

3. Губинский М.В. Исследование процесса термоокислительного пиролиза биомассы в плотном слое / М.В. Губинский, Ю.В. Шишко, Е.В. Кремнева, Г.Л. Шевченко, А.Ю. Усенко// Металургійна теплотехніка: Збірник наукових праць Національної металургійної академії України.

– Дніпропетровськ: "ПП Грек О.С.", 2007. – С.130–136.

4. Гроо А.А. Интенсификация процессов теплообмена при слоевой газификации угля с использованием обратного дутья: дис. канд. техн. наук. – Новосибирск, 2007. – 208 с.

УДК 620.92

Н.Б.Голуб, канд.хім.наук, **І.Г.Лелеко** (Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ), **О.А.Козловець** (Державне підприємство "Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут міського господарства", Київ)

Вплив коферментації сировини на вихід біогазу

Розглянуто вплив кофсубстрату пташиного посліду на отримання біогазу з коноплі. Показано, що додавання посліду до целюлозних волокон підвищує вихід біогазу у два рази та вміст метану в ньому до 70%. Попередня кислотна обробка сировини призводить до зниження виходу біогазу внаслідок зниження рН середовища. Додавання Fe^{2+} у кількості 100 мг/дм³ до середовища позитивно впливає на утворення біогазу з сировини після кислотної обробки і негативно за використання сировини після обробки паром. Продукт переробки коноплі (папір) також можна використовувати як сировину для отримання біогазу із вмістом метану 51%.

Ключові слова: конопля, пташиний послід, біогаз, метан, коферментація.

Рассмотрено влияние птичьего помета на получение биогаза из конопли. Показано, что добавление помета к целлюлозным волокнам повышает выход биогаза в два раза и содержание метана в нем до 70%. Предварительная кислотная обработка сырья приводит к снижению выхода биогаза вследствие понижения значения рН среды. Добавление Fe^{2+} в количестве 100 мг/дм³ в среду положительно влияет на образование биогаза из сырья после обработки кислотой и отрицательно при использовании сырья после обработки паром. Продукт переработки конопли (бумага) также можно использовать в качестве сырья для получения биогаза с содержанием метана 51%.

Ключевые слова: конопля, птичий помет, биогаз, метан, коферментація.

Україна не має достатньої кількості власних викопних енергоносіїв для забезпечення сталого розвитку, що призводить до енергетичної та економічної залежності від країн-експортерів енергетичної сировини. Одним із видів альтернативної енергетики є біогаз, який отримують з відходів різного походження.

Перехід європейських країн на альтернативні полімери, що біорозкладаються, і заміна синтетичних пакувальних матеріалів на паперові спонукає спільноту до пошуку альтернативних природних джерел целюлозної сировини. Одним із джерел відновлюваної біомаси є технічна конопля, посіви якої збільшуються в Україні, оскільки вона є заміником деревини для виробництва паперу та інших корисних речовин і утворює біомаси до 11 т/га [1]. Відповідно, біомаса коноплі та продукти її пере-

робки можуть слугувати джерелом для отримання енергетичних носіїв. Конопля містить значно меншу кількість лігніну (до 6%) по відношенню до кукурудзи (18%), що сприяє швидкості її гідролізу. Але сировина, спеціально вирощена для енергетичних потреб, призводить до нових соціальних проблем, що пов'язані з конкуренцією із харчовими культурами за землю сільськогосподарського призначення. Тому вивчення процесу отримання біогазу з коноплі та відходів із продуктів її переробки є актуальною проблемою.

У літературі існують суперечливі дані щодо виходу біогазу (метану) з коноплі. Так, при ферментації в мезофільних умовах [2] вміст метану складає 58,8% при виході біогазу 0,36 м³/кг сухої речовини (метану – 0,21 м³/кг). Л.А.Пойша зі співавторами за тих же умов отримали вихід

біогазу $0,53 \text{ м}^3/\text{кг}$ із середнім вмістом метану $55,2\%$ або $0,29 \text{ м}^3/\text{кг}$ [3]. В умовах термофільної ферментації з сировини в різний період вирощування вміст метану в середньому складав $0,25 \text{ м}^3/\text{кг}$ [4].

