

УДК 628.35; 62-62

П.П.Кучерук (Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ)

### Дослідження кінетичних параметрів при періодичному метановому бродінні суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи

*Запропоновано метод визначення кінетичних параметрів на основі даних про об'єм та склад біогