.2 Лабораторна установка	33
2.2.1 Обладнання для інструментальних вимірювань.....	34
2.3 Методи дослідження.....	35
2.3.1 Визначення сухих речовин в субстраті.....	36
2.3.2 Визначення вмісту золи у сухому залишку.....	36
2.3.3 Визначення ХСК.....	36
2.3.4 Визначення вмісту фенольних сполук.....	36
2.3.5 Визначення рН.....	36
2.3.6 Визначення тривалості лаг-фази та інтенсивності виходу метану...	36
2.3.7 Визначення СОР.....	37
2.3.8 Методика визначення виходу метану.....	38
2.3.9 Методика визначення об'єму вироблення біогазу.....	40

2.4 Статистична обробка результатів.....	40
РОЗДІЛ 3	
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	43
3.1 Вихід та склад біогазу залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті (серія 1).....	43
3.1.1 Вихід метану з органічної речовини конденсату та перетворення її на біогаз.....	48
3.2 Вихід та склад біогазу залежно від масової частки «кісткового» конденсату в субстраті (серія 2).....	50
3.3 Вихід та склад біогазу залежно від додавання різних видів біовугілля (серія 3).....	52
ВИСНОВКИ.....	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ВРХ	Велика рогата худоба
ДК	Державний класифікатор
ЄС	Європейський Союз
НАН	Національна Академія Наук
ПКУ	Податковий кодекс України
СОР	Суха органічна речовина
СР	Суха речовина
ТЧ	Тверді частинки
ФС	Фенольні сполуки
ХСК	Хімічне споживання кисню

ВСТУП

Виробництво та енергетичне використання біогазу є одним із важливих секторів відновлюваної енергетики.

На цей час перспективною є переробка біомаси та органічних відходів методами біологічної або термічної конверсії для отримання газового палива. За останні три роки майже втричі зросли потужності біогазових установок в Україні.

Україна має малозадіяний потенціал розвитку відновлюваних джерел енергії – виробництво біогазу з відходів тваринництва.

Актуальність роботи. Одне з важливих завдань, які стоять перед Україною, полягає в максимальному використанні власних відновлюваних енергетичних ресурсів, зокрема, біомаси, замість природного газу. На державному рівні енергетичне використання біомаси частково стимулюється встановленням «зеленого тарифу» на електроенергію з біомаси. Внаслідок цього суттєво зростає попит на біомасу як паливо, що потребує детальнішої оцінки наявних та перспективних ресурсів біомаси, придатної для енергетичного використання, та наукових досліджень у напрямку підвищення ефективності її використання.

Мета роботи полягає у дослідженні ефективності перетворення в біогаз коров'ячого гною і конденсатів від газифікації відходів.

Для виконання поставленої мети вирішувались такі завдання:

- охарактеризувати сучасний стан поводження з коров'ячим гноєм в Україні на крупних сільських господарствах України;
- оцінити шкідливий негативний вплив коров'ячого гною на довкілля;
- охарактеризувати сучасні біотехнології перетворення органічних речовин у біогаз у світі та в Україні;
- проаналізувати існуючі результати стосовно виходу біогазу під час бродіння коров'ячого гною, у тому числі разом із різними конденсатами газифікації біомаси.

Об'єкт дослідження: гній великої рогатої худоби та конденсати від газифікації відходів.

Предмет дослідження: метанова ферментація гною великої рогатої худоби з конденсатами від газифікації відходів.

Методи досліджень. Досягнення поставленої в роботі мети було реалізовано з використанням експериментальних, розрахункових та теоретичних методів досліджень:

- об'єм біогазу вимірювали методом витискання води з накопичувача;
- вміст метану у біогазі вимірювали методом моделювання з використанням удосконаленої математичної моделі Гомпертца.
- вміст сухої речовини та вміст золи в сухому залишку визначали гравіметричним методом;
- обробку отриманих експериментальних даних проводили методом послідовних наближень до вимог ДСТУ EN 12048:2005² та теорії похибок.

Наукова новизна:

1. За мезофільного температурного режиму встановлена можливість анаеробної метанової конверсії субстрату, який складається з коров'ячого гною та конденсатів газифікації відходів, що дозволило встановити граничну масову частку конденсату в субстраті, яка не повинна перевищувати 8 %.

2. Встановлено, що зі збільшенням масової частки конденсату в субстраті зменшується ступінь конверсії сухої органічної речовини субстрату в біогаз, а збільшення виходу біогазу відбувається за рахунок перероблення органічних речовин конденсату.

Практичне значення: Отримані експериментальні дані щодо параметрів метанової конверсії субстрату, що складається з коров'ячого гною та конденсатів від газифікації відходів, можуть бути використані при проектуванні промислових установок для одержання біогазу. Використання технології зменшить кількість відходів та збільшить виробництво біогазу, який буде використаний як альтернативне джерело енергії.

Особистий внесок здобувача: Кваліфікаційна робота виконана самостійно здобувачем. Здійснено аналіз літературних даних, проведені експериментальні дослідження та статистичне оброблення отриманих результатів.

Експериментальна частина проводилась в Інституті відновлювальної енергетики НАН України, за керівництвом доц. Четверика Г.О.

Аналіз інформації, планування процесу та написання кваліфікаційної роботи здійснювались за безпосередньою участю наукового керівника к.т.н., доцента Бублієнко Н.О.

Структура і обсяг кваліфікаційної роботи: Робота складається із вступу, 3 розділів, у тому числі висновків, списку використаних джерел із 26 найменувань. Роботу викладено на 58 сторінках друкованого тексту, ілюстровано 11 рисунками, 17 таблицями.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ В УКРАЇНІ

1.1 Джерела утворення гною

Утримання та розведення сільськогосподарських тварин або птиці у великих масштабах, коли їх поголів'я на окремих фермах сягає тисяч, сотень тисяч або навіть мільйон голів вважається промисловим тваринництвом. Переважно завдяки промисловим фермам виробництво м'ясних та м'ясо-молочних продуктів за останні 30 років зросло майже удвічі.

Значна частина сільськогосподарських тварин і птиці утримується на великих промислових фермах, які згубно впливають на стан довкілля у зв'язку з утриманням великої кількості тварин на обмеженій площі, що потребує оцінки фахівцями небезпеки цих явищ.³

Розвиток тваринництва, забезпечує населення необхідними продуктами харчування, рослинницьку галузь – органічними добривами, що сприяє підвищенню родючості ґрунту, збільшенню вмісту поживних елементів у ньому, активізує розвиток мікроорганізмів, які беруть активну участь у процесах гумусоутворення, впливають на склад ґрунтового повітря, цикли перетворення нітрогеновмісних сполук, однією з важливих ланок яких є фіксація нітрогену ґрунтовими мікроорганізмами.

В таблиці 1.1. наведені дані щодо кількості відходів, що утворюються на тваринницьких комплексах.

Таблиця 1.1 – Кількість відходів, що утворюються на тваринницьких комплексах, та їх склад⁴

Вид тварин	Вихід гною, кг/добу	Біогенний склад (% від сухої речовини свіжого гною)		
		Нітроген загальний	P ₂ O ₅	K ₂ O
Кабан	11,1	4,2	1,8	2
Свиноматка	8,8 – 15,2	5	2,1	2,5

Закінчення таблиці 1.1

Вид тварин	Вихід гною, кг/добу	Біогенний склад (% від сухої речовини свіжого гною)		
		Нітроген загальний	P ₂ O ₅	K ₂ O
Свиня	3,5 – 6,6	8	3,5	4,3
Корова	55	10	5,2	6,1
Бик	40	3,2	2,0	3,1
Теля	14 – 35	2,7	0,8	1,2

Щодобове утворення гною для худоби складає 8 – 10 %, а для свиней – 6 – 8 % від живої маси. Об'єм відходів залежить від застосовуваного способу миття підлог у тваринницьких приміщеннях. Сімейна ферма усього на 10 голів худоби щорічно дає 20 т твердих і до 40 м³ рідких відходів.

Отже, основним джерелом утворення гною є великі тваринницькі комплекси. Чимало гною збирається і в фермерських господарствах. Тому виникає загроза накопичення великої кількості відходів тваринництва і постає питання їх утилізації.

1.2 Характеристика гною

Гній – це суміш органічних і неорганічних речовин розчинених у воді, яка складається із твердих і рідких виділень сільськогосподарських тварин, і містить неперетравлені рештки корму та підстилкові матеріали. З точки зору фізико-хімічної характеристики рідкий гній (стоки) тваринницьких підприємств являють собою складну неоднорідну, багатокomпонентну гетерогенну систему, яка включає механічні домішки, грубодисперсні, колоїдно-дисперсні та іоно- чи молекулярно-дисперсні частинки, розчинені у воді. Кожна із них характеризується особливими властивостями, різною будовою, молекулярною масою, розмірами, які необхідно враховувати при розробці способів очистки рідких стоків тваринного походження.⁵

Склад та властивості гною залежать від виду тварин, хімічного складу кормів, наявності, кількості і якості підстилки, способу його видалення та умов зберігання. Залежно від способу утримання тварин розрізняють підстилковий (твердий) і безпідстилковий (напіврідкий, рідкий) гній. Підстилковий гній, крім екскрементів тварин, містить підстилку близько 25 % сухої речовини і 75 % води. Такий гній в середньому містить 0,5 % нітрогену, 0,25 % фосфору, 0,6 % калію і 0,35 % кальцію. Відомо, що фосфор і калій з підстилкового гною засвоюються рослинами так само, як і з мінеральних добрив.⁶

Склад та властивості гною тварин залежать і від характеристики ґрунтів, на яких вирощуються кормові культури. Кормові культури, вирощені на бідних ґрунтах, завжди гіршої якості, а при згодовуванні тваринам утворюють гній з низьким вмістом елементів живлення для рослин. Хімічний склад екскрементів, який залежить в основному від кормового раціону, визначає їх властивості та здатність до переробки на добрива або біогаз. Це пояснюється тим, що з екскрементами виділяється основна частка поживних речовин, спожитих твариною з кормами. Як було відзначено раніше суха речовина екскрементів тварин на 75 – 80 % складається із органічної речовини та лише 15 – 25 % із золи (мінеральна частина).⁷

Податкові органи зазначають, що відповідно до ДК 005-96 (Класифікатора відходів) відходи, утворені внаслідок вирощування тварин та виробництва продукції тваринництва і птахівництва, включено до групи відходів 01, класифікаційне угруповання 012, коди 0121.2.6.03 «Екскременти, сечовина та гній (включно струхлявіле сіно та солону) від худоби» та 0124.2.6.03 «Послід пташиний».

Гній належить до IV класу небезпеки відходів, тому при визначенні податкового зобов'язання з екологічного податку, що справляється за розміщення відходів з урахуванням відповідного рівня небезпеки, для гною застосовується ставка 2,93 грн. за 1 т (відповідно до п. 246.2 ст. 246 ПКУ).⁸

Цим Кодексом також передбачено, що у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення атмосферного повітря або водних об'єктів, ставки податку збільшуються втричі.

Крім того, передбачено застосування до ставок податку коефіцієнта, який встановлюється залежно від місця (зони) розміщення відходів у навколишньому природному середовищі (у межах населеного пункту або на відстані менше ніж 3 км від таких меж ставки податку збільшуються втричі).

1.3 Сучасний стан поводження з гноєм у сільському господарстві

В Україні наразі немає жорстких вимог до того, як ферми будуть утилізувати відходи. Гній або послід може накопичуватися та зберігатися у спеціальних сховищах (з можливим подальшим компостуванням, або вермикультивуванням частини фракції при розділенні на фракції), піддаватися анаеробній біологічній обробці для одержання біогазу, фізико-хімічній або механіко-біологічній обробці.

На практиці, на більшості ферм використовується саме варіант накопичення та зберігання відходів – гній та послід накопичуються та зберігаються деякий час у лагунах. Після цього гній або послід вносяться на поля як органічне добриво. Таке поводження з відходами не є екологічною проблемою, якщо ферма мала або середня і обсяги утворення відходів невеликі, дотримані правила безпеки поводження з відходами та режим внесення відходів у ґрунти. За таких умов гній та послід є цінним органічним добривом.⁴

Проблеми виникають, коли порушуються правила поводження з відходами і коли такий спосіб застосовується на великих промислових фермах. Промислові ферми мають поголів'я у сотні тисяч голів тварин або мільйони голів птахів на рік і, відповідно, тисячі кубічних метрів відходів, які збирають у лагуни та зберігають від декількох місяців до року перед винесенням на поля. В Україні близько 50 % тваринницьких ферм – промислові. При зберіганні тисяч метрів кубічних відходів у лагунах можливе незаплановане витікання гноївки у

навколишнє середовище через розгерметизацію лагун, змив, перевищення лімітів наповнення лагун.

1.4 Негативний вплив гною на довкілля

При понаднормовому внесенні у ґрунт, потраплянні до підземних та поверхневих вод, гній та послід є забрудниками. Гній або послід багаті на нітроген, фосфор та інші макроелементи, які при потраплянні у воду роблять її непридатною для питного водопостачання, завдають шкоди водно-болотним угіддям та водним екосистемам. Зокрема, перенасичення поживних речовин у воді спричиняє евтрофікацію – надлишок нітрогену, фосфору тощо, починають активно рости та розмножуватися водорості, відбувається «цвітіння» водойм. За відсутності кисню гине риба та інші мешканці водойм.

Також відбувається перенасичення ґрунту поживними речовинами. Надлишок поживних речовин та важких металів, які містяться у кормах для великої рогатої худоби, призводить до зменшення родючості ґрунтів та скорочення кількості земель, придатних для сільського господарства.

Гній та послід також містять патогени, бактерії, стійкі до антибіотиків, і тому можуть стати причиною поширенням хвороб. Близько половини всіх антибіотиків у світі використовуються саме в тваринництві для запобігання хворобам. Надмірне використання антибіотиків на фермах призводить до виникнення у бактерій стійкості до антибіотиків. Через гній або послід вони потрапляють до навколишнього середовища і спричиняють захворювання тварин та людей. Наприклад, у відходах промислових ферм може міститися метицелінрезистентний стафілокок – смертельно небезпечна бактерія, стійка до антибіотиків.

На атмосферне повітря суттєво впливає неправильне зберігання та використання безпідстилкового гною. У випадку зберігання його у відкритому стані випаровується і потрапляє в атмосферу аміак, молекулярний азот та інші його сполуки. У тваринницьких комплексах в процесі дихання тварин та шумування гною утворюються гази, головним чином, CO_2 та CH_4 . З гною можуть

виділятися аміак, сірководень, меркаптани, індол та скатол. Крім газоподібних забруднюючих речовин і мікроорганізмів у повітрі міститься пил від кормів, висихання відходів, вовни та шкіри тварин. Вміст його досягає 4 мг/м³. Один свинарський комплекс на 40 тис. тварин протягом 1 години викидає в атмосферу до 9 кг пилу, до 50 кг аміаку, 5 кг сірководню, більше 80 млрд. мікроорганізмів .

Аміак виділяється в атмосферу переважно під час утворення гною та посліду на полях при вільновигульному утриманні, зберіганні гною та посліду в лагунах та внесенні гною та посліду на поля. Викиди аміаку небезпечні, оскільки аміак може викликати закиснення ґрунтів. На додаток до цього, аміак є передвісником вторинних ТЧ 2,5 мкм та ТЧ 10 мкм в атмосфері, які мають негативний вплив на здоров'я населення. Аміак також є непрямим джерелом оксиду нітрогену, потенційного парникового газу. Враховуючи проблеми з відходами тваринництва, поводження з ними вимагає жорсткого регулювання, особливо для промислових ферм. На рисунку 1.1 наведено процентне співвідношення викидів парникових газів у різних галузях. ⁴

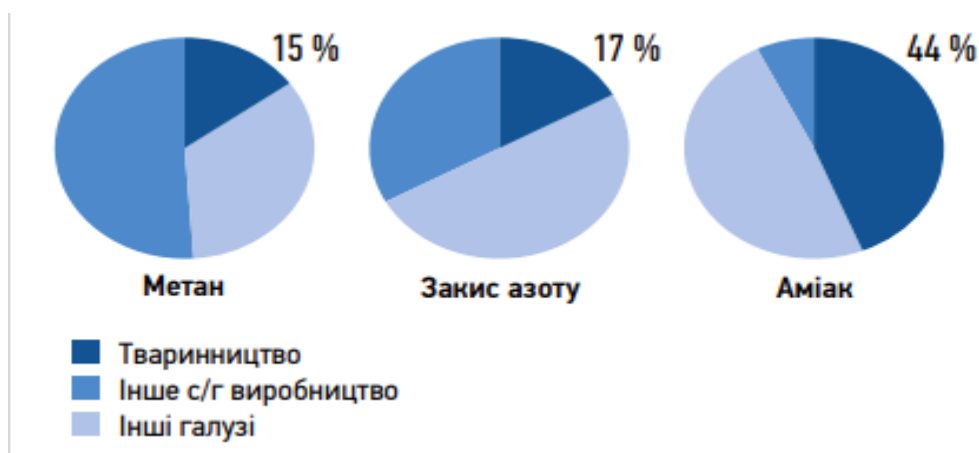


Рисунок 1.1 – Джерела викидів парникових газів

Наприклад, у країнах Європейського Союзу Директива 2010/75/ЄС⁹ щодо промислових забрудників регулює екологічні вимоги для ферм потужністю більше 40 000 курей, 2000 свиней та 750 свиноматок. Вимоги, які висувають перед промисловими фермами щодо поводження з відходами та запобігання забрудненню унеможливають збір та накопичення відходів у відкритих лагунах в обсягах, характерних для України.

В таблиці 1.2 наведені питомі викиди парникових газів та забруднюючих речовин.

Таблиця 1.2 – Кількість парникових викидів в досліджуваних господарствах, кг/гол/рік.¹⁰

Господарство	CO ₂ – всього	CO ₂ – від тварин	NH ₄		N ₂ O – від гною	Сума забруднюючих речовин
			всього	від гною		
АФ Горинь	3768	327,93	132,4	5,8	1,34	137,99
ПП Прогрес	3083	327,93	111,9	4,9	0,61	137,98
АФ Медобори	3204	338,76	115,9	5,0	0,68	142,55
ПАП Дзвін	3493	358,01	124,0	6,3	0,95	150,65
ТОВ Галичина	3119	331,54	113,2	4,9	0,62	139,56
ПОП Іванівське	4017	332,14	142,7	6,23	1,37	141,27

На тваринницьких фермах, що спеціалізуються на виробництві молока, основними забруднювачами є дійні корови, оскільки їх кількість є найбільшою в структурі утримуваного стада; у них найбільша жива маса серед утримуваних тварин і, відповідно, утворюють найбільше гною; вони потребують велику кількість споживання енергії (корму) для підтримання життєдіяльності, для виношування телят, для лактації, для випасання (де передбачена така система утримання) та інше.

Загальна кількість викидів забруднюючих речовин від утримуваних корів в господарстві залежить від загальної кількості утримуваних корів та їх живої маси. Найбільший вклад у викиди забруднюючих речовин як від тварин, так і від їх життєдіяльності дає аміак – 83 %, найменше метантиол – 0,01 %. У відсотках рівень викидів складає для: сірководню – 1,36; метанолу – 3,08; фенолу – 0,62;

етилформиату – 4,77; пропіональдегіду – 1,57; гексанової кислоти – 1,86; диметилсульфіду – 2,41; метантиолу – 0,01; метиламіну – 1,23.¹⁰

Забруднення навколишнього середовища багато в чому визначається складом гнойових стоків, які залежить від таких основних факторів як: виду сільськогосподарських тварин, їх чисельності, якості та кількості кормів, росту, статі та маси тварин, напряму тваринництва, способу утримання та способів видалення гною. Рідкий гній містить значну кількість патогенних організмів, в процесі анаеробного його розкладу утворюються шкідливі гази (сірководень, аміак та ін.). Тому за відсутності належного контролю за його збереженням та використанням створюється реальна загроза поширення інфекційних хвороб у зоні тваринницьких комплексів.⁴

Внесення безпідстилкового гною та тваринницьких стоків від великої рогатої худоби і свиней у ґрунт призводить до бактеріального його зараження. Патогенні бактерії зберігаються в ґрунті в умовах зрошування протягом 4 – 6 місяців. Сільськогосподарські культури, які вирощують на таких ґрунтах, заражуються патогенними бактеріями. У випадку внесення стоків у ґрунт методом дощування на відстань до 400 м поширюються яйця гельмінтів.

Тваринницькі комплекси забруднюють поверхневі водойми, підземні води, внаслідок цього велика кількість біогенних елементів надходить у ці джерела. В природних водоймах гнойова рідина викликає масове отруєння водних організмів. У воді різко зростає кількість аміаку і зменшується вміст кисню. Таким чином, існує необхідність розробки шляхів утилізації та раціонального використання відходів тваринництва.

1.5 Виробництво біогазу в Україні

В Україні виробництво біогазу з відходів тваринництва розвивається надзвичайно низькими темпами. Станом на 2018 рік у нас діє шість біогазових установок, що використовують гній або послід. Декілька проектів біогазових установок перебувають на стадії будівництва. Проте потенціал отримувати біогаз шляхом анаеробного зброджування відходів тваринництва набагато

більший. В Україні поголів'я тварин становить 3 млн голів великої рогатої худоби (ВРХ), 9,1 млн свиней та 270,8 млн птиці. У перерахунку на відходи, це становитиме до 18,7 млн м³ гною ВРХ, 210 млн м³ гною свиней та 2023 млн м³ посліду птахів. З цих відходів можливо отримувати від 3568 Нм³ до 6236 Нм³ біогазу на рік, або від 2108 млн Нм³ до 3457 млн Нм³ біометану на рік.⁹

Таблиця 1.3 – Потенціал отримання біогазу з відходів тваринництва в Україні¹²

	Поголів'я, млн голів	Вихід гною, м ³ /тварино- -місце/рік	Вихід біогазу, Нм ³ /т субстрату		Вміст метану, %	Вихід біогазу, Нм ³ /рік		Вихід біометану, Нм ³ /рік
			діапазон вимірів	серед не		мін	макс	
ВРХ	2,5	7,5 – 21,0	20 – 30	25	60	485	1360	279
Свині	7,9	1,2 – 6,0	20 – 35	28	65	521	1256	153
Птиця	230,3	7,5 (на 100 тварино- місць на рік)	130 – 270	140	64	2095	2095	1347

Для розрахунку використовувалися лише дані щодо великої рогатої худоби, свиней та птиці, оскільки ці напрями забезпечують найбільшу частку в тваринництві і є найбільшими за поголів'ям. Проте оцінки виходу відходів від них є приблизними. Оцінки виходу гною, посліду та біогазу дуже залежать від конкретних умов та технології. Зокрема, вихід гною (та меншою мірою посліду) залежать від віку тварин, а також від місцевих рамок умов та умов утримання.

Наприклад, залежно від умов утримання, гній може мати високий показник вмісту води, що є одним із вирішальних чинників при зброджуванні, адже великий вміст води знижує інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму реактора. Часто вміст органічної сухої речовини є значно нижчим, ніж подані значення. Іншими причинами можуть бути різна якість кормів і залежний від цього склад субстрату. Якщо порівнювати оцінки потенціалу відходів тваринництва з потенціалом інших видів біомаси в Україні (див. таблицю 1.3),

потенціал відходів тваринництва для виробництва енергії в Україні може здатися невеликим. Зокрема, за розрахунками Біоенергетичної Асоціації України економічний потенціал відходів тваринництва у 5 разів нижчий за економічний потенціал соломи зернових культур, або у 4,5 разів нижчий за відходи переробки кукурудзи.¹³

1.6 Економічні переваги виробництва біогазу

Однією з причин використання біогазових установок на основі відходів тваринництва в інших країнах є також економічні вигоди від технології. Істотними перевагами виробництва біогазу є використання власної відновлюваної сировинної бази і відмова від викопних енергоносіїв або імпорту, децентралізація енергопостачання.

Гній та послід – це біомаса, яку можна використовувати для виробництва відновлюваної енергії. Відходи тваринництва утворюються постійно, тваринницькі ферми розташовані по всій території України. Отже, використання відходів тваринництва для виробництва біогазу можливе по всій території України. Завдяки постійно доступній сировині – гною та посліду, – біогаз, а отже електроенергія і тепло, можуть вироблятися протягом усього року, незалежно від погодних умов. Гній та послід ідеально підходять як субстрат, легко змішуються з іншою сировиною. Наприклад, часто використовуються відходи сільгоспвиробництва, біогенні відходи харчової промисловості. Таким чином, можна створювати програми для конкретного місця розташування, що дають змогу раціонально використати наявні ресурси.

Використання біогазу дає населенню дуже цікаві можливості для децентралізованого енергозабезпечення. Одразу після утворення біогаз може бути спалений для виробництва електроенергії та тепла або поданий напряму до бойлера для виробництва тепла. Біогаз може також очищуватися та збагачуватися до біометану та подаватися до робочої газотранспортної мережі. Крім того, збагачений біогаз може використовуватися як пальне в автомобілях на природному газі, на великих центральних когенераційних установках або для

виробництва тепла у високоефективних газових конденсаційних котлах. Наприклад, на фермі, що переробляє гній анаеробним зброджуванням в установці, з утворенням біогазу, подальше його використання можливе для виробництва тепла, електроенергії (спалювання біогазу для нагрівання води та утворення пари, яка пропускається через турбіну для виробництва електроенергії, ця електроенергія може використовуватися на місці виробництва або подаватися в загальну мережу), біогаз може використовуватися локально як заміник природного газу або пропану або очищений біогаз може подаватися до загальної газотранспортної мережі.

На місцевому рівні, за рахунок виробництва біогазу з місцевих ресурсів створюються нові робочі місця у сільських місцевостях (логістика, інженерні послуги та будівництво споруд). На прикладі Німеччини, біоенергетика, займає першу позицію за кількістю робочих місць – 122000 місць, і лише слідом за нею – сонячна енергетика – 120900. Для підприємства перевагами впровадження біогазового заводу є економія на витратах через виробництво електро- та теплової енергії з власної сировини, зменшення залежності від зовнішніх енергоносіїв, можливість забезпечувати енергією інших споживачів. Проте, економічні вигоди від використання біогазу в кожному конкретному випадку залежатимуть від типу відходів, доступних для переробки, інвестиційних можливостей, наявності локального енергетичного ринку та державних ініціатив. Наприклад, в європейській практиці поширені фермерські біогазові установки, які зазвичай належать одному власнику – фермеру, та централізовані біогазові установки, які мають більші потужності та, як правило, є об'єктами кооперативного права власності (належать декільком фермерам) та вважаються більш економічно ефективними (ефект масштабу). В країнах Європейського Союзу період окупності біогазових установок для переробки відходів агропромислового комплексу в середньому становить 6 – 14 років, або з врахуванням зеленого тарифу при продажу електроенергії в мережу – 4 – 8 років.¹⁴

1.7 Біохімізм і мікробіологія метанового бродіння

Метанове бродіння відбувається за різних температур. Виділяють психрофільне ($< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), мезофільне ($20 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) і термофільне ($45 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) бродіння.

Метанове бродіння відбувається в чотири етапи:

1. Гідроліз – перетворення за допомогою бактерій складних початкових полімерних матеріалів на прості розчинні сполуки, доступні іншим мікроорганізмам.
2. Ацидогенез – перетворення цукрів та амінокислот на водень, вуглекислий газ, аміак і органічні кислоти.
3. Ацетогенез – перетворення органічних кислот на аміак, оцтову кислоту, вуглекислий газ та водень.
4. Метаногенез – перетворення археями-метаногенами цих продуктів на вуглекислий газ та метан.

На рис 1.2 наведено схему анаеробного розкладу органічних речовин.

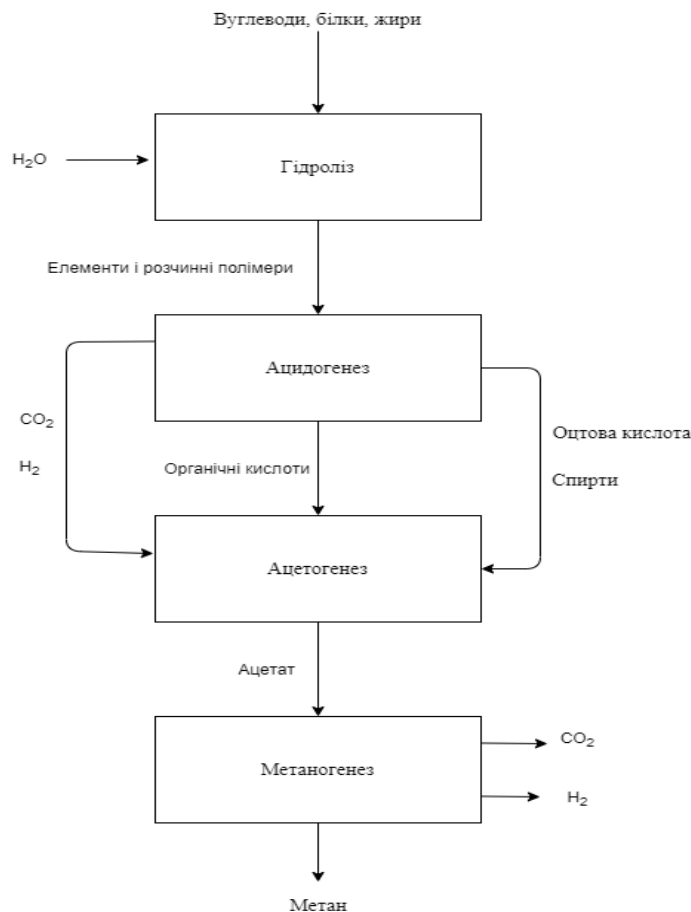


Рисунок 1.2 – Схема анаеробного розкладу органічних речовин

1-й етап. На цьому етапі беруть участь грам-позитивні неспороутворюючі мікроорганізми, які мають амілолітичну, целюлолітичну, протеолітичну, ліполітичну й інші види активностей.

До організмів цієї групи належать: протеолітичні *Eubacterium*, целюлолітичні *Clostridium* (рис 1.3), *Acetobacterium*, облигатні анаероби *Bacteroides* і *Bifidobacteria*, факультативні анаероби *Enterobacteriaceae*.

За допомогою ферментів гідролаз, які синтезуються цими мікроорганізмами, відбувається розкладання біополімерних сполук (вуглеводів, білків, ліпідів, нуклеїнових кислот) до низькомолекулярних органічних речовин (моно- і олігоцукрів, амінокислот і пептидів, гліцерину і карбонових кислот, пуринових і піримідинових основ). До основних продуктів гідролізу належать оцтова, пропіонова, масляна, капронова, мурашина, молочна кислоти; спирти і кетони (метанол, етанол, ацетон); гази (водень, метан, карбон діоксид); вітаміни (В₂, В₁₂). На цій стадії утворюється також невелика кількість діоксиду вуглецю і водню.



Рисунок 1.3 – Грам-позитивна бактерія *Clostridium*¹⁵

2-й етап. На ньому, із одержаних на першому етапі низькомолекулярних органічних речовин, за участю кислотоутворюючих мікроорганізмів (до них належать бактерії *Synthrobacter wolinii*, *Synthrophomonas wolfii*) утворюються різні органічні кислоти (масляна, пропіонова) та їх солі. Потім вони окиснюються до ацетату і діоксиду карбону. На цьому етапі також утворюються водень, аміак і сірководень.

Кислотоутворюючі бактерії є факультативними анаеробними гетеротрофами і найкраще функціонують в діапазоні рН від 4,0 до 6,5. Головним продуктом цього етапу є ацетат.

Наприклад, із 1 моль субстрату (глюкози) утворюється 4 моль водню і 2 моль ацетату:



3-й етап. Ацетогенні мікроорганізми виступають в ролі з'єднувальної ланки між окисненням та утворенням метану. Метаболіти ацидогенних мікроорганізмів за допомогою ацетогенних мікроорганізмів перетворюються на метаногенні речовини, наприклад оцтову кислоту, гідрокарбонат, водень і вуглекислий газ. На цьому етапі з реакційних кінетичних причин та щоб уникнути сповільнення діяльності бактерій гідрогеном (продуктом життєдіяльності організмів), мікроорганізми повинні діяти симбіотично із метаногенними мікроорганізмами. При цьому утворюється субстрат, готовий для остаточного анаеробного розпаду (метаногенна фаза).

4-й етап. На цьому етапі за участю ферментів метаногенних споро- і неспороутворюючих мікроорганізмів (до них належать *Methanobacterium* (рис. 1.4), *Methanospirillum*, *Methanococcus*, *Methanosarcina*, *Methanothrix*) відбувається остаточне перетворення органічних речовин на метан і діоксид карбону. Також на третьому етапі з раніше одержаних діоксиду карбону і водню теж утворюється метан. Так, з ацетату утворюється 72 % метану, а із H_2 і CO_2 – 28 % метану.

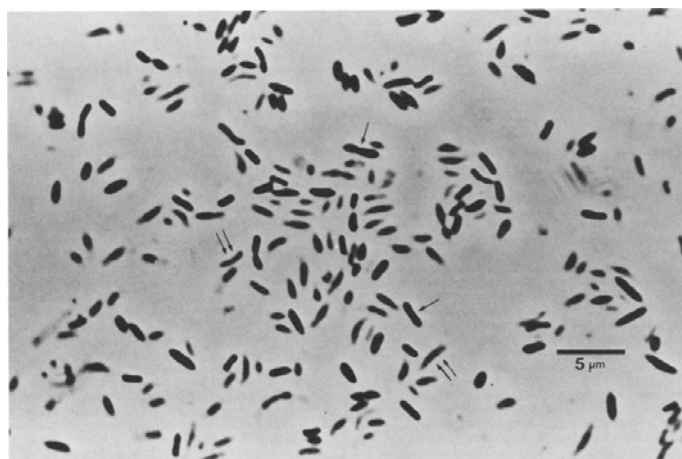
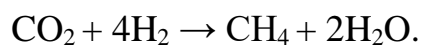


Рисунок 1.4 – Метаногенна бактерія *Methanobacterium*¹³

Метаногенні мікроорганізми цього етапу є облігатними (строгими) анаеробами. Вони виявляють найбільшу активність у вужчому діапазоні рН від 7,0 до 7,8. Метаногени належать до найдавніших живих істот – архібактерій. Вони відрізняються від інших прокариот тим, що у них маленький геном – близько 1/3 генома кишкової палички. За формою клітин метаногени є коками або паличками різних розмірів і рухливості, а деякі можуть утворювати навіть ниткоподібні клітини.

В основі життєдіяльності метаноутворюючих мікроорганізмів лежить здатність відновлювати діоксид карбону за такою реакцією:



РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

Для проведення експериментів було взято коров'ячий гній, відібраний на одному з приватних домогосподарств. Коров'ячий гній було взято як основний субстрат, оскільки він є найбільш доступним і розповсюдженим різновидом сировини, придатної до виробництва біогазу, містить у значній кількості власні метаноутворюючі бактерії, легше від інших подібних субстратів піддається бродінню.

Для проведення першої серії експериментів було підготовлено чотири субстрати з масовою часткою «деревного» конденсату від 0 % до 10 %: К-0; К-4; К-6; К-8; К-10 відповідно. Компоненти для приготування субстратів були відібрані з ємностей з інокулятом об'ємом 10 дм³, гною об'ємом 6 дм³ та «деревним» конденсатом об'ємом 1 дм³. Характеристики коров'ячого гною, інокуляту та «деревного» конденсату представлено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики гною, інокуляту та «деревного» конденсату

Компоненти субстратів	СР, %	Зольність СР, %	СОР, %	ХСК, г О ₂ /дм ³
Коров'ячий гній	22,87±0,21	37,33±0,3	14,33±0,27	35,14±5,27
Інокулят	2,7±0,01	27,62±0,22	1,95±0,07	
Конденсат	2,38	12,9	2,01	110,4

Склад контрольного субстрату було підбрано так, щоб співвідношення між СОР гною та СОР інокуляту становило 1:1 (див. табл. 2.2). Було підготовлено субстрати К-0, К-4, К-6, К-8 та К-10, які містили однакову кількість СОР гною. В табл. 2.2 наведено характеристики субстратів.