На вихід біогазу впливає співвідношення карбону та нітрогену. Максимальний вихід біогазу відбувається при дотриманні співвідношення $\text{C:N} = 30:1$. За використання коноплі як субстрату для метаногенезу співвідношення карбону до нітрогену складає від $37:1$ [5] до $56:1$ [6]. В той же час продукти переробки коноплі (папір, тканина) містять в основному целюлозу, і відповідно підвищується вміст карбону. Для підвищення концентрації нітрогену в середовищі можна використовувати добавки, що збагачені нітрогеном. Такою добавкою може слугувати послід птахів. За рахунок значного вмісту білка в посліді співвідношення карбону та нітрогену складає від $6:1$ до $25:1$ і є меншим за оптимальне [7]. При цьому значна кількість іонів амонію може призвести до припинення процесу метаногенезу та залугування середовища, що також знижує вихід біогазу. Вихід біогазу з посліду коливається в межах $0,47\text{-}0,94 \text{ м}^3/\text{кг}$ сировини із вмістом метану $59\text{-}67\%$ [8]. Використання посліду також створює ще й екологічну проблему – утворення стічної води, збагаченої нітрогеном, що ускладнює процеси її очищення. Поєднання сировини дасть змогу усунути недоліки, що притаманні окремим видам субстратів, і підвищить вихід біогазу та метану в ньому. Тому визначення раціонального співвідношення субстратів для процесу метаногенезу є актуальною проблемою.

Метою роботи є визначення раціонального співвідношення коноплі та посліду при коферментації субстратів для одержання максимального виходу біогазу та вмісту метану в ньому. Для досягнення мети вирішували наступні задачі: вплив методу попередньої обробки коноплі на вміст метану в біогазі; взаємний вплив концентрацій коноплі та пташиного посліду на утворення метану; зміну виходу метану в процесі коферментації; визначення виходу метану за використання паперу з коноплі як субстрату.

Матеріали та методи. Дослідження проводили в реакторах об'ємом $0,75 \text{ дм}^3$, які були заповнені на 70% інокулятом ($0,1 \text{ дм}^3$), водою ($0,4 \text{ дм}^3$)

та субстратом (5% сухої речовини). Одержання біогазу проводили в анаеробних умовах при температурі $35\pm 5^\circ\text{C}$ у сухоповітряному термостаті ТС-80М (РФ) у періодичному режимі. Перемішування проводили за використання мішалки ММ-5 (СРСР).

Ступінь анаеробності середовища відстежували за зміною забарвлення розчину резазурину марки "ч" (виробник – ЗАО "Вектон", РФ) ($0,15 \text{ г}/\text{дм}^3$), який додавали в кількості $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Анаеробну асоціацію мікроорганізмів брали з метантенку очисних споруд пивзаводу ПАО ПБК "Карлсберг", м. Київ.

Субстратом слугували: конопля *Cannabissativa*, пташиний послід, папір із коноплі.

Субстрат подрібнювали до розмірів $1\text{-}3 \text{ мм}$ за допомогою кавомолки VESelectricV-CG3 (Іспанія). Подрібнення сировини за використання механічних методів приводить до збільшення поверхні, що доступна для целюлолітичних ферментів, і, як наслідок – до зростання швидкості гідролізу целюлозовмісної сировини [9].

Коноплю перед введенням до реактора обробляли:

- 1) кислотою (H_2SO_4), концентрація 3% , наважку сухої сировини заливали розчином кислоти і витримували добу за кімнатної температури;
- 2) парою на водяній бані протягом 2 год, папір із коноплі – $1,5$ год.

