

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАНОВОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СУБСТРАТА

Ольга Дубровина

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
Украина, г. Киев, ул. Героев Оборона, 15*

Olga Dubrovina

*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
Heroiv Oborony Str., 15, Kiev, Ukraine*

Аннотация. Рекомендации по биотехнологии сбраживания сложных субстратов на основе отходов животноводства и перерабатывающей отрасли ограничены и не служат основой для разработки биотехнологического оборудования. Исследования биотехнологического процесса ферментации многокомпонентных субстратов имеют методические особенности. В сравнении исследованы одно- и двухкомпонентный субстраты на основе куриного помета, а также установлен верхний предел количества нового субстрата. Разведение куриного помета сывороткой позволяет повысить количество сбраживаемого сухого вещества без снижения стабильности реализации биотехнологического процесса.

Ключевые слова: биогаз, многокомпонентный субстрат, сбраживания куриного помета с сывороткой, биотехнология сбраживания.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Биотехнология сбраживания растительной биомассы в виде кукурузного силоса отработана достаточно хорошо и освещены в литературных источниках информации [1,4,7]. Что касается сложных субстратов биогазового производства на базе отходов животноводства, птицеводства и перерабатывающей отрасли (молочного, мясного и масложирового сегментов), то тут рекомендации ограничены, как правило, общими формулировками и не могут быть использованы в виде основы для разработки биотехнологического оборудования.

Потому объектом исследования выбраны технология и оборудование для метанового сбраживания отходов животноводства, птицеводства и перерабатывающей отрасли (мо-

лочного, мясного и масложирового ее сегментов) для получения биогаза, как возобновляемого источника энергии, а также высококачественных органических удобрений. Так как реализация промышленной биогазовой установки предусмотрена в ОП НУБиП Украины «Агрономическая опытная станция», для разработки выбраны составляющие субстратов, которые есть в наличии в хозяйстве или на расстоянии не более 50 км от него. В процессе проведенных опытов, была проанализирована биогазовая продуктивность метаногенных бактерий при сбраживании разных субстратов навоза КРС, птичьего помета (куриного, перепелиного), сыворотки, а также глицероловой фазы после производства биодизельного топлива. В сравнении с другими носителями энергии, биогаз отличается своей перспективностью, особенно, для сельской местности (табл. 1).

В то же время, биотехнология метановой ферментации имеет особенности, учтенные при реализации программы экспериментальных исследований эффективности метаногенеза разных субстратов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ BIOTEХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФЕРМЕНТАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СУБСТРАТОВ

Процесс отбора образцов для исследований существенно влияет на конечные результаты. Он непосредственно связан с параметрами лабораторных реакторов и аналитического оборудования.

Учитывая рабочую емкость ферментеров (по 25 литров каждый) отбор птичьего помета производили на ОАО «Птицефабрика «Васильковская» непосредственно на технологической линии удаления отходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАНОВОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СУБСТРАТА

Таблица 1. Энергетическая характеристика биогаза в сравнении с другими носителями энергии [1]

Table 1. Energy characteristic of biogas in comparison with other energy carriers

Наименование энергоносителя	Ед. измерения	Эквивалент 1 м ³ неочищенного биогаза, 23 МДж/м ³	Эквивалент 1 м ³ очищенного биогаза 35,2 МДж/м ³
Спирт	дм ³	1,10	1,70
Бензин	дм ³	0,73	1,10
Электроэнергия	кВт*час	0,620	0,940
Природный газ	м ³	0,61	0,93
Уголь	кг	0,82	1,25

Периодичность отбора – дважды в месяц – обусловлена возможностью использования не только свежего, но и частично высушенного органического ресурса птицефабрики. Количество единожды отобранного птичьего помета в герметично закрытую емкость – не менее 12 кг (для загрузки 2-х лабораторных реакторов). Период полного замещения субстрата в реакторах – 25 суток при вытеснении и 30 суток в условиях стабилизации процесса ферментации.

Образцы для определения кислотности рН, влажности и содержания сухого вещества до и после сбраживания отбирались в количестве до 1 кг с последующим определением показателей по общепринятым методикам [6,7].

