

УДК 662.767.2:636.5/.6

Салюк А.И., проф., канд. технических наук, **Жадан С.А.**, аспирант, **Шаповалов Е.Б.**, аспирант, **Тарасенко Р.А.**, студент (Национальный университет пищевых технологий, Киев).

Влияние водопотребления на эффективность метанового брожения куриного помета

Аннотация: *Исследовано закономерности процесса метанового брожения куриного помета в периодическом режиме в зависимости от влажности субстрата в мезофильных и термофильных условиях.*

Ключевые слова: *куриный помет, метановое брожение, биогаз, водопотребление, стоки.*

Анотація: *Досліджено закономірності процесу метанового бродіння курячого посліду у періодичному режимі в залежності від вологості субстрату в мезофільних і термофільних умовах.*

Ключові слова: *курячий послід, метанове бродіння, біогаз, водоспоживання, стоки.*

Summary: *The regularities of the process of methane fermentation of chicken manure in a batch mode depending on the moisture content of the substrate in the mesophilic and thermophilic conditions have been studied.*

Keywords: *chicken manure, methane fermentation, biogas, water consumption, effluent.*

Введение. Эффективным методом утилизации куриного помета, который позволяет не тратить энергию, а получать является метановое брожение. Куриный помет при ферментации имеет высокий выход биогаза. Для него характерна большая степень биологического разложения, чем для других отходов животноводства [6].

Особенностью куриного помета является высокое содержание азота. В результате метанового брожения большая его часть переходит в аммонийный азот, который может угнетать процесс. Ингибирующее действие связано с проникновением аммиака через клеточные мембраны с последующей его ионизацией, что ведет к дисбалансу pH в середине и снаружи бактериальной клетки.

За счет добавления воды достигается уменьшение концентрации аммонийного азота. Считается, что содержание аммонийного азота является ограничительным фактором коэффициента разбавления [7].

Увеличение влажности субстрата ведет к увеличению размеров биогазовой установки, ее стоимости, эксплуатационных затрат таких, как потребления тепла на нагрев сырья и поддержание температурного режима.

Количество стоков прямо пропорционально количеству воды, которое необходимо для предварительного разбавления. Обычно предполагается использовать сток в качестве органоминерального удобрения на полях. Однако, на практике, с учетом производственной

мощности современных птицефабрик, это трудноосуществимо. Стоки сложно хранить, перевозить и реализовать. В случае их размещения в лагуне (отстойнике), это может нанести вред окружающей среде.

Постановка задания.Целью работы было установить закономерности метанового брожения куриного помета в зависимости от влажности используемого субстрата.

Методика эксперимента. Опыты проводили в трехкратной повторности. Влажность субстрата составляла 72%, 74%, 76%, 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% и 99%. Помет разводили до необходимой влажности водопроводной водой. Массовая доля анаэробного активного ила составляла 10%. Процесс осуществлялся в суховоздушном термостате ТС 80 М2. Исследование проводили в мезофильном режиме при температуре 35 °С и в термофильном режиме при температуре 50 °С. Проверяли способность биогаза к горению. Куриный помет был получен от Васильковской птицефабрики, где курицы-несушки содержались в клеточных батареях. В качестве посевного материала использовали избыточный анаэробный активный ил, взятый из метантенков Бортнической станции аэрации, в которых подвергают обработке осадок из первичных отстойников. Его отстаивали и декантировали жидкость, которая отслоилась. Куриный помет и анаэробный активный ил хранили в холодильной камере при 4 °С.

При определении количества биогаза, концентрации метана, содержания сухих веществ (СВ), сухих органических веществ (СОВ), концентрации аммонийного азота и летучих жирных кислот (ЛЖК) были использованы стандартные методики.