Для порівняння ефективності продукування біогазу асоціацією мікроорганізмів як джерело карбону було використано фільтрувальний беззольний папір "червона стрічка". За використання фільтрувального паперу та паперу з коноплі до розчину додавали мінеральні солі марки х.ч. у кількості: $0,5 \text{ г}/\text{л}$ KH_2PO_4 ; $0,5 \text{ г}/\text{л}$ K_2HPO_4 ; $0,5 \text{ г}/\text{л}$ MgSO_4 ; $0,5 \text{ г}/\text{л}$ NH_4NO_3 ; $1 \text{ г}/\text{л}$ NaCl ; $1 \text{ г}/\text{л}$ $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $2 \text{ г}/\text{л}$ CaCO_3 .

Визначення маси проводили на аналітичних вагах ВЛА-200г-М (Україна). Для визначення сухого залишку відбирали зразки масою 3 г . Усі визначення проводили у трьох повторях. Висушування зразків проводили у сушильній шафі 2В-151 (РФ) при температурі $110\pm 5^\circ\text{C}$ до постійної маси.

Масову частку сухого залишку (X) у відсотках обчислювали за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \% , \quad (1)$$

де m_1 – маса сухого залишку з бюксом, г; m_2 – маса бюксу, г; m – маса наважки, г. Оцінка результатів аналізу та контроль точності проводилися за ГОСТ 26712-85 [10].

Метод визначення зольності заснований на визначенні втрати маси проби після прожарювання при температурі 800°C. Прожарювання проводили у муфельній печі VEVKEWN (Німеччина). Для визначення масової частки золи використовували сухий залишок після визначення масової частки вологи. Із сухого залишку після його ретельного перемішування відбирали три проби. Масову частку золи (Z) у відсотках обчислювали за формулою (1), де m_1 – маса тигля з наважкою після озолення, г; m_2 – маса тигля, г; m – маса наважки, г.

Розрахунок вмісту сухої органічної речовини (COP) для загрузки біореакторів (метантенків) у вологих зразках проводили за формулою [11]:

$$COP = \frac{w_{сух} \cdot (100 - w_{зол})}{100}, \% , \quad (2)$$

де $w_{сух}$ – масова частка сухої речовини; $w_{зол}$ – масова частка золи.

Для відбору проб біогазу використовували скляні шприци 10-1-10:100-А-СК-У (СРСР). Місця з'єднання голки зі шприцом та поршнем обробляли герметичною вакуумною змазкою Арматол-238 (Україна). Склад газу, що одержували в процесі мікробної деструкції органічних сполук харчових, сільськогосподарських та деревообробних відходів, визначали за допомогою газового хроматографа ЛХМ-8-МД (Московский опытный завод "Хроматограф", РФ) за

стандартною методикою [12]. Відсотковий вміст газів H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 і O_2 у газовій суміші розраховували за площею піків компонентів газової суміші.

Значення рН, концентрацію іонів амонію та нітрат-іонів вимірювали за допомогою іонометра И-160 МИ (РФ).

Результати та обговорення. Для визначення впливу пташиного посліду на вихід метану в процесі коферментації використовували вагове співвідношення сухої беззольної речовини конопля/послід: 95:5; 90:10; 85:15; 80:20 відповідно. У табл. 1 наведено зольність та вологість вихідних субстратів.

Таблиця 1. Вологість та зольність коноплі та посліду

Вид сировини	Вологість, %	Суша речовина, %	Зольність, %	COP, %
Пташиний послід	65,62	34,38	9,94	30,96
Інокулят	94,01	5,99	21,79	4,68
Конопля	9,8	90,2	1,8	88,57

На рис. 1 наведено зміну вмісту метану в біогазі у процесі ферментації після обробки коноплі паром. Як видно з рис. 1, введення посліду від 5% до 15% сухої речовини у незначній мірі підвищує вміст метану по відношенню до чистої коноплі. Це можна пояснити наявністю додаткового нітрогену, так і мікроелементів, які необхідні для розвитку мікроорганізмів. Збільшення кількості посліду до 20% призводить до зниження вмісту метану в біогазі. Це пояснюється збільшенням концентрації іонів амонію, які негативно впливають на розвиток метаногенних мікроорганізмів, впливаючи на зміну проникності мембран.

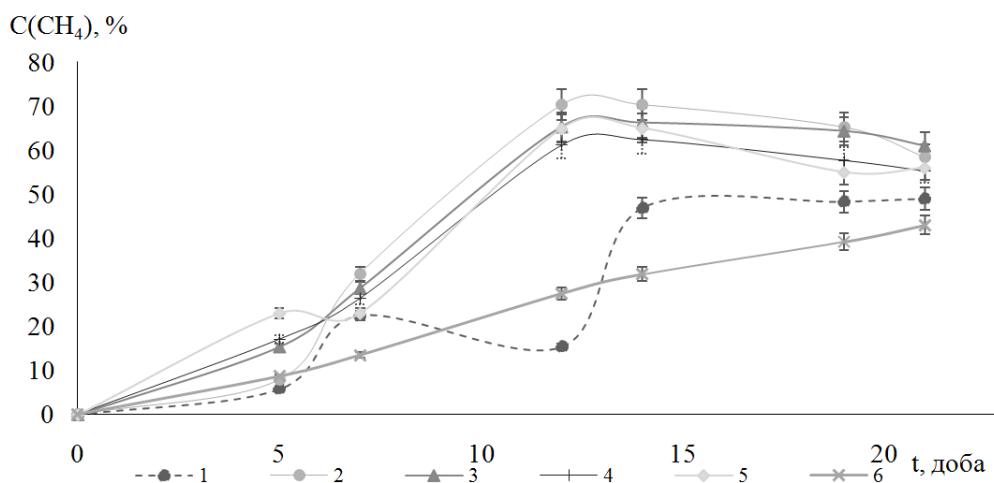


Рис. 1. Зміна концентрації метану в біогазі (C) у процесі ферментації (t) після обробки коноплі парою за різного співвідношення косубстратів конопля/послід:
 1 – 80:20; 2 – 85:15; 3 – 90:10; 4 – 95:5; 5 – 100 конопля; 6 – фільтрувальний папір.

Загальний вихід біогазу підвищується при додаванні посліду птахів як субстрату (рис. 2). Тобто послід птахів прискорює швидкість утворення біогазу і, відповідно, кількість метану, що продукується за одиницю часу при коферментації по відношенню до чистої коноплі. Вихід метану на 12-ту добу ферментації складає 131 см^3 при 15% посліду при концентрації 70% у біогазі, в той час як за використання коноплі як субстрату вихід метану складає 75 см^3 при концентрації 65%. Таким чином, використання двох субстратів – коноплі та посліду – дозволяє підвищити вихід метану майже у 2 рази. Попередня обробка парою підвищує вихід метану по відношенню до необробленої сировини (рис. 1).

Зниження виходу метану при обробці кисло-

тою (рис. 3) можна пояснити зниженням кислотності середовища до $\text{pH}=4,5$ у випадку використання коноплі як субстрату. Введення посліду (20%) підвищує значення pH до 6. Також зниження pH відбувається у процесі ферментації за рахунок утворення оцтової та інших низькомолекулярних органічних кислот на стадії ацидогенезу. Обробка коноплі кислотою передбачає стадію нейтралізації у випадку проведення ферментативного процесу метаногенезу в одному реакторі. В той же час обробка кислотою сприяє деструкції целюлозних волокон на стадії гідролізу і може прискорювати процес отримання біогазу за двостадійного процесу ферментації. Також використання кислот може призвести до утворення речовин-інгібіторів процесу метаногенезу.