Количество подаваемого субстрата для ферментации, подготовка проб, количество и периодичность отбора субстрата после сбраживания, а также добавление новой порции субстрата были обусловлены методикой. Процесс запуска на новом субстрате производили путем вытеснения разведенного навоза КРС на протяжении 25 суток. Общее количество предварительно загруженного в реактор разведенного субстрата составляла 25 кг (по 1 кг в сутки). Подачу субстрата в метантенк производили ежедневно в период с 9.00 до 10.00. Перед загрузкой отобранный куриный помет из герметичной емкости в объеме по 400 г смешивали с водой (1-й вариант) и сывороткой (2-й вариант) в количестве по 600 г соответственно. То есть каждый раз загружали примерно 4% общего рабочего объема биогазового реактора и такую

же часть переработанного субстрата сливали (при вытеснении). В условиях стабилизации биотехнологического процесса загрузку осуществляли в одно и то же время, но брали 350 г помета и 480 г воды, в соответствии с фактической влажностью субстратов, из расчета обеспечения 30-ти дневной экспозиции исследуемых в реакторах субстратов. Стабилизация режима работы реакторов после замещения субстрата происходила примерно через 45 дней с начала экспериментальных исследований.

Предыдущими поисковыми исследованиями установлено, что через 60–70 дней с начала работы в биореакторах при температуре 40°C [2,6] стабилизируется маточная культура мезофильных метаногенерирующих бактерий, которые перерабатывают органическое сырье со стойкой биогазовой продуктивностью.

Периодичность и способ перемешивания биосырья при анаэробном сбраживании зависит как от общих характеристических показателей биотехнологии, так и от параметров самого биореактора [5,8]. Учитывая незначительную рабочую емкость биогазового реактора (25 л), в результате проведенных поисковых исследований [3,7] установлена целесообразность 2-кратного перемешивания субстрата, а именно: сразу после ежедневной загрузки новой порции субстрата (примерно в 10.00) и в 18.00. Каждый из реакторов оснащен механической мешалкой, которая обеспечивает 1,8 оборота в минуту на протяжении 5 минут каждый час.

Показатели, которые контролировались в процессе исследований ежедневно:

- температура субстрата в реакторе;
- количество добавляемого субстрата;
- количество сливаемого субстрата;
- количество биогаза за сутки;
- состав биогаза по 3–м основным показателям (O_2 , CH_4 , CO_2).

Показатели, определяемые периодически:

- pH субстрата на входе и выходе;
- содержание сухого вещества до и после сбраживания.

Параметры рабочего режима каждого метантенка (биореактора) приведены в таблице 2. В процессе поискового эксперимента установлена верхняя граница количества нового субстрата, она составляет 4%. Этот показатель использовали только при вытеснении других субстратов. Стабилизация биотехнологического процесса анаэробной ферментации в вертикальном лабораторном биореакторе происходит при подаче 3,0–3,5% нового субстрата суточной одноразовой дозы.

Правильность прохождения биотехнологического процесса ферментации контролировалась оценкой количества метана в биогазе. Более точным путем контроля реализации процесса является измерение летучих жирных кислот методом газовой хроматографии, который является слишком затратным для хозяйственного использования. Бескислородная переработка органических веществ ведет к образованию летучих жирных кислот, которые во второй фазе ферментации превращаются в метан.

Экспериментальные исследования завершены оценкой возможностей применения определенного органического сырья в определенных пропорциях для получения в процессе метаногенеза высококачественных жидких биоудобрений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Оценка биогазовой продуктивности многокомпонентных субстратов в условиях ОП НУБиП Украины «Агрономическая опытная станция» произведена с учетом целесообразности одновременной переработки отходов фермы КРС, птицефабрики, молочного завода и лаборатории дизельного биотоплива, согласно с ТЗ по соглашению № 07/06 – 008 от 25 ноября 2007 г. Между Университетом и ЗАО «Энергетический Альянс».

Объем исследований может быть большим, при условии задействования небольших лабораторных биореакторов, которые используются в специализированных лабораториях Центральной Европы (рис. 1).

Дополнительно лабораторно определены параметры отдельных многокомпонентных субстратов до и после сбраживания, которые характеризуют интенсивность прохождения биотехнологического процесса ферментации биосырья. Все пробы были исследованы на сухое вещество и кислотность субстрата pH.

Они отбирались на протяжении десяти дней после стабилизации процесса, а потом периодически (дважды в месяц) производился их контроль.

Таблица 2. Режимные параметры работы вертикального биореактора (мезофильный метаногенез)

Table 2. Operational parameters of the vertical bioreactor (mesophilic methanogenesis)

Наименование параметра	Стадии процесса		
	I (гидролиз)	II (кислое сбраживание)	III (метаногенез)
Температура сбраживания, °C	20–40	30–40	30–40
Перемешивание:			
– кратность, раз в сутки	2	2	2
– продолжительность цикла, мин.	5	5	5
– способ	механич.	механич.	механич.
– скорость, об/мин.	8	8	8
Режим загрузки	Периодический – раз в сутки с 9.00 до 10.00		
Доза суточной загрузки, %	3,33–4,00	3,33–4,00	3,33–4,00



Рис. 1. Общий вид стандартного лабораторного биогазового ферментера (BOKU, Австрия)
Fig. 1. General view of a standard laboratory biogas fermenter (BOKU, Austria)

При заправке свежего субстрата и сливании отработанного, отбирали по одной пробе из каждого реактора и в 3–х кратной повторности определяли соответствующие показатели. Произведена оценка состояния субстрата до ферментации.

Непосредственно на исследование направлялся субстрат – куриный помет, разведенный водой (в первом варианте) и разведенный сывороткой (во втором варианте) до необходимой концентрации сухого вещества. Основные начальные характеристики субстрата на входе приведены в таблице 3.

Лабораторными экспериментами исследованы в сравнении одно– и двухкомпонентные субстраты на основе куриного помета. Определены параметры этих субстратов до и после сбраживания (табл. 4). В проведенных научно–исследовательских работах были параллельно задействованы два идентичных метантенка, из которых состоит установка БУ–1.

Следует заметить, что в курином помете около 5% минеральной части. Исследованиями установлено, что разведение куриного помета сывороткой позволяет повысить количество сбраживаемого сухого вещества без снижения стабильности реализации биотехнологического процесса, что позитивно вли-

яет на количество выработанного бактериями биогаза. В процессе выполнения лабораторных экспериментальных исследований на установке БУ–1, тщательно контролировался температурный режим, так как именно от температуры зависит стабильность биотехнологического процесса и, как результат, выход и качество биогаза. Установлено, что рациональным режимом работы для биогазового реактора является режим при температуре около 40°C. Снижение и повышение температуры приводит к нарушению стабильности процесса и снижению метановой продуктивности субстратов.

Характеристика биотехнологического процесса анаэробной ферментации субстратов на основе птичьего помета и качества произведенного биогаза приведена ниже. Установлены показатели выхода биогаза и возможности обеспечения стабильного процесса метановой ферментации птичьего помета на воде. Птичий помет при его разбавлении водой до 12–14% сухого вещества может эффективно ферментироваться в биореакторе с выделением биогаза в количестве 0,735 литра в сутки из единицы рабочего объема (1 л) реактора при условии ежедневной заправки до 4% нового субстрату.

Таблица 3. Характеристика биосырья перед ферментацией
Table 3. Feature biosyrya before fermentation

Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя для	
		помета	сыворотки
Количество сухого вещества	%	33,0	4,7
Углеродный показатель	pH	6,58	4,1

Таблица 4. Основные параметры субстрата до и после анаэробного сбраживания
Table 4. Main parameters of the substrate before and after the anaerobic digestion

Наименование показателя	Ед. измер.	Значение показателя	
		до	после
Количество сухого вещества в растворе помета в воде	%	13,07	8,71
Количество сухого вещества в растворе помета в сыворотке	%	16,63	11,34
pH раствора помета в воде		6,24	8,34
pH раствора помета в сыворотке		5,67	7,89

За время экспозиции (30 дней) метаногенными бактериями переработана значительная часть органического сухого вещества. В результате выполнения данного биотехнологического процесса после ферментации субстрата количество сухого вещества составило на 4,36% меньше, а кислотность pH выросла до 8,34. Стабильность процесса на протяжении месяца работы биореактора характеризовалась незначительными колебаниями основных измеряемых показателей количества и качества биогаза (рис. 2).

Исследована продуктивность метаногенных бактерий по выделению биогаза при сбраживании птичьего помета с отходами молочного производства. Установлено, что птичий помет при его разбавлении сывороткой до уровня 15–17% сухого вещества может эффективно ферментироваться в биореакторе с выделением биогаза в количестве 1,036 литра за сутки с единицы рабочего объема (1 л) реактора при условии ежедневной заправки до 4% нового субстрата. За время экспозиции перерабатывается значительная часть органического сухого вещества: после ферментации количество сухого вещества составляет на 5,29% меньше, а значение pH субстрата увеличилось в этом случае до 7,89. За время экспозиции (30 дней) метаногенными бактериями переработана значительная часть органического сухого вещества. В результате выполнения данного биотехнологического процесса после фер-

ментации субстрата количество сухого вещества составило на 4,36% меньше, а кислотность pH выросла до 8,34. Стабильность процесса на протяжении месяца работы биореактора характеризовалась незначительными колебаниями основных измеряемых показателей количества и качества биогаза (рис. 2).

Исследована продуктивность метаногенных бактерий по выделению биогаза при сбраживании птичьего помета с отходами молочного производства. Установлено, что птичий помет при его разбавлении сывороткой до уровня 15–17% сухого вещества может эффективно ферментироваться в биореакторе с выделением биогаза в количестве 1,036 литра за сутки с единицы рабочего объема (1 л) реактора при условии ежедневной заправки до 4% нового субстрата. За время экспозиции перерабатывается значительная часть органического сухого вещества: после ферментации количество сухого вещества составляет на 5,29% меньше, а значение pH субстрата увеличилось в этом случае до 7,89. Определено, что стабильность биотехнологического процесса на протяжении месяца работы реактора характеризуется незначительными колебаниями основных показателей биогаза по количеству и качеству измеряемых составляющих.

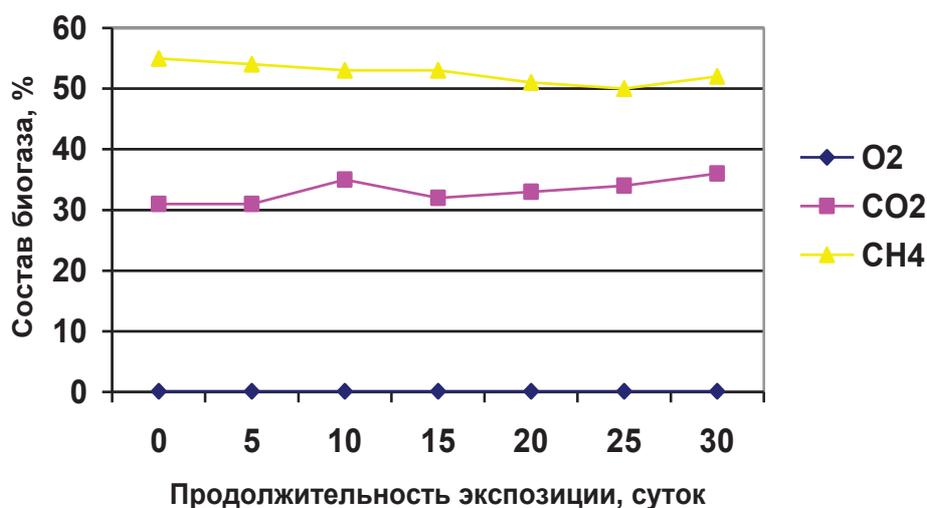


Рис. 2. Относительное изменение количества (в %) метана (CH₄), углекислого газа (CO₂) и кислорода (O₂) в биогазе из птичьего помета на воде при 30-ти днях экспозиции
Fig. 2. The relative change amount (%) of methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂) and oxygen (O₂) in the biogas of poultry manure water at 30 days of exposure

Таблица 5. Общий выход и характеристика составляющих биогаза при сбраживании куриного помета на воде и сыворотке

Table 5. Overall yield and characteristics of the components of biogas during the fermentation of chicken manure on the water and serum

Наименование показателя	Единица измерения	Значение показателя	
		помет на воде	помет на сыворотке
Удельное количество биогаза при сбраживании субстрата	м ³ /м ³	0,735	1,036
Биогазовая продуктивность при сбраживании субстрата	м ³ /т с.р.	505,74	587,53
Содержание метана CH ₄ в биогазе	%	54,5	57,5
Содержание углекислого газа CO ₂ в биогазе	%	32	29,6
Содержание кислорода O ₂ в биогазе	%	0,16	0,17

Устойчивость выделения метана (CH₄) составляла ± 3,8%, углекислого газа (CO₂) – ± 6,0% и кислорода (O₂) – ± 0,1%.

По результатам лабораторных экспериментальных исследований определены показатели метановой продуктивности обозначенных выше субстратов при их анаэробной ферментации при расчете на 1 кг сухого вещества. Определен общий выход и характеристики биогаза при сбраживании куриного помета на воде и сыворотке. Результаты приведены в табл. 5.

ВЫВОДЫ

В результате исследований установлено технологическую целесообразность:

- коферментации навоза КРС, птичьего помета с другими субстратами;
- использования горизонтальных метантенков для снижения энергетических издержек на поддержание мезофильного процесса;

– использование маточных биогазовых установок малой мощности периодического действия с подогревом субстратов;

– определения рациональных пропорций составляющих многокомпонентных субстратов и дифференциации режимов работы биогазовых установок при использовании разных видов сырья.

Исследованиями процессов метанового сбраживания установлено, что:

– наиболее продуктивными для генерации биогаза является экспонентная фаза метанового сбраживания (3–5 суток) и часть фазы замедления роста. Общий период этих фаз составляет от 7 до 15 суток. Потому в конце фазы замедления роста рекомендуется добавление свежего субстрата;

– при сбраживании навоза КРС с ростом температурного режима период экспозиции сокращается с 14–15 суток при 40°C до 11 суток при 55°C.

ЛИТЕРАТУРА

- Schattauer, A. und Weiland, P., 2003: Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung, Endbericht, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow
- Bioenergiya v Ukraini – rozvitok silskikh teritoriy ta mozhливosti dlya okremikh gromad: Naukovo-metodichni rekomendatsii shchodo vprovadzhennya peredovogo dosvidu agrarnikh pidpriemstv Polshchi, Litvi ta Ukraini zi stvorenniya novitnikh obyektiv bioenergetiki, effektivnogo virobnitstva i vikoristannya biopaliv / Za red. Dubrovina V.O., Anni Gzhibek ta Lyubarskogo V.M. – Kaunas: IAE LUA, 2009. – 120.
- Biologichni 2010: Biologichni resursi i tekhnologii virobnitstva biopaliva: Monografiya / Ya.B. Blyum, G.G. Geletukha, I.P. Grigoryuk,, K.V. Dmitruk, V.O. Dubrovin, A.I. Yemets, G.M. Zabarniy, G.M. Kaletnik, M.D. Melnichuk, V.G. Mironenko, D.B. Rakhmetov, A.A. Sabirniy, S.P. Tsigankov – K: "Agrar Media Grup". – 408.
- Vikoristannya 2008: Vikoristannya biomasi na yenergetichni potrebi v silskomu gospodarstvi. Biogazovi tekhnologii. - Doslidnitske: UkrNDIPVT im. L. Pogorilogo. - 72.
- Golub G.A., Dubrovina O.V., Ruban B.O., Voytenko V.O. Tekhnichne zabezpechennya virobnitstva biogazu / Zbirnik naukovikh prats Vinnitskogo natsionalnogo agrarnogo universitetu. Seriya: Tekhnichni nauki. – Vinnitsya, 2012. – Vip. 10. – 186. – 17-19.
- Ratushnyak G.S., Dzhezhdzula V.V. Kontrol parametriv temperaturnikh naporiv v odno– ta bagatofaznikh seredovishchakh //Visnik VPI. – 2005. – № 6. – S. 193–195.
- Rukovodstvo po biogazu. Ot polucheniya do ispolzovaniya / Spetsialnoye agentstvo vozobnovlyayemykh resursov (FNR). 5-e izdaniye. – Gyultsov: Germaniya, 2012. – 213.
- Tekhnologii ta obladnannya dlya vikoristannya ponovlyuvanikh dzherel yenerгии v silskogospodarskomu virobnitstvi: Navchalniy posibnik / Za red. Kravchuka V.I., Dubrovina V.O. – Doslidnitske: UkrNDIPVT im. L.Pogorilogo. – 2010. – 184. (vid NUBiP Ukraini: V.Dubrovin, M.Melnichuk, V.Mironenko, P.Yevich, S.Dragnev).
- Encyclopedia 2001: Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Edition, Biotechnology / Editor Robert A. Meyers – Academic Press Edition: 3rd. – 911.
- Engineering 2001: Engineering and Manufacturing for Biotechnology Series: Focus on Biotechnology, Vol. 4 / Hofman, M.; Thonart, P. (Eds.) – Springer. – 496.
- Targonya V. 2010: Algoritm rozroblennya biotekhnologichnoi skladovoi biokonversnogo kompleksu / V. Targonya // Tekhniko-tekhnologichni aspekti rozvitku ta viprobuvannya novoi tekhniki i tekhnologiy dlya silskogo gospodarstva Ukraini: zbirnik naukovikh prats UkrNDIPVT im. L. Pogorilogo. – Vip. 14 (28). – 348–356.
- Mikrobiologicheskiye 1981: Mikrobiologicheskiye problemy zamknutykh ekologicheskikh sistem / [Gitelzon I.I., Mandkovskiy I.S., Pankova I.N. i dr.]. – Novosibirsk: Nauka, – 197.
- Pogoriliy L. 2003: Shlyakhi stabilizatsii ta vidtvorenniya potentsialu agroyekosistem / L. Pogoriliy, V. Targonya // Visti Akademii inzhenernikh nauk Ukraini. – № 2. – 15–20.
- Diercks R. 1994: Inteuzierter Landbau / R. Diercks, R. Heitefuss; BLB Verlagsyell – schaft mbH. Munchen. – 432.
- Rotshteyn O.P. 2008: Soft computing v biotekhnologii: bagatofaktorniy analiz i diag-

nostika / O.P. Rotshteyn, S.P. Laryushkin, Yu.I. Mityushkin – Vinnitsya: UNIVERSUM – Vinnitsya, – 144.

15. Flys I. 2010: Engineer project management of production and processing complexes / I. Flys – Motrol, 12. – 75–81.

16. Vernadskiy V.I. 1994: Zhivoye veshchestvo i biosfera / V.I. Vernadskiy – M.: Nauka. – 672.

17. Lemets V.I. 1998: Sistemnyy analiz. Vvodniy kurs / V.I. Lemets, A.D. Tevyashchev – Kharkiv. derzh. tekhn. un-t radioyelekt. – Kh.: – 252.

18. Ladanyuk A.P. 2004: Osnovi sistemnogo analizu / A.P. Ladanyuk – Vinnitsya: Nova kniga. – 176.

19. Ivakhnenko A.G. 1975: Dolgosrochnoye prognozirovaniye i upravleniye slozhnyimi sistemami / A.G. Ivakhnenko. – K.: Tekhnika. – 310.

20. Novoseltsev V.N. 1978: Teoriya upravleniya i biosistemy. Analiz sokhranitelnykh svoystv / V.N. Novoseltsev – M.: Nauka. – 320.

21. Kravchuk V. 2008: Scientific support of development of technologies and technical means for ecologization of agricultural production on the basis of cenological approach / V. Kravchuk, V. Targonya, V. Dubrovin // Biosystems Engineering and Processes in Agriculture: 13-th International Conf. Institute of Agricultural Engineering LUA Raudondvaris, 25-26 September. – 278-284.

Key words: biogas, multicomponent substrate, co-fermentation of chicken manure and whey, biotechnology of fermentation.

RESULTS METHANE MULTICOMPONENT SUBSTRATE FERMENTATION

Summary. Recommendations on multicomponent substrates fermentation biotechnology are limited and do not provide a basis for the development of biotechnology's equipment. Biotechnological process of multicomponent substrates fermentation has methodical features. Study compares one and two components substrates based on chicken manure, it determines the upper limit of new substrate portion. Dilution of chicken manure with whey increases fermented amount of dry matter without biotechnological process stability reduction.