Содержание свободного аммиака рассчитывали на основе концентрации аммонийного азота по уравнению [5]:

$$\text{NH}_3 \text{ (мг / дм}^3\text{)} = \text{NH}_4^+ - \text{N} (1 + 10^{(\text{pK}_w - \text{pK}_b - \text{pH})})^{-1},$$

где pK_w – константа ионизации воды, которая при температуре 35 °С равна 13,68 [4], а при температуре 50 °С – 13,262 [2];

pK_b – константа диссоциации аммония, которая при температуре 35 °С равна 4,733 [4], а при температуре 50 °С – 4,723 [3].

Содержание свободных ЛЖК было рассчитано на основе концентрации ЛЖК по уравнению [5]:

$$\text{Свободные ЛЖК (мг / дм}^3\text{)} = \text{ЛЖК} (10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}) / (1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}),$$

где pK_a – константа диссоциации уксусной кислоты, которая при температуре 35 °С равна 4,762 [4], а при температуре 50 °С – 4,787 [1].

Результаты. В мезофильном режиме с уменьшением влажности субстрата от 99% до 96% производство биогаза с единицы массы увеличивалось. Начиная с влажности помета 94% выход газа уменьшался. Производство метана со снижением влажности субстрата постоянно уменьшалось. Выход биогаза варьировался от 66,2 см³ / г СОВ до 301,8 см³ / г СОВ, а метана от 11,9 см³ / г СОВ до 150 см³ / г СОВ. В мезофильном

режиме максимальный выход биогаза с единицы массы составил $301,8 \text{ см}^3 / \text{г COB}$ при влажности субстрата 96%, а метана $150 \text{ см}^3 / \text{г COB}$ при влажности субстрата 99% (Рис. 1). Мазур и соавт. проводили метановое брожение при влажности субстрата от 90% до 98% и также получили максимальный выход биогаза при влажности 96%, а метана при максимальной используемой влажности – 98% [8]. Аналогичная закономерность была получена в работе Буёчка и соавт., в которой описано брожение свежего помета при влажности 78,3%, 90% и 95%. При уменьшении влажности выход газа снижался и был максимальным при влажности 95% [5].

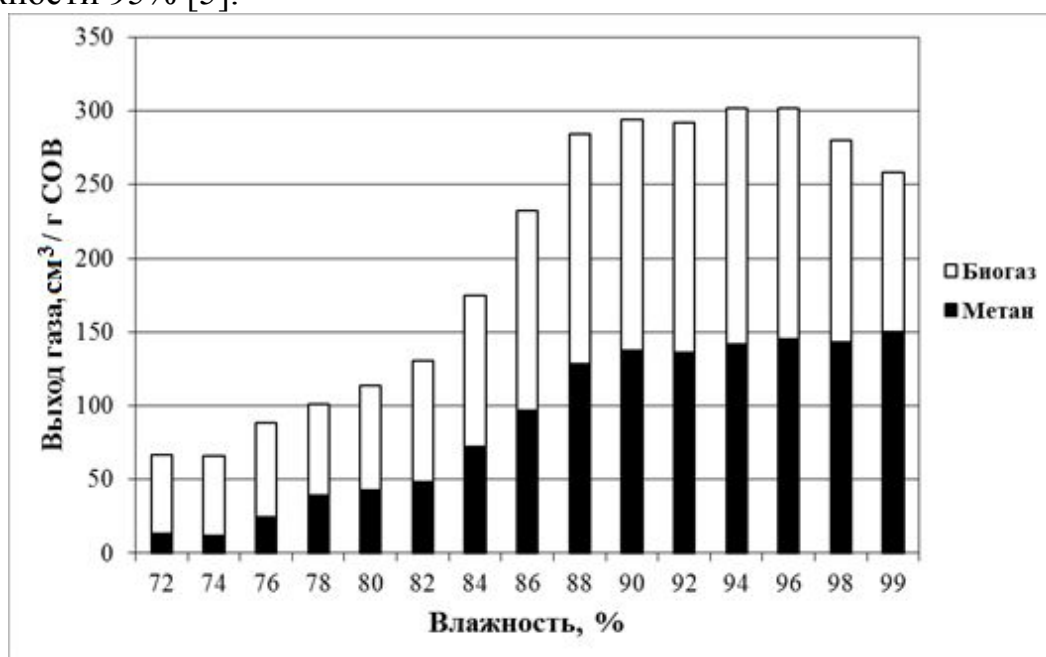


Рис. 1. Выход газа с единицы COB в мезофильном режиме при разной влажности субстрата

В мезофильном режиме с уменьшением влажности субстрата от 99% до 88% производство биогаза и метана с единицы объема увеличивалось. Начиная с влажности помета 86% выход биогаза и метана уменьшался. Производство биогаза варьировалось от $1,8 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ до $23,9 \text{ см}^3 / \text{см}^3$, а метана от $1 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ до $10,8 \text{ см}^3 / \text{см}^3$. Максимальный выход биогаза составил $23,9 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ и метана $10,8 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ при влажности субстрата 88%.

В термофильном режиме с уменьшением влажности субстрата от 99% до 92% производство биогаза и метана с единицы массы увеличивалось. Начиная с влажности помета 90% до влажности 80% выход газа и метана уменьшался. При влажности субстрата 72-82% выход биогаза и метана находился относительно на одном уровне. Производство биогаза варьировалось от $12,1 \text{ см}^3 / \text{г COB}$ до $403,4 \text{ см}^3 / \text{г COB}$, а метана от $2 \text{ см}^3 / \text{г COB}$ до $235,4 \text{ см}^3 / \text{г COB}$. В термофильном режиме максимальный выход

биогаза и метана с единицы массы составил $382,3 \text{ см}^3 / \text{г СОВ}$ и $207,9 \text{ см}^3 / \text{г СОВ}$, соответственно, при влажности субстрата 92% (Рис. 2).

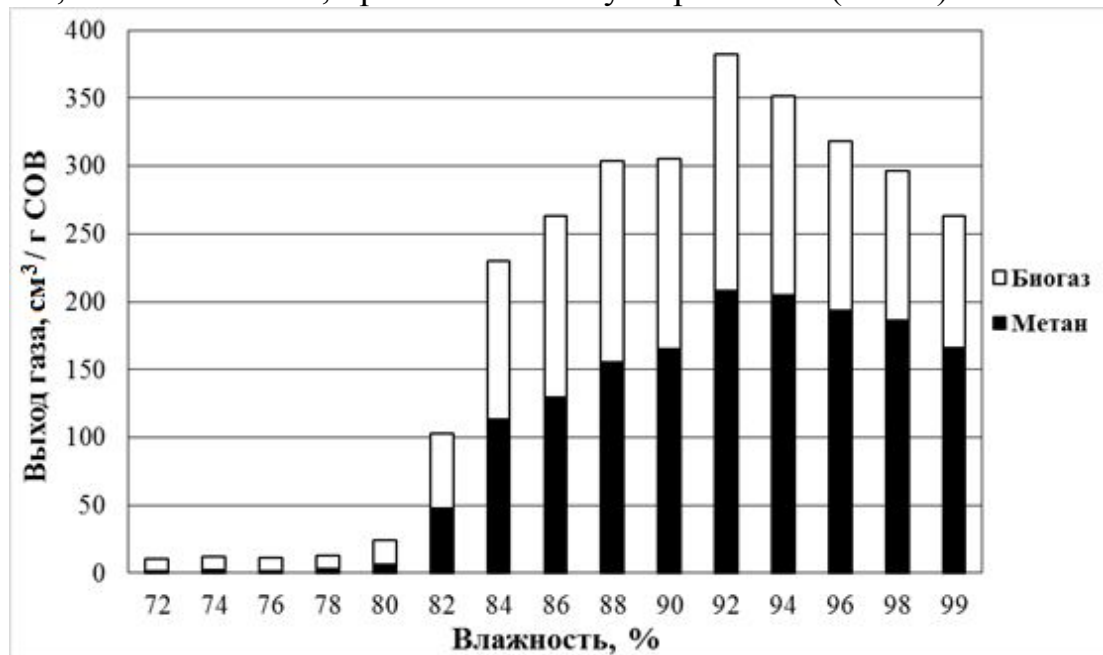


Рис. 2. Выход газа с единицы СОВ в термофильном режиме при разной влажности субстрата