Таблиця 2.2 – Характеристики гною, інокуляту та «деревного» конденсату

Характеристики субстратів та їх складових частин	К-0	К-4	К-6	К-8
1	2	3	4	5
Маса субстрату, г, у тому числі:	1050	1050	1050	1050
коров'ячий гній, г	89	89	89	89
інокулят, г	653	653	653	653
«деревний» конденсат, г	0	40	60	80
дистильована вода, г	308	268	248	228
Склад субстрату, у тому числі:				
коров'ячий гній, %ваг	8,5	8,5	8,5	8,5
інокулят, %ваг	62,2	62,2	62,2	62,2
«деревний» конденсат,%ваг	0	4	6	8
дистильована вода, %ваг	29,3	25,3	21,3	17,3
Вміст СОР у свіжому субстраті, г, у тому числі:	2,8	13,6	14,4	15,1
у гної, г	12,8	12,8	12,8	12,8
у конденсаті, г	0	0,8	1,6	2,3
Співвідношення між СОР гною та СОР конденсату	–	16:1	8:1	5,6:1
Значення ХСК свіжого субстрату, г О ₂ /дм ³ , у тому числі: у коров'ячому гної та інокуляті, г О ₂ /дм ³ у конденсаті, г О ₂ /дм ³	35,14	43,94	48,65	54,12
	35,14	35,14	35,14	35,14
	0	8,8	13,51	19,07

Закінчення таблиці 2.2

1	2	3	4	5
Значення рН	7,9	7,3	7,2	7,1
Загальний вміст ФС, мг/дм ³	13,8	58,4	70,8	103,1

Значення рН конденсату становило 5,5, контрольного субстрату 7,9. Після додавання конденсату до вихідного субстрату значення рН в субстратах зменшилось до 7,1–7,3.

Для проведення другої серії експериментів було підготовлено три субстрати К-8/СР-10; К-8/СР-8 та К-8/СР-3 із вмістом сухої речовини в субстраті 10 %; 8 % та 3 % відповідно. Масова частка «кісткового» конденсату у всіх субстратах становила 8 %. Характеристики коров'ячого гною, інокуляту та «кісткового» конденсату наведено в табл. 2.3

Таблиця 2.3 – Характеристики гною, інокуляту та «кісткового» конденсату

Компоненти субстратів	СР, %	Зольність СР, %	СОР, %	ХСК, г О ₂ /дм ³
Коров'ячий гній	19,37±0,19	14,03±0,15	16,65±0,17	41,64±5,83
Інокулят	2,43±0,01	30,02±0,28	1,7±0,07	40,6±5,7
Конденсат	2,97±0,02	12,8±0,14	2,59±0,04	69,2±9,69

Характеристики субстратів та їхніх складових частин наведено в табл. 2.4

Таблиця 2.4 – Характеристики субстратів та їхніх складових частин з «кістковим» конденсатом

Характеристики субстратів та їх складових частин	К-8/СР-10	К-8/СР-8	К-8/СР-3
1	2	3	4
Маса субстрату, г	1050	1050	1050

Закінчення таблиці 2.4

1	2	3	4
у тому числі:			
гній, г	506	383	73
інокулят, г	281	405	715
«кістковий» конденсат, г	80	80	80
дистильована вода, г	182	182	182
Склад субстрату, у тому числі:			
коров'ячий гній, %ваг	8,5	8,5	8,5
інокулят, %ваг	62,2	62,2	62,2
«кістковий» конденсат, %ваг	0	4	6
дистильована вода, %ваг	29,3	25,3	21,3
Вміст СР, %ваг	3	3	3
Вміст СОР у свіжому субстраті, г, у тому числі:	2,8	13,6	14,4
у гної, г	12,8	12,8	12,8
у конденсаті, г	0	0,8	1,6
Загальний вміст ФС, мг/дм ³	13,8	58,4	70,8

Для проведення третьої серії експериментів використовували субстрат, що складався з коров'ячого гною. Було підготовлено п'ять субстратів. Чотири з них містили біовугілля масою 25 г, виробленого відповідно із таких видів сировини: стебел кукурудзи (СК); лушпиння соняшнику (ЛС); деревної тріски (ДТ); стебел соняшнику (СС). Контрольний субстрат БВ-0 був без біовугілля.

2.1.1 Склад та властивості конденсату

На сьогодні газифікація біомаси відбувається за різними процесами: прямим, оберненим, комбінованим та ін. У цій роботі будемо розглядати конденсат, який отримано за новітньою, перспективнішою технологією, що відома за назвами «часткова газифікація», «окиснювальний піроліз» та ін.¹⁷ За

цією технологією, крім горючого газу, отримують інший корисний продукт – біовугілля, яке можна використовувати як адсорбент або висококалорійне паливо.

Конденсат складається із смоли та підсмольної води (гігроскопічної і пірогенетичної). Масова концентрація смоли в конденсаті може сягати 8 % від сухої маси палива.

Смола – це складна суміш органічних речовин: масова концентрація фенолів та їхніх сполук становить від 10 % до 25 %; кислот – від 10 % до 30 %; нейтральних речовин – від 40 % до 55 %.¹⁸

В Інституті відновлюваної енергетики НАН України було проведено експерименти з часткової газифікації деревної тріски, кісток ВРХ, каналізаційного мулу. В табл. 2.5 наведено загальний вміст ФС, значення ХСК та рН для конденсатів, отриманих під час часткової газифікації зазначених видів біомаси.

Таблиця 2.5 – Властивості та кількість конденсату

Сировина для газифікації, вміст вологи, температура газифікації, назва конденсату	Кількість конденсату, дм ³ /кг палива	Властивості конденсату		
		Масова концентрація ФС, мг/дм ³	ХСК, мг О ₂ /дм ³	рН
1	2	3	4	5
Деревна тріска, 30 %, 510–590 °С, «деревний»	0,4–0,5	1172,3	73214,3	4,0
Кістки ВРХ з деревною тріскою, 25 %, 540–600 °С, «кістковий»	0,25–0,45	665,2	55178,6	9,4

Закінчення таблиці 2.5

1	2	3	4	5
Каналізаційний мул, 12 %, 600–700 °С, «муловий»	0,2–0,32	750,0	37321,4	9,3

Найбільше значення ХСК та вмісту ФС серед досліджуваних видів конденсатів має конденсат, отриманий під час газифікації деревної тріски.

2.2 Лабораторна установка

На рисунку 2.1 показана схема та фото біогазової установки

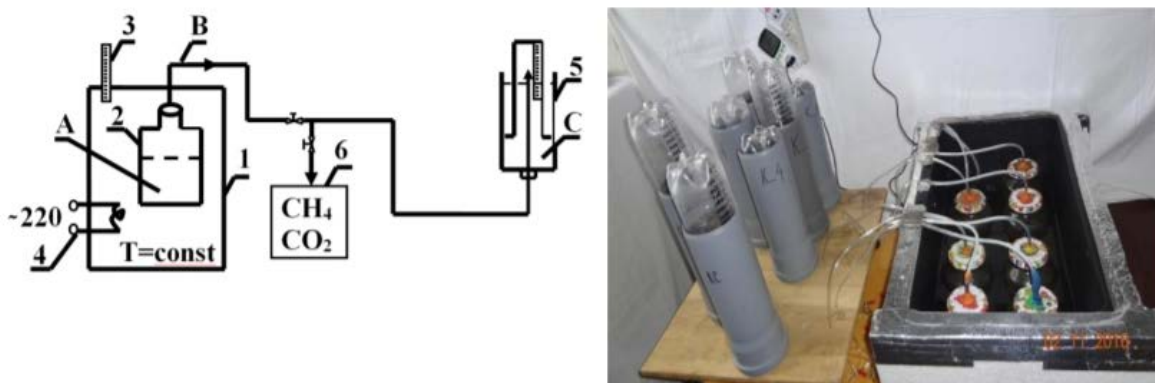


Рисунок 2.1 – Схема та фото лабораторної установки

1 – термостат; 2 – реактори; 3 – ртутний термометр; 4 – електричний нагрівач з регулятором температури; 5 – газгольдери; 6 – газоаналізатор; А – субстрат; В – біогаз; С – розчин NaCl.

Установка складається з термостата, в якому розміщені реактори (8 одиниць), ртутний термометр і терморегулятор. Термостат теплоізований і заповнений водою. Газгольдери (8 одиниць) розміщені і герметично з'єднані з реакторами гнучкими трубками з прозорого полівінілхлориду. Нерухома частина газгольдерів виставлена горизонтально і заповнена 5 %-м розчином NaCl для запобігання розчинення вуглекислого газу у воді. На рухомій частині газгольдерів нанесені позначки для визначення об'єму біогазу. Нагрівання і контроль температури в термостаті здійснювали за допомогою електричного нагрівача «Aquael Easyheater», обладнаного терморегулятором. Потужність

електричного нагрівача становить 100 Вт. Рівномірне температурне поле в термостаті забезпечувалось роботою циркуляційного насоса «Aquael-500». Температуру води в термостаті вимірювали цифровим термометром «РТ-10/ПО1». Температуру в приміщенні вимірювали лабораторним ртутним термометром. Атмосферний тиск у приміщенні вимірювали лабораторним барометром-анероїдом. Для відбору біогазу на аналіз в газоаналізаторі 6 були змонтовані коркові газові крани.

Кожний реактор мав загальний об'єм 1,5 дм³ з об'ємом субстрату 1,05 дм³. Максимальний об'єм одного газгольдера 2,0 дм³. Для створення анаеробних умов у реакторі газовий простір системи реактор – газгольдер продували азотом, об'єм якого утричі перевищував об'єм згаданого газового простору безпосередньо перед початком експерименту.

Усі експерименти було проведено за мезофільного температурного режиму. Температура в термостаті підтримувалась на рівні 35,5±0,2 °С.

2.2.1 Обладнання для інструментальних вимірювань

Перелік обладнання використаного при проведенні експериментальних досліджень, наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Обладнання для інструментальних вимірювань

Показники	Обладнання
1	2
Об'ємна концентрація CO ₂ у біогазі	Хімічний газоаналізатор «ГХЛ-1»
Об'ємна концентрація CO ₂ та CH ₄ у біогазі	Портативний цифровий газоаналізатор «Landtec Gem-500»
Вміст сухої речовини у субстраті	Шафа сушильна «ШСУ-М», t _{max} =130 °С. Ваги лабораторні цифрові «HE-100».
Вміст золи у сухому залишку	Піч муфельна «ГМ-8»: діапазон 100–900 °С. Ваги лабораторні цифрові.

Закінчення таблиці 2.6

1	2
Температура в термостаті	Термометр цифровий «РТ-10/ПО1».
Температура в приміщенні	Термометр ртутний лабораторний.
Атмосферний тиск в приміщенні	Барометр анероїд лабораторний.
Значення рН у субстраті	рН-метр «РН-009(І)»

2.3 Методи дослідження

Загалом було випробувано три види конденсату. Перший конденсат було отримано під час часткової газифікації деревної тріски в газогенераторі оберненого процесу з рухомою зоною газифікації (далі в роботі для зручності викладення матеріалу будемо використовувати термін "деревний" конденсат). Температура газифікації деревної тріски з вмістом вологи до 30% становила 510–590 °С.

Другий конденсат було отримано під час часткової газифікації палива, що складалося з подрібнених кісток ВРХ (вміст вологи – 25 %) та деревної тріски (вміст вологи – 45 %) у співвідношенні 1:1 (далі в роботі будемо використовувати термін «кістковий» конденсат). Температура газифікації становила 540–600 °С.

Третій конденсат було отримано під час часткової газифікації палива, що складалося з висушених осадів каналізаційного мулу, вміст вологи яких становив 12 % (далі в роботі будемо використовувати термін «муловий» конденсат). Температура газифікації становила 600–700 °С.

Було заплановано проведення 3-х серій експериментальних досліджень.

У першій серії досліджували вихід метану залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті.