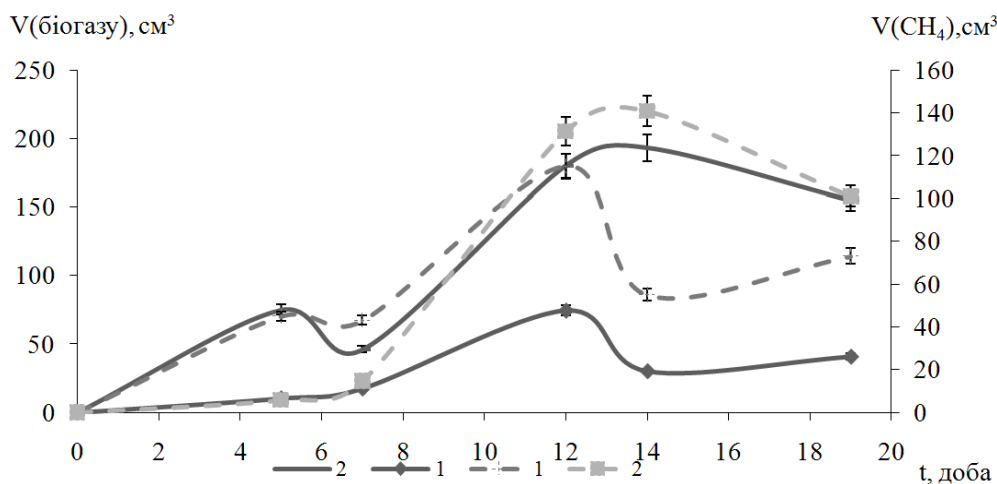


Рис. 2. Зміна виходу біогазу (V біогазу) (---) та метану ($V(\text{CH}_4)$) (—) у процесі ферментації коноплі (1) і суміші коноплі та посліду (2) у співвідношенні 85:15.

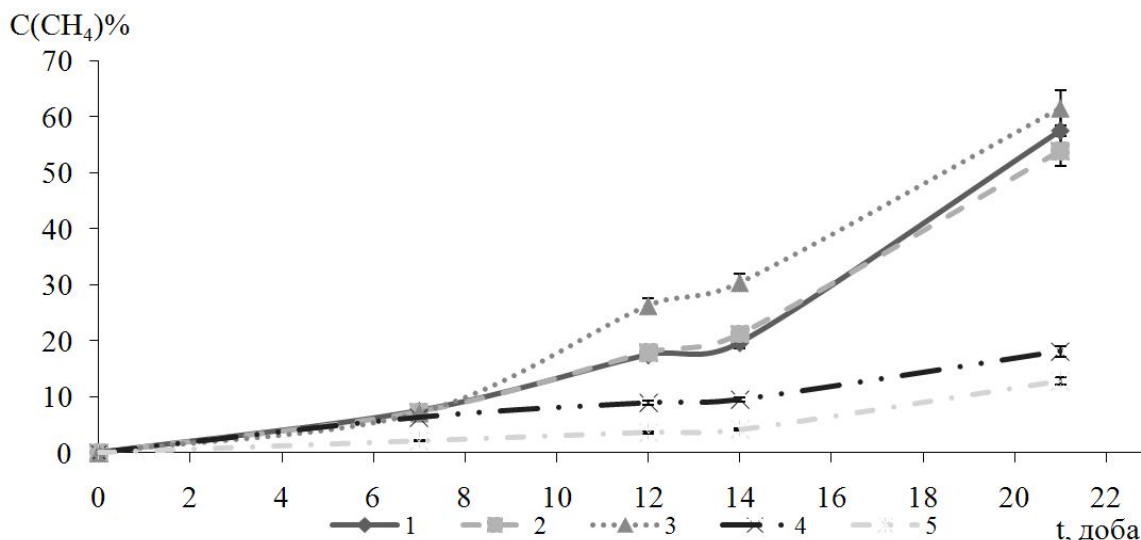


Рис. 3. Зміна концентрації метану в біогазі (C) у процесі ферментації (t) після обробки коноплі сульфатною кислотою за різного співвідношення косубстратів конопля/послід: 1 – 80:20; 2 – 85:15; 3 – 90:10; 4 – 95:5; 5 – 100 конопля.