В термофильном режиме с уменьшением влажности субстрата от 99% до 84% выход биогаза с единицы объема увеличивался. Начиная с влажности помета 82% до 80% производство биогаза уменьшалось. При влажности субстрата 72-80% выход биогаза находился относительно на одном уровне. Производство биогаза варьировалось от $2,1 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ до $25,8 \text{ см}^3 / \text{см}^3$, а метана от $0,4 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ до $13 \text{ см}^3 / \text{см}^3$. Максимальный выход газа составлял $25,8 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ при влажности субстрата 86% и метана $13 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ при влажности субстрата 88%.

В мезофильном режиме резкое снижение в выходе биогаза и метана наблюдалось между значениями влажности субстрата 88 и 82%, а в термофильном между 84 и 82%.

В диапазоне влажности от 72 до 82% производство биогаза и метана с единицы СОВ и единицы объема за период эксперимента в мезофильном режиме было выше, чем в термофильном, а при большей влажности, от 84 до 99%, наоборот.

Максимальная скорость метаногенеза как в мезофильных так и в термофильных условиях повышалась с увеличением влажности субстрата. Рост имел экспоненциальный характер при обоих температурных режимах. Термофильный режим характеризовался большей максимальной скоростью метаногенеза при влажности субстрата выше 90%. В то время как в термофильных условиях максимальная скорость метаногенеза находилась относительно на одном уровне в диапазоне значений влажности 72-78%, в мезофильных условиях такого явления не

наблюдалось. В мезофильном режиме максимальная скорость метаногенеза составляла $22,1 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$, а в термофильном – $37 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$. Полученные значения выше тех, что получили Буёчек и соавт., которые проводили исследования метанового брожения куриного помета в мезофильном режиме[5]. Так, в нашей работе максимальная скорость метаногенеза при влажности субстрата 84% составила $6,1 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$, 90% – $10,2 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$, 95% – $18,3 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$. Буёчек и соавт. в свою очередь при влажности субстрата 84,3% получили $1,8 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$, 90% – $5,9 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$, 95% – $9,2 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / (\text{г COB} \cdot \text{день})$ [5]. Несмотря на незначительную разницу между максимальной скоростью метаногенеза в мезофильном и термофильном режиме при влажности субстрата 72-82%, выход метана в мезофильном режиме с единицы массы COB был выше.

Концентрация метана в выработанном биогазе повышалась при увеличении влажности субстрата в обоих температурных режимах. В мезофильных условиях содержание метана в выработанном газе менялось от 17,7 до 58%, а в термофильных – от 16,8 до 62,9%. В мезофильном режиме при влажности субстрата 76% произошло резкое снижение концентрации метана в произведенном газе, а в термофильном режиме при 80%. При увеличении влажности субстрата до 80% концентрация метана была больше в мезофильном режиме, а начиная с 82% в термофильном (Рис. 3).