У другій серії досліджували вихід та склад біогазу залежно від вмісту сухої речовини в субстраті за сталого значення масової частки конденсату в субстраті. Використовували «кістковий» конденсат. Його використання необхідне для перевірки можливості перероблення в анаеробних умовах інших видів конденсатів, отриманих за часткової газифікації біологічної сировини.

У третій серії досліджували вихід метану залежно від додавання різних видів біовугілля до субстрату. Використовували субстрат, що містив коров'ячий гній без конденсату. Біовугілля було виготовлене з таких видів біомаси: стебла кукурудзи, лушпиння соняшнику, деревна тріска, стебла соняшнику.

2.3.1 Визначення сухих речовин в субстраті

Вміст сухих речовин в субстраті визначали за стандартною методикою ДСТУ EN 12048:2005.³ Використовували шафу сушильну «ШСУ-М» та ваги лабораторні цифрові «HE-100».

2.3.2 Визначення вмісту золи у сухому залишку

Вміст золи у сухому залишку визначали гравіметричним методом – використовували піч муфельну «ГМ-8» та ваги лабораторні цифрові «HE-100».¹⁹

2.3.3 Визначення ХСК

Значення ХСК свіжого та переробленого субстратів визначали фотометричним методом в лабораторії Бортницької станції аерації за стандартною методикою.²⁰

2.3.4 Визначення вмісту фенольних сполук

Загальний вміст фенольних сполук у субстраті визначали фотометричним методом в лабораторії «Київводоканалу» згідно стандартної методики.²¹

2.3.5 Визначення рН

Показник рН середовища вимірювали рН-метром «РН-009(І)».

2.3.6 Визначення тривалості лаг-фази та інтенсивності виходу метану

Тривалість лаг-фази та максимальну інтенсивність виходу метану визначали з використанням апроксимації експериментальних даних до математичної моделі Гомпертца. Апроксимацію проводили з використанням

програмного забезпечення MathCad, що дозволяє визначити коефіцієнти заданого рівняння регресії до вибірових даних.

2.3.7 Визначення COP

Вміст COP в субстраті (f_{COP}) обчислювали за залежністю:

$$F_{COP} = \frac{m_{CP} - m_A}{m_S} * 100\% \quad (2.1)$$

де m_{CP} – маса сухої речовини, г;

m_A – маса золи у сухому залишку, г;

m_S – маса свіжого субстрату, г.

Визначення вмісту COP проводилось у свіжому субстраті безпосередньо перед початком експерименту та у збродженій масі відразу після завершення експерименту.

Частину COP свіжого субстрату, яка була розкладена в процесі бродіння обчислювали як різницю між значенням COP у свіжому та переробленому субстратах.²⁰

$$COP_d = COP_{св} - COP_{п}, \quad (2.2)$$

де $COP_{св}$ – значення COP свіжого субстрату, г;

$COP_{п}$ – значення COP переробленого субстрату, г.

Для метанового бродіння, згідно з опублікованими літературними даними, приріст клітинної біомаси становить 7 %. Частину COP субстрату, яка була конвертована в біогаз, обчислювали за залежністю, що враховує приріст клітинної біомаси:²⁸

$$COP_k = 0,93COP_d \quad (2.3)$$

Ефективність перероблення субстрату характеризували ступенями деструкції та конверсії COP. Ступінь деструкції COP субстрату $K_{д,COP}$ визначали за залежністю:²⁶

$$K_{д,COP} = \frac{COP_{св} - COP_{п}}{COP_{св}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Ступінь конверсії COP субстрату $K_{к,COP}$ з урахуванням приросту клітинної біомаси визначали за залежністю:

$$K_{к,COP} = 0,93 \cdot K_{д,COP} \quad (2.5)$$

2.3.8 Методика визначення виходу метану

Для оцінки похибки визначення концентрації метану непрямим методом визначали об'ємну концентрацію метану, вуглекислого газу та інших газів у трьох пробах біогазу за допомогою газоаналізатора «Landtec GEM 500». Максимальне значення об'ємної концентрації інших газів становило 2,06 %, що свідчить про прийнятність такого методу визначення концентрації метану в біогазі. Зазначимо, що близькі результати були отримані і на інших біогазових установках.

У подальших розрахунках приймемо, що концентрація інших газів у біогазі становить 2,5 %, а об'ємну концентрацію метану в біогазі визначали виходячи з того, що за умов збалансованого та стійкого виділення біогазу справедливо:²³

$$C_{CH_4} + C_{CO_2} = 95 - 100 \%, \quad C_{IH} \leq 2,5 \%, \quad (2.6)$$

$$\text{тобто } C_{CH_4} = (97,50 \pm 2,50 \%) - (C_{CO_2} \pm 0,05 \%),$$

де C_{CH_4} – об'ємна концентрація метану в біогазі, %;

C_{CO_2} – об'ємна концентрація вуглекислого газу в біогазі, %;

C_{IH} – об’ємна концентрація інших газів у біогазі, крім метану та вуглекислого газу, яку приймемо за 2,5 %

Середню об’ємну концентрацію метану в біогазі, яку було отримано за увесь період бродіння, визначали за залежністю:²⁴

$$C_M = \frac{\sum_i C_{M,i} V_{\text{БГ},i}}{\sum_i V_{\text{БГ},i}} \quad (2.7)$$

де $C_{M,i}$ – об’ємна концентрація метану в біогазі для i -го зняття показів, %;

$V_{\text{БГ},i}$ – об’єм біогазу, визначений за (2.2), дм^3 .

Із субстрату, для окиснення органічних речовин якого потрібно 1 г кисню, може теоретично утворитись $350 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4$. З урахуванням приросту клітинної біомаси, що становить 7 % для метанового бродіння, теоретично можливий метановий потенціал зазначеного субстрату становить $325 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4$.

Накопичувальний вихід біогазу ($Y_{\text{БГ}}$), вихід метану (Y_M) за час бродіння τ_n визначали за залежностями:²⁵

$$Y_{\text{БГ}}(\tau_n) = \sum_{i=1}^{i=n} V_{\text{БГ}}(\tau_i), \quad Y_M(\tau_n) = \sum_{i=1}^{i=n} V_M(\tau_i) \quad (2.8)$$

де $V_M(\tau_i) = V_{\text{БГ}}(\tau_i) C_M(\tau_i)$ – об’єм біогазу для i -го зняття показів, дм^3 .

Інтенсивність виходу біогазу $I_{\text{БГ}}(\tau_n)$ та інтенсивність виходу метану $I_M(\tau_n)$ з одиниці об’єму корисного реактора, наповненого субстратом на момент часу τ_n визначали за залежністю:²⁶

$$I_{\text{БГ}}(\tau_n) = \frac{Y_{\text{БГ}}(\tau_n)}{V_S \cdot \tau_n}, \quad I_M(\tau_n) = \frac{Y_M(\tau_n)}{V_S \cdot \tau_n}, \quad (2.9)$$

де V_S – об’єм реактора, наповненого субстратом, дм^3 .

Вихід метану з органічної речовини конденсату та ступінь її переробки:

$$Y_M(S_1 + S_2 + S_3) = Y_M(S_1) + Y_M(S_2) + Y_M(S_3), \quad (2.10)$$

де $Y_M(S_1 + S_2 + S_3)$ – вихід метану з субстрату, дм^3 ;

$Y_M(S_1)$ – вихід метану з розчиненої в конденсаті органічної речовини, дм^3 ;

$Y_M(S_2)$ – вихід метану з СОР гною, дм^3 ;

$Y_M(S_3)$ – вихід метану з СОР конденсату, дм^3 ;

3) питомий вихід метану з переробленої сухої органічної речовини в усіх субстратах однаковий.

2.3.9 Методика визначення об'єму вироблення біогазу

Об'ємну концентрацію вуглекислого газу в біогазі визначали за допомогою хімічного газоаналізатора «ГХЛ-1». Похибка вимірювань становить $\pm 0,05\%_{\text{об}}$.

Об'єм виробленого біогазу визначали за методом витискання води з накопичувача. Вимірювання об'єму біогазу здійснювали візуально за показами рухомої частини газгольдера. Об'єм виробленого біогазу приведено до нормальних умов для сухого газу:

$$V_{\text{БГ, н.у}} = \frac{T_0 P_L}{T_L P_0} \left(1 - \frac{P_H}{P_L}\right) V_{\text{БГ}}, \quad (2.11)$$

де T_0 , К та P_0 , кПа – температура та атмосферний тиск за нормальних умов відповідно;

T_L , К та P_L , кПа – температура та атмосферний тиск в лабораторному приміщенні, за яких виконувалось вимірювання об'єму виробленого біогазу;

$V_{\text{БГ}}$ – об'єм виробленого біогазу за умов навколишнього середовища, дм^3 ;

P_H – тиск насиченої водяної пари, кПа.

2.4 Статистична обробка результатів

Визначення похибок серії вимірів вмісту сухої речовини в субстраті та вмісту золи у сухому залишку.

1. Середнє арифметичне значення серії вимірів:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i, \quad (2.12)$$

де a – середнє арифметичне

a_i – результат вимірювання;

i – номер результату вимірювання;

n – кількість проведених вимірювань.

2. Відхилення кожного виміру від середнього арифметичного значення:

$$\Delta a_i = |a - a_i| \quad (2.13)$$

3. Середнє квадратичне значення похибки серії вимірів:

$$\Delta S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.14)$$

4. Значення надійності вимірів 95 %. Значення коефіцієнту Стьюдента знайдемо в таблиці.

$$t_{\alpha=0,95}(n = 6) = 2,45 \quad (2.15)$$

5. Границі довірчого інтервалу:

$$\Delta \alpha = t_{\alpha}(n) \Delta S_a \quad (2.16)$$

6. Похибка серії вимірів:

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta \alpha}{a} \cdot 100\% \quad (2.17)$$

Визначення похибки наведено в табл. 2.7

Таблиця 2.7 – Визначення похибки для дослід з деревною тріскою

Виміри	Вміст СР, %			Вміст золи, %		
	a_i	Δa_i	$(\Delta a_i)^2$	b_i	Δb_i	$(\Delta b_i)^2$
1	2,50	0,07	0,0049	32,10	2,08	4,3264
2	2,34	0,09	0,0063	31,17	1,15	1,3295
3	2,45	0,02	0,0004	28,21	1,81	3,2761
4	2,46	0,03	0,0009	30,77	0,75	0,5625
5	2,44	0,01	0,0001	27,85	2,17	4,7089
6	2,41	0,02	0,0004	30,00	0,02	0,0004
	$a = 2,43$	$\sum (\Delta a_i)^2 = 0,0148$		$b = 30,02$	$\sum (\Delta b_i)^2 = 0,0148$	
	$t_{\alpha=0,95}(n = 6) = 2,45$					
	$\Delta S_a = 0,0221$			$\Delta S_b = 0,6879$		
	$\Delta \alpha = 0,0544$			$\Delta \alpha = 1,6854$		
	$\varepsilon_a = 2,24\%$			$\varepsilon_b = 5,61\%$		

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Було проведено дослідження виходу біогазу за масової частки «деревного» конденсату в субстраті 10 %. Тривалість лаг-фази становила понад 50 діб.

3.1 Вихід та склад біогазу залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті (серія 1)

Загальна тривалість експерименту становила 60 діб. Було отримано така кількість біогазу: 4,17дм³ з субстрату К-0; 5,85±0,12 дм³ з субстрату К-4; 6,11 дм³ з субстрату К-6; 6,62 дм³ з субстрату К-8. Можемо побачити, що з конденсатовмісних утворилось більше біогазу, ніж з контрольним субстратом К-0, який конденсату у своєму складі не містив.

На рис. 3.1 наведено кумулятивний (накопичений) вихід біогазу в перерахунку на одиницю об'єму субстрату залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті.