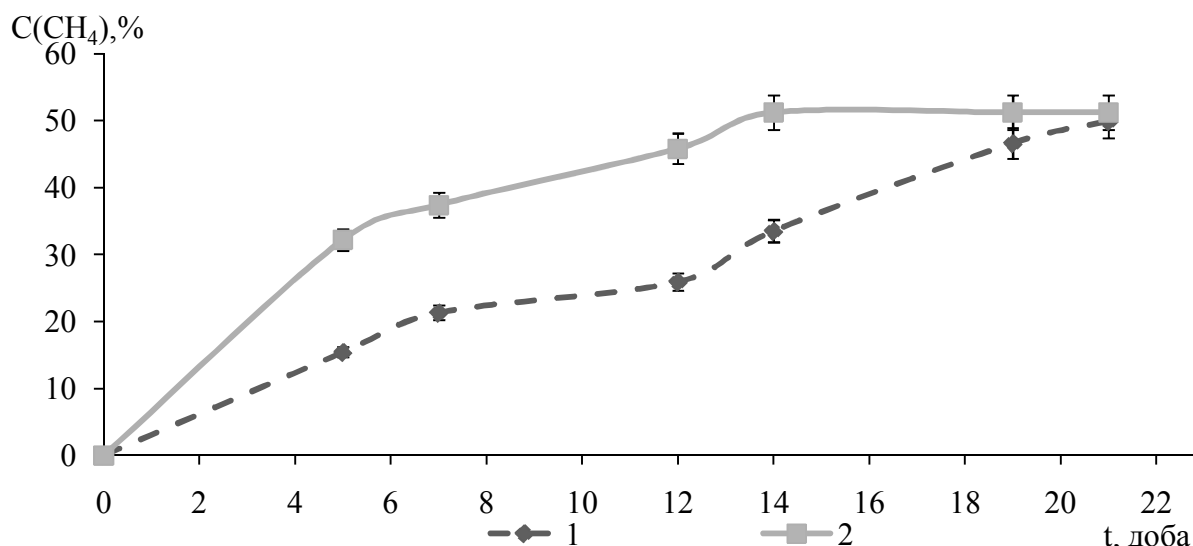


Рис. 4. Зміна концентрації метану в біогазі у процесі ферментації попередньо необробленого паперу з коноплі (1) та обробленого парою (2).

На рис. 4 наведено вихід метану в процесі ферментації продуктів переробки коноплі – паперу. Як видно з рис. 4, попередньо оброблена парою сировина швидше виходить на режим продуктування метану. При цьому вихід біогазу в обробленій сировині вищий. Таким чином, відходи продуктів переробки коноплі можна використовувати для заміни полімерних матеріалів та одержувати з них біогаз.

Оскільки ферум приймає участь у багатьох біохімічних процесах, було досліджено вплив феруму на вміст метану в біогазі. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ додавали до середовища на 14-ту добу проведення ферментативного процесу в кількості $0,5 \text{ г/дм}^3$, що від-

повідає 100 мг/дм^3 феруму. При попередній обробці сировини парою вихід метану зменшувався на 23% для всіх співвідношень коноплі та пташиного посліду і чистої коноплі. При попередній обробці сировини кислотою вихід метану підвищується у 2 рази окрім середовища з чистою коноплею. За використання фільтрувального паперу (контроль без попереднього оброблення) вихід метану підвищується на 40%. Одержану залежність можна пояснити впливом концентрації іонів гідрогену. При підкисленні середовища, що спостерігається у випадку обробки кислотою, проникність мембрани для іонів феруму зменшується, але збільшується його дія на процеси вна-

слідок кращої розчинності сполук. За нейтрального рН середовища, що спостерігається у випадку попередньої обробки сировини парою, ферум частково зв'язується з фосфат-іонами, адсорбується на поверхні частинок і стає менш доступним для клітин мікроорганізмів. Також надлишок феруму може впливати на вміст інших елементів живлення в клітині, особливо це стосується вмісту фосфору, що знижує швидкість утворення метану.

Таким чином, для підвищення виходу метану при переробці целюлозовмісної сировини (коноплі) необхідно проводити попередню обробку сировини парою, що полегшує її подальший гідроліз мікроорганізмами. Введення пташиного посліду сприяє швидкості утворення біогазу та підвищує вміст метану в ньому. У випадку коферментації раціональним є співвідношення компонентів за сухою беззольною речовиною конопля/послід – 85:15. Введення посліду забезпечує середовище необхідними живильними елементами (Fe, Zn, N, P, S, Mo тощо); факторами росту; вітамінами, які містяться у недостатній кількості в коноплі; підвищує різноманітність мікроорганізмів, що приймають участь у перетворенні целюлози та інших органічних речовин в енергоносії.