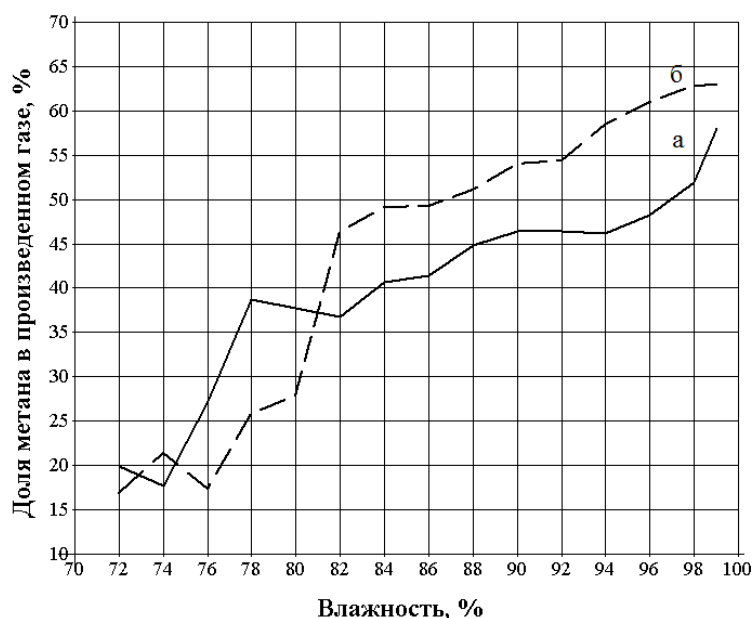


Рис. 3. Отношение произведенного метана к биогазу при разной влажности субстрата в мезофильном (а) и термофильном (б) режиме

Увеличение концентрации метана в биогазе с начала эксперимента происходило быстрее при большей влажности субстрата, как в мезофильных так и в термофильных условиях. При этом в мезофильном

режиме увеличение концентрации метана происходило медленнее, чем в термофильном.

Степень деструкции СОВ куриного помета в результате метанового брожения была пропорциональна выходу биогаза. Деструкция снижалась с уменьшением влажности субстрата и варьировалась в мезофильном режиме от 25,09% до 96,43%, а в термофильном от 1,83% до 96,55%. При влажности субстрата от 72% до 82% степень деструкции СОВ была выше в мезофильном режиме, а от 84% до 99% – в термофильном. Деструкция СВ в мезофильном режиме варьировалась от 17,56% до 67,5%, а в термофильном - от 1,28% до 67,59%.

В мезофильном режиме значение рН после метанового брожения увеличивалось с уменьшением влажности субстрата с 8,5 до 9,2. В термофильном режиме после метанового брожения значение рН увеличивалось с уменьшением влажности субстрата от 99% до 92%, и уменьшалось с дальнейшим ее сокращением от 90% до 72%. При влажности субстрата от 72% до 78% рН был ниже, чем в начале процесса, что может быть объяснено накоплением ЛЖК.

В результате метанового брожения электропроводность увеличилась вследствие минерализации органических веществ. В мезофильном режиме электропроводность варьировалась от 3880 мк См / см до 30940 мк См / см, а в термофильном от 3964 мк См / см до 19780 мк См / см. Значения, полученные в мезофильном режиме были схожи с полученными в термофильном при влажности субстрата от 84% до 99%. При влажности от 72% до 82% электропроводность в мезофильном режиме была значительно выше, чем в термофильном. Это может быть связано с большей степенью деструкции органических веществ.

Содержание аммонийного азота в результате метанового брожения возросло. В мезофильном режиме его концентрация составляла от 136 мг / дм³ до 8589 мг / дм³, а в термофильном от 451 мг / дм³ до 7816 мг / дм³. Степень аммонификации уменьшалась с увеличением влажности. Содержание аммонийного азота при низкой влажности субстрата было выше в мезофильном режиме. Это может быть связано с большей степенью деструкции органических веществ.

В мезофильном режиме содержание свободного аммиака возросло во всем диапазоне значений влажности субстрата за счёт увеличения концентрации аммонийного азота и рН среды. Концентрация свободного аммиака варьировалась от 113,19 мг / дм³ до 5742,81 мг / дм³. В термофильном режиме концентрация свободного аммиака при влажности субстрата от 72% до 78% была ниже, чем в начале процесса, что связано со снижением рН в результате метанового брожения. Концентрация свободного аммиака варьировалась от 4 мг / дм³ до 3617,27 мг / дм³.