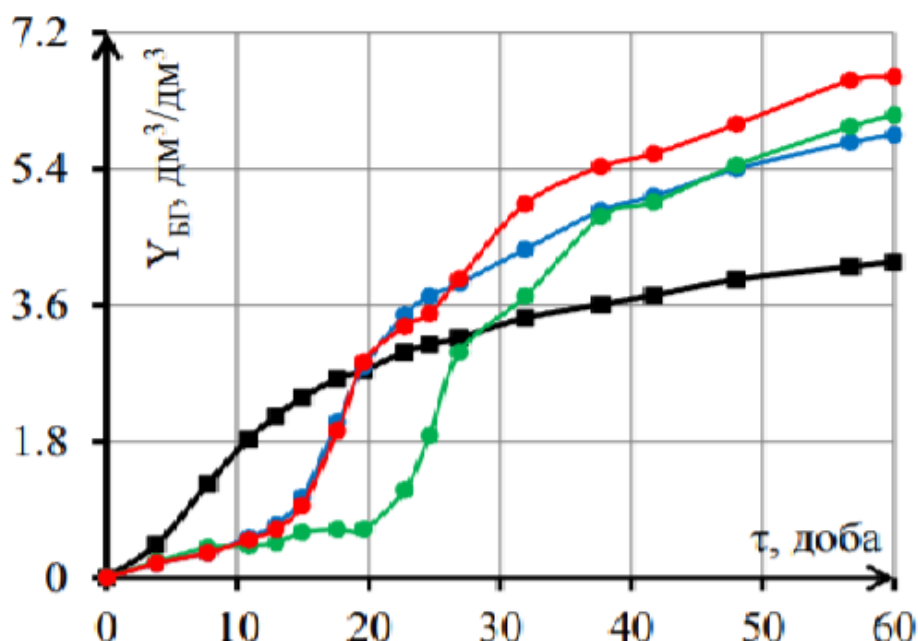


Рисунок 3.1 – Кумулятивний вихід біогазу з одиниці об'єму субстрату ($Y_{БГ}$) залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті: ■ – К-0; ● – К-4; ● – К-6; ● – К-8.

На початку процесу бродіння вихід біогазу з конденсатовмісних субстратів менший, ніж з контрольного К-0. Незважаючи на адаптацію мікробних популяцій до нового середовища, для конденсатовмісних субстратів лаг-фаза (це такий період часу в зростанні мікробної популяції, за якого затримується розмноження клітин, засіяних у свіжому поживному середовищі) порівняно з контрольним субстратом триває довше.

Наприкінці бродіння кумулятивний вихід біогазу з одиниці об'єму субстрату для конденсатовмісних субстратів на 40,3–58,6 % більший порівняно з контрольним субстратом.

На рис. 3.2 та рис. 3.3 зображено динаміку виходу біогазу в перерахунку на одиницю $СОР_{св}$ та $ХСК_{св}$ залежно від масової частки "деревного" конденсату в субстраті.

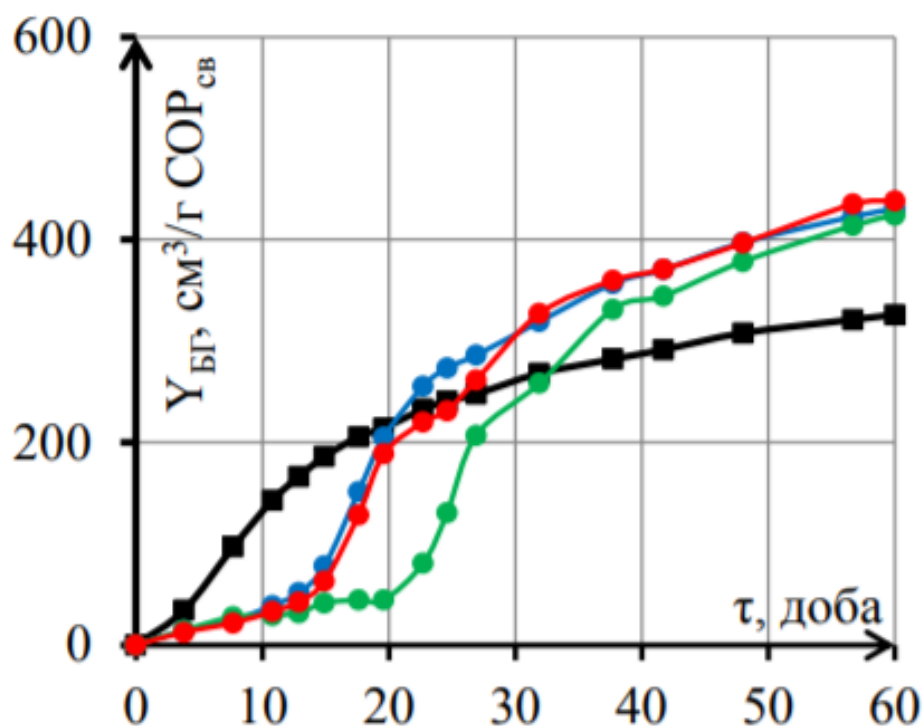


Рисунок 3.2 – Кумулятивний вихід біогазу з одиниці $СОР_{св}$ ($Y_{БГ}$) залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті: ■ – К-0; ● – К-4; ● – К-6; ● – К-8.

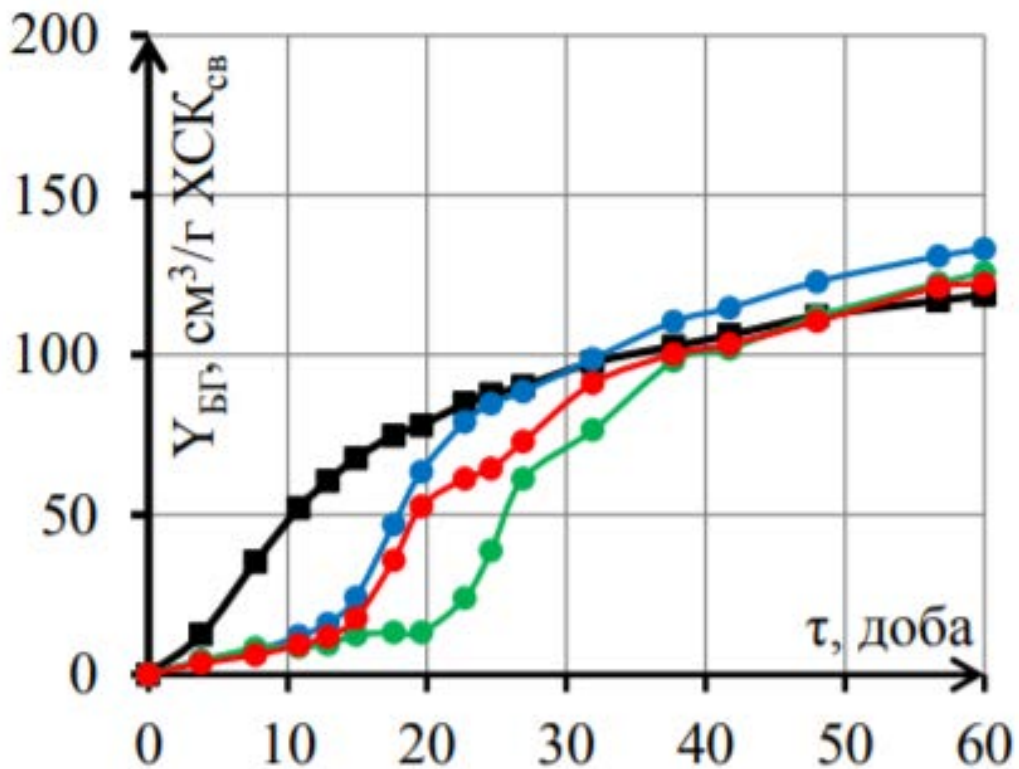


Рисунок 3.3 – Кумулятивний вихід біогазу з одиниці ХСК_{св} (Y_{БГ}) залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті:

■ – К-0; ● – К-4; ● – К-6; ● – К-8.

Наприкінці бродіння кумулятивний вихід біогазу з одиниці СОР на 30,2 – 34,6 % більший з конденсатовмісних субстратів порівняно з контрольним. Кумулятивний вихід біогазу з одиниці органічної речовини, що характеризується значенням ХСК на 2,9–12,1 % більший з конденсатовмісних субстратів порівняно з контрольним.

Як видно з графіків, динаміка зміни концентрації метану в біогазі для конденсатовмісних субстратів суттєво відрізняється від динаміки для контрольного субстрату, що не містить конденсату. Виявлено явище, яке полягає в стрімкому зниженні та стрімкому підвищенні концентрації метану в біогазі для конденсатовмісних субстратів.

Середню об'ємну концентрацію метану в біогазі, отриманому протягом дослідження, оцінювали за залежністю (2.7), і вона становить $56,6 \pm 2,5$ %; $66,2 \pm 2,5$ %; $66,9 \pm 2,5$ % та $70,2 \pm 2,5$ % у субстратах К-0; К-4; К-6 та К-8 відповідно. Як бачимо,

середня об'ємна концентрація метану в біогазі більша для конденсатовмісних субстратів порівняно з контрольним субстратом.

Добова об'ємна концентрація метану в біогазі для контрольного субстрату стрімко збільшується до 60 % на восьму добу процесу, а потім повільно збільшується та досягає максимального значення 75 % на кінець експерименту (див. рис. 3.4).

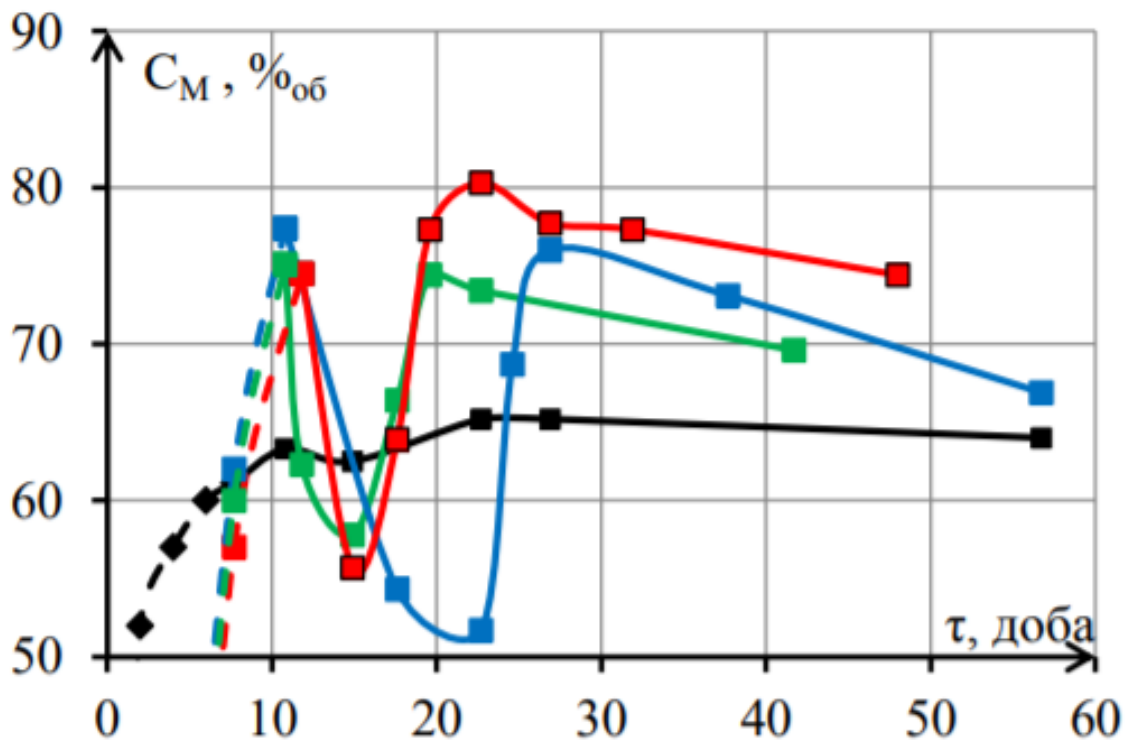


Рисунок 3.4 – Об'ємна концентрації метану в біогазі (C_M) залежно від масової частки «деревного» конденсату в субстраті: ■ – К-0; ● – К-4; ● – К-6; ● – К-8.