Висновки. 1. Показано перспективність використання коноплі для отримання біогазу, що пов'язано з високою врожайністю. Низький вміст лігніну у волокнах коноплі дозволяє застосовувати попередню обробку сировини парою (1 год) для полегшеного доступу мікроорганізмів до волокон целюлози для її гідролізу.

2. Підвищення виходу біогазу та вмісту метану в ньому досягається при проведенні процесів коферментації коноплі та пташиного посліду у співвідношенні компонентів за сухою беззольною речовиною 85:15. Це дозволяє підвищити вміст метану в біогазі до 70% і вихід біогазу майже у 2 рази по відношенню до коноплі без додавання посліду.

3. Використання попередньої обробки сировини кислотою призводить до зниження значення рН середовища, що негативно впливає на процес утворення біогазу. Введення додаткової кількості іонів

феруму (II) підвищує вихід біогазу в 2 рази для сировини, що попередньо оброблена кислотою, і знижує на 23% для сировини, що оброблена парою.

4. Продукти переробки коноплі (папір) також можна використовувати для отримання енергоносіїв як із застосуванням попередньої обробки парою, так і без неї. Вміст метану в біогазі для обробленого та необробленого паперу складає до 50%, але вихід біогазу для обробленої сировини вищий на 20%.

1. *Примаков О.* Ненаркотичні коноплі: перспективи застосування // Аграрний тижень. Україна /режим доступу <http://a7d.com.ua/plants/14427-nenarkotichn-konopl-perspektivi-zastosuvannya.html>

2. *Веденев А.Г., Веденева Т.А.* Биогазовые технологии в Кыргызской Республике. – Бишкек: Евро, 2006. – 90 с.

3. *Пойша Л.А., Адамович А.М., Антюпова Л.К., Борисяк О.Д.* Будущее – за биоэнергией // Наук. праці : наук.-метод. журнал. Екологія. – Т. 152. – Вип. 140. – Миколаїв : ЧДУ ім. П.Могили, 2011. – С. 95–99.

4. *Kreugar E., Prade T., Escobar F., Svensson S.-E., Englund J.-E., Björnsson, L.* Anaerobic digestion of industrial hemp—Effect of harvest time on methane energy yield per hectare // Biomass Bioenergy. – 2011. – Vol. 35. – N 2. – P. 893–900.

5. *Rehman M.S.U., Rashid N., Saif A., Mahmood T., Han J.-I.* Potential of bioenergy production from industrial hemp (Cannabissativa): Pakistan perspective Renewable and Sustainable // Energy Reviews. – 2013. – Vol. 18. – N.C. – P. 154–164.

6. *Katja H., Lickfett T., Buttle H.-B.* 1998. A ground water protecting crop? Yields and nitrogen dynamics in plant and soil // Journal of the International Hemp Association. – 1998. – Vol. 5. – No. 1. – P. 24–28.

7. *Owamah H.I., Alfa M.I., Dahunsi S.O.* Optimization of biogas from chicken droppings with *Cymbopogon citratus* // Renewable Energy. – 2014. – Vol. 68. – P. 366–371.

8. *Обращение с отходами агропромышленного комплекса: возможности для Украины /* Консультативные программы IFC в Европе и Центральной Азии. – Киев. – 2013. – 13 с.

9. *Клесов А.А.* Ферментативное превращение целлюлозы // Итоги науки и техники. – 1983. – № 1. – С. 63–150.

10. *Органические удобрения. Методика определения влаги и сухого остатка:* ГОСТ 26713–85 // Москва, 1986. – 3 с. – (Государственные стандарты СССР).

11. *Органические удобрения. Методика определения золь:* ГОСТ 26714–85 // Москва, 1986. – 2 с. – (Государственные стандарты СССР).

12. *Хроматограф лабораторный ЛХМ–8МД: техническое описание, инструкция по эксплуатации // Опытный завод "Хроматограф". – М., 1992. – 50 с.*