В мезофильном и термофильном режимах после метанового брожения количество ЛЖК при влажности субстрата от 96% до 99% было

ниже, чем в начале процесса, а от 72% до 94% – выше. Концентрация ЛЖК в мезофильном режиме варьировалась от 60 мг / дм³ до 12633 мг / дм³, а в термофильном – от 60 мг / дм³ до 16315 мг / дм³. При низкой влажности субстрата количество ЛЖК в мезофильном режиме было ниже, чем в термофильном.

В мезофильном режиме после метанового брожения количество свободных ЛЖК было ниже, чем в начале процесса за счет щелочной реакции среды и варьировалось от 0,01 мг / дм³ до 0,55 мг / дм³. В термофильном режиме при влажности субстрата от 82% до 99% концентрация ЛЖК была ниже, чем в начале процесса, а от 72% до 80% – выше. Содержание свободных ЛЖК варьировалось от 0,02 мг / дм³ до 3078,47 мг / дм³.

Метановое брожение куриного помета при влажности от 72% до 80% было более эффективно в мезофильном режиме, чем в термофильном, поскольку характеризовалось большим выходом биогаза и метана, как с единицы массы, так и единицы объема, более высокой концентрацией метана в произведенном газе, а также большей степенью деструкции СОВ субстрата. Переработанный помет имел щелочное значение рН и большую электропроводность, которая, как и степень деструкции СОВ говорила о большей степени минерализации. Отходы, переработанные в мезофильном режиме, имели лучшие органолептические свойства.

Выводы:

1. Определены закономерности процесса метанового брожения куриного помета в периодическом режиме в мезофильных и термофильных условиях, а также проведено их сравнение.

2. В диапазоне влажности от 72 до 82% производство биогаза и метана с единицы СОВ и единицы объема за период эксперимента в мезофильном режиме было выше, чем в термофильном, а при большей влажности, от 84 до 99%, наоборот.

3. Мезофильные условия являются более подходящими для проведения метанового брожения куриного помета при низкой влажности субстрата, что может быть связано с тем, что при более низкой температуре доля аммиака, который считается более токсичным, чем ионы аммония меньше.

4. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии утилизации помета с помощью метанового брожения с малым потреблением воды.

Литература

1. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С.А. Симановой. — СПб.: Профессионал, 2004. — 998 с.

2. Bandura A.V. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density / A.V. Bandura, S.N. Lvov // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 2006. - Vol. 35, № 1. - P.15-30.
3. Bates R.G. Acidic Dissociation Constant of Ammonium Ion at 0° to 500 C, and the Base Strength of Ammonia / R.G. Bates, D.P. Gladys // Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards. - 1949. - Vol. 42. - P. 419-430.
4. Bujoczek Grzegorz. Influence of ammonia and other abiotic factors on microbial activity and pathogen inactivation during processing of high-solid residues: a thesis/practicum of the degree of Doctor of Philosophy / Grzegorz Bujoczek. - Manitoba, 2001. - 383p.
5. High solid anaerobic digestion of chicken manure / G. Bujoczek, J. Oleszkiewicz, R. Sparling, S. Cenkowaski. // J. Agric. Eng. Res. - 2000. - № 76(1). - P. 51-60.
6. Hill D.T. Simplified Monod kinetics of methane digestion of animal wastes / D.T. Hill // Agricultural Wastes. - 1983. - № 5. - P. 1-16.
7. Pechan Z. Anaerobic Digestion of Poultry Manure at High Ammonium Nitrogen Concentrations / Z. Pechan, O. Knappovfi // Biological Wastes. - 1987. - №20. - P. 117-131.
8. Poultry manure as a substrate for methane fermentation: problems and solutions / R. Mazur, J. Mazurkiewicz, A. Lewicki, S. Kujawiak; Poznan University of Life Sciences // Biogas World: Internationale Fachmesse für Biogastechnologien und dezentrale Energieversorgung, 01-03 April 2014, Berlin. - 60p.