Середню об'ємну концентрацію метану в біогазі, отриманому протягом дослідження, оцінювали за залежністю (2.7), і вона становить $56,6 \pm 2,5$ %; $66,2 \pm 2,5$ %; $66,9 \pm 2,5$ % та $70,2 \pm 2,5$ % у субстратах К-0; К-4; К-6 та К-8 відповідно. Як бачимо, середня об'ємна концентрація метану в біогазі більша для конденсатовмісних субстратів порівняно з контрольним субстратом. Також можна помітити, що для конденсатовмісних субстратів концентрація метану підвищується зі збільшенням концентрації конденсату в субстраті. Цей факт свідчить про те, що при анаеробному переробленні конденсату в складі субстрату виділяється

більше метану, ніж при анаеробному переробленні коров'ячого гною без конденсату. Кумулятивний вихід метану визначали за залежністю (2.8).

В табл. 3.1 наведено кумулятивний вихід біогазу та метану з одиниці об'єму субстрату на 60- у добу бродіння.

Таблиця 3.1 – Вихід біогазу та метану з одиниці об'єму субстрату на 60-у добу бродіння

Субстрат	Фактичний вихід біогазу із субстрату, дм ³	Середнє значення концентрації метану в біогазі, %	Вихід метану із субстрату, дм ³
К-0	4,17	56,6	2,36
К-4	5,85	66,2	3,87
К-6	6,11	66,9	4,09
К-8	6,62	70,2	4,65

Ступінь розкладання СОР та ступінь конверсії СОР у біогаз визначали за залежностями (2.4) та (2.5) відповідно.

В табл. 3.2 наведено ступінь розкладання СОР та конверсії СОР у біогаз.

Таблиця 3.2 – Ступінь деструкції СОР та конверсії СОР у біогаз

Субстрат	СОР _{св} , Г	СОР _д , Г	Ступінь деструкції СОР, %	Ступінь конверсії СОР в біогаз, %
К-0	12,8	6,3	49	45,6
К-4	13,6	5,1	40,6	37,8
К-6	14,4	4,3	33,6	31,3
К-8	15,1	4,6	35,9	33,4

Як бачимо, зі збільшенням масової частки конденсату в субстраті ступінь деструкції СОР зменшується, а кумулятивний вихід біогазу збільшувався.

Отримані результати свідчать про те, що органічна речовина конденсату конвертується в біогаз під час сумісного бродіння з коров'ячим гноєм.

Також зі збільшенням масової частки конденсату в субстраті, ступінь деструкції ФС конденсатів зменшується, що наведено в табл. 3.3

Таблиця 3.3 – Ступінь деструкції фенольних сполук «деревного» конденсату

Субстрат	Загальний вміст ФС, мг/дм ³		Ступінь деструкції ФС, %
	$\tau=0$	$\tau=27$ доби	
К-4	58,4	22,6	80,3
К-6	70,8	30,2	71,2
К-8	103,1	62,5	45,5

Як бачимо, ступінь деструкції фенольних сполук «деревного» конденсату становить від 45,5 % до 80,3 % на 27 добу бродіння.

3.1.1 Вихід метану з органічної речовини конденсату та перетворення її на біогаз

Наведемо розрахунки, необхідні для визначення виходу метану з органічної речовини конденсату та ступеня конверсії органічної речовини конденсату в біогаз, на прикладі субстрату К-4.

Частину СОР свіжого субстрату, яка була розкладена в процесі бродіння, обчислимо за залежністю (2.2):

$$CO_{P_d} = 12,8 \text{ г} - 7,7 \text{ г} = 5,1 \text{ г}$$

Частину СОР субстрату, яка була конвертована в біогаз, обчислимо за залежністю (2.3), що враховує приріст клітинної біомаси:

$$CO_{P_k} = 0,93 \cdot 5,1 \text{ г} = 4,7 \text{ г}$$

Кумулятивний вихід метану з субстрату К-0 становить 2,36 дм³ метану, значення CO_{P_k} становить 5,9 г. Отже, питомий вихід метану з одиниці CO_{P_k} становить 415 см³ СН₄/г.

Метановий потенціал з конденсату (P_K) обчислимо як добуток значення органічної речовини свіжого субстрату та питомого виходу метану з одиниці свіжого субстрату:

$$P_K = 8,8 \text{ г ХСК} \cdot 325 \frac{\text{см}^3 \text{CH}_4}{\text{г ХСК}} = 3,08 \text{ дм}^3$$

Вихід метану з конденсату (Y_K) є різницею між фактичним виходом метану та виходом метану з конвертованої частини СОР субстрату:

$$Y_K = 3,87 \text{ дм}^3 - 1,95 \text{ дм}^3 = 1,92 \text{ дм}^3$$

В табл. 3.4 наведено дані щодо виходу метану з конденсату та ступінь перетворення органічної речовини конденсату в біогаз для досліджуваних субстратів.

Таблиця 3.4 – Вихід метану з конденсату та ступінь перетворення органічної речовини конденсату в біогаз

Субстрат	Фактичний вихід метану, дм ³	Оцінка виходу метану з конденсату, дм ³	Теоретичний метановий потенціал конденсату, дм ³	Ступінь конверсії, %
К-0	2,36	1,6	2,05	73,1
К-4	3,87	1,92	3,08	62,7
К-6	4,09	2,48	4,73	52,4
К-8	4,65	2,93	6,93	42,3

Як свідчать дані наведені в табл. 3.4, зі збільшенням вмісту конденсату в субстраті знижується ступінь деструкції органічної речовини конденсату.

Метановий потенціал органічної речовини конденсату (P_K) та органічної речовини коров'ячого гною ($P_{ГН}$) є відношенням виходу метану з коров'ячого

гною конденсату та органічної речовини коров'ячого гною відповідно до значення ХСК свіжого субстрату:

$$P_K = \frac{1,92 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4}{43,94 \text{ г ХСК}} = 41,6 \frac{\text{см}^3 \text{ CH}_4}{\text{г ХСК}},$$

$$P_{\text{ГН}} = \frac{1,95 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4}{43,94 \text{ г ХСК}} = 42,3 \frac{\text{см}^3 \text{ CH}_4}{\text{г ХСК}},$$

В табл. 3.5 наведено значення метанового потенціалу органічної речовини коров'ячого гною та конденсату.

Таблиця 3.5 – Метановий потенціал органічної речовини коров'ячого гною та конденсату

Субстрат	Метановий потенціал, см ³ /г ХСК	у т. ч. коров'ячого гною, см ³ /г ХСК	у т. ч. конденсату, см ³ /г ХСК
К-0	64	64	-
К-4	83,9	42,3	41,6
К-6	80,1	31,5	48,6
К-8	81,7	30,2	51,5

3.2 Вихід та склад біогазу залежно від масової частки «кісткового» конденсату в субстраті (серія 2)

У першій серії експериментів було показано, що для адаптованих мікробних популяцій відбувається сповільнення процесу бродіння з досить тривалою лаг-фазою. Одним із способів усунення цього явища є збільшення співвідношення між концентрацією клітинної біомаси та ФС конденсату. Метою проведення другої серії експериментів було визначення оптимального вмісту сухої речовини в субстраті з «кістковим» конденсатом.

Метою проведення другої серії експериментів було визначення оптимального вмісту сухої речовини в субстраті з «кістковим» конденсатом.

Дослід тривав 60 діб за температури, що підтримувалась у межах від 34,8 °С до 35,2 °С.

Станом на 60 добу бродіння було отримано 22,5 дм³/ дм³; 17,9 дм³/ дм³ та 2,9 дм³/ дм³ біогазу в субстратах К-8/СР-10; К-8/СР-8 та К-8/СР-3 відповідно.

На рис. 3.5 наведено кумулятивний вихід біогазу залежно від вмісту сухої речовини в субстраті з «кістковим» конденсатом.

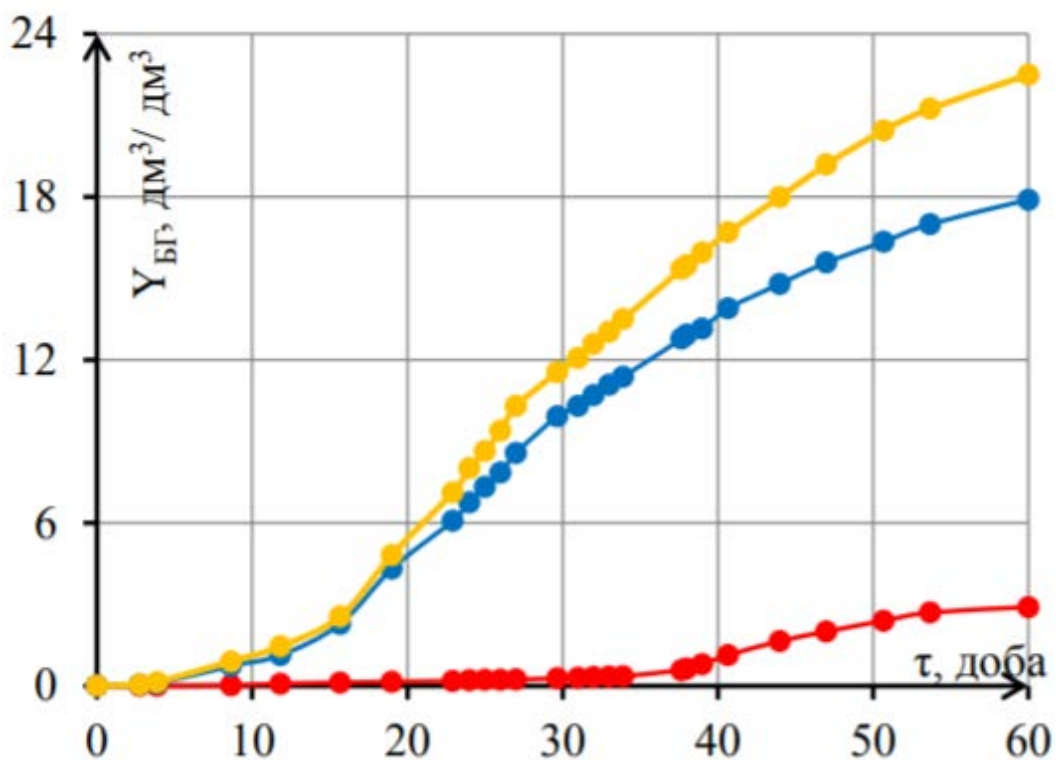


Рисунок 3.5 – Кумулятивний вихід біогазу ($Y_{БГ}$) залежно від вмісту сухої речовини в субстраті: ● – К-8/СР-3; ● – К-8/СР-8; ● – К-8/СР-10.

Для конденсатовмісних субстратів тривалість лагфази зменшується зі збільшенням вмісту сухої речовини в субстраті. За умови, що вміст сухої речовини в субстраті становить від 8 % до 10 %, лаг-фаза триває 10–12 діб. Виявлено, що зі збільшенням вмісту сухої речовини в субстраті збільшується вихід біогазу та значно зменшується тривалість лаг-фази.

На рис. 3.6 наведено об'ємну концентрацію метану в біогазі залежно від вмісту сухої речовини в субстраті з «кістковим» конденсатом.

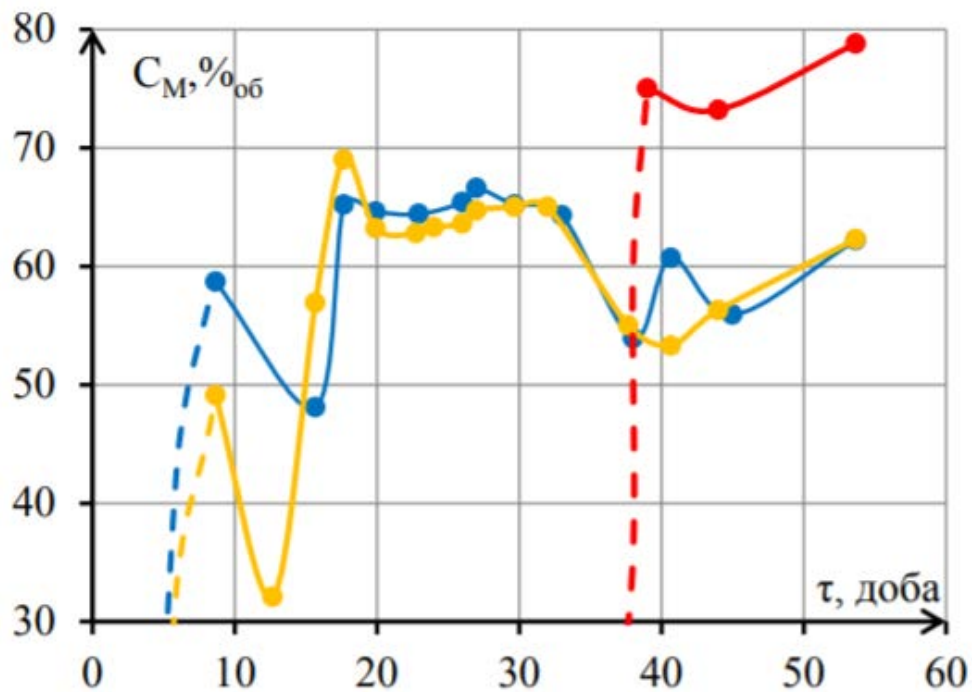


Рисунок 3.6 – Об’ємна концентрація метану в біогазі (C_M) залежно від вмісту сухої речовини в субстраті: ● – К-8/СР-3; ● – К-8/СР-8; ● – К-8/СР-10.

Ступінь деструкції фенольних сполук «кісткового» конденсату визначали за 27 днів бродіння. Результати наведені в табл. 3.6

Таблиця 3.6 – Ступінь деструкції фенольних сполук «кісткового» конденсату

Субстрат	Загальний вміст фенольних сполук, мг/дм ³		Ступінь деструкції ФС, %
	$\tau=0$	$\tau=27$ доби	
К-8/СР-3	63,9	23,3	76,3
К-8/СР-8	85,4	55,4	56,4
К-8/СР-10	93,9	71,6	41,9

Як бачимо, ступінь деструкції фенольних сполук «кісткового» конденсату становить від 41,9 % до 76,3 % на 27-у добу бродіння. Вихід біогазу або метану зростає пропорційно до концентрації органічної речовини або СР в субстраті

3.3 Вихід та склад біогазу залежно від додавання різних видів біовугілля (серія 3)

Метою проведення третьої серії експериментів було дослідження впливу додавання біовугілля до субстрату, що складався з коров'ячого гною, на вихід біогазу. Біовугілля завдяки пористій структурі розглядається як іммобілізанти та адсорбент.

Станом на 60-у добу було отримано 2,53 дм³; 2,32 дм³; 2,36 дм³; 2,73 дм³ та 2,9 дм³ біогазу в субстратах БВ-0; СК (стебла кукурудзи); ЛС (лушпиння соняшнику); ДТ (деревна тріска); СС (стебла соняшнику) відповідно.

На рис. 3.7 наведено кумулятивний вихід біогазу залежно від доданого до субстрату виду біовугілля.

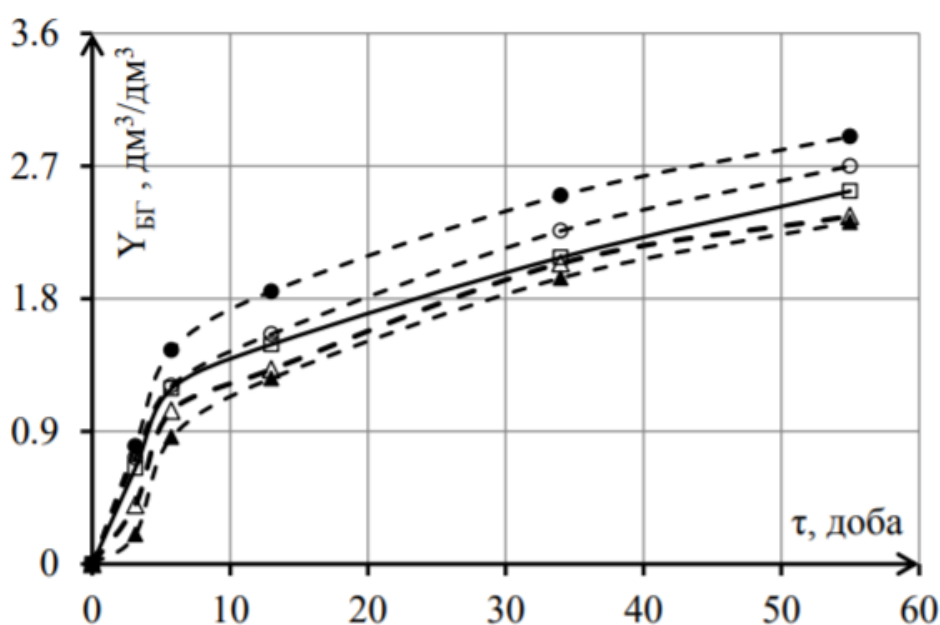


Рисунок 3.7 – Кумулятивний вихід біогазу ($Y_{БГ}$) залежно від доданого до субстрату виду біовугілля: □ – БВ-0; ▲ – СК; ○ – ДТ; ● – СС; △ – ЛС.

Як видно з графіка, за відсутності перемішування субстрату додавання біовугілля до субстрату, який складається з коров'ячого гною, впливає на вихід та динаміку утворення біогазу несуттєво. Огляд реакторів свідчить, що біовугілля осідало внизу реактора. Таким чином в пористій структурі біовугілля могли закріпитися лише мікробні популяції, які містяться внизу реактора.

Найбільший вихід біогазу було зафіксовано для субстратів, до яких вносили біовугілля, виготовлене зі стебел соняшнику та деревної тріски. Для цих субстратів вихід біогазу збільшився на 15 % і на 7 % відповідно.

Проведені дослідження засвідчили, що деякі види біовугілля іммобілізують мікробні популяції. Для збільшення іммобілізаційного простору біовугілля слід рівномірно розподілити по усьому об'єму реактора, наприклад, закріпивши його на стрічках. Проте більш детальне вивчення впливу біовугілля є задачею окремої наукової роботи.

ВИСНОВКИ

1. Україна має малозадіяний потенціал розвитку відновлюваних джерел енергії – виробництво біогазу з відходів тваринництва. У цій роботі було представлено огляд переваг та можливостей виробництва та використання біогазу саме з гною.

2. Аналіз стану виробництва біогазу засвідчив, що сучасні способи вирішення проблеми потребують значних капітальних витрат і не гарантують необхідний ступінь перероблення. Тому в даній роботі нами розглянуто спосіб підвищення ефективності виробництва біогазу.

3. Визначено, що кумулятивний вихід біогазу з одиниці об'єму субстрату з конденсатовмісних субстратів на 40,3–58,6 % більший порівняно з контрольним субстратом, що не містив у своєму складі конденсату. Кумулятивний вихід біогазу з одиниці сухої органічної речовини на 30,2–34,6 % більше з конденсатовмісних субстратів у порівнянні з контрольним субстратом. Кумулятивний вихід біогазу з одиниці органічної речовини, що характеризується значенням хімічного споживання кисню, на 2,9–12,1 % більший з конденсатовмісних субстратів у порівнянні з контрольним субстратом.

4. Показано, що органічна речовина конденсату перетворюється в біогаз під час сумісного бродіння з коров'ячим гноєм. Оцінено, що ступінь перетворення органічних речовин конденсату становить від 42,3 % до 62,7 %. Встановлено, що ступінь деструкції фенольних сполук у конденсатовмісних субстратах становить 45,5–80,3 %.

5. Визначено, що для субстрату, який містив 8% конденсату газифікації кісток великої рогатої худоби, оптимальний вміст сухої речовини в субстраті становить 8 %. Встановлено, що зі збільшенням вмісту сухої речовини в субстраті із «кістковим» конденсатом тривалість лаг-фази зменшується, що дозволило підтвердити можливість метанової конверсії субстрату, який містить коров'ячий гній та «кістковий» конденсат.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

¹Кучерук, П.П. *Підвищення ефективності виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи*; Інститут технічної теплофізики НАН України: 2016. с 164 .

² ДСТУ EN 12048:2005. *Добрива тверді та вапнувальні матеріали. Визначення вмісту вологи гравіметричним методом*; Держспоживстандарт України: 2006.

³Гелетуша, Г.Г. *Современное состояние и перспективы развития биоэнергетики в Украине*; Інститут технічної теплофізики НАН України: 2010. с 100.

⁴Марцинкевич В.О.; Коломієць, Н.П. *Поводження з відходами тваринництва*; Національний екологічний центр України (НЕЦУ): 2015. с 25.

⁵Тюрин, В.Г. *Ветеринарно-санітарна оцінка посліду*; *Агроекологічний журнал*: 2010. с 46.

⁶*Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною*: ВНТП–АПК–09.06 (Відомчі норми технологічного проектування), Офіц. вид.; Міністерство аграрної політики України: 2006. с 100 .

⁷Вербицький, П.І. *Пріоритетні напрямки розвитку тваринництва в Україні*: 2007. с 17.

⁸*Податковий кодекс України*: Верховна Рада України; Офіц. вид.: Парлам. вид–во, 1 січ. 2018 р. с 207.

⁹Директива Європейського Парламенту і Ради 2010/75/ЄС *про промислові викиди* (інтегрований підхід до запобігання забрудненню та його контролю) (Нова редакція); 24 листопада 2010.

¹⁰Жукорський, О. М. *Галузь скотарства реальна та прогнозована загроза для довкілля*; *Агроекологічний журнал*: **2013**. с 38.

¹¹Дудюк, Д.Л. *Нетрадиційна енергетика: основи теорії і задачі*: Навч. Посібник; Магнолія: 2008. с 188.

¹²Калетнік, Г.М.; Пришляк, В.М. *Біопалива: ефективність їх виробництва та споживання в АПК України*: Навч. Посібник; Аграрна наук; 2010. с 327.

¹³Гелету́ха, Г.Г.; Кучерук, П.П.; Матвеев, Ю.Б. Перспективи виробництва та використання біогазу в Україні. *Аналітична записка UABIO №4*: 31 травня 2013 р. с 15.

¹⁴Кудря, С.О.; Четверик, Г.О.; Кондратюк, Г.Г. *Термодинамічна ефективність та ресурси рідкого біопалива України*: ІВЕ НАНУ; 2006. с 226.

¹⁵Пирог, Т.П. *Загальна мікробіологія*, 2-е вид.; НУХТ: 2010. с 63.

¹⁶Лекомцева, Е.В. *Использование продукта анаэробной переработки навоза в качестве органического удобрения на овощные культуры*: Гавриш; 2009. с 41.

¹⁷Клюс, С.В. *Визначення основних показників та ефективності часткової газифікації біомаси в газогенераторі щільного шару з оберненим дуттям*: Інститут відновлюваної енергетики НАН України: 2016. с 87.

¹⁸Гелету́ха, Г.Г. *Огляд технологій газифікації біомаси*; 1998. с 29.

¹⁹МВВ 081/12-0136-04 «Вимірювання біхроматної окислюваності у пробах природних, питних та стічних водах фотометричним методом з використанням аналізатора рідини «Флюорат-02-3М».

²⁰Эдер, Б. *Биогазовые установки. Практическое пособие*: Зорг Україна; 2011. с 268.

²¹Martin, J.N. *A comparison of dairy manure management with and without anaerobic digestion and biogas utilization*: J.N. Martin; 2003. p 58.

²²П'яних, К.Є. *Розвиток наукових засад теплотехнологій заміщення природного газу альтернативними видами палива*: Інститут газу НАН України: 2017. 45 с.

²³МВВ 081/12-0226-05 «Методика виконання вимірювань масової концентрації фенолів у пробах природних, питних і стічних вод на аналізаторі рідини «Флюорат-02-3М»

²⁴Семененко, И.В. *Проектирование биогазовых установок*: МакДен: 1996. с 347.

²⁵Сидоров, Ю.І.; Мельниченко, О.С.; Новіков, В.П.; Влязло, Р.Й. *Розрахункова модель безперервного виробництва біогазу та її економічний аналіз*: *Вісник Національного Університету «Львівська політехніка»*: **2004**. с 70.

²⁶Van Impe, J.F. *Dynamic mathematical model to predict microbial growth and inactivation during food processing*: Applied and Environmental Microbiology; 1999. p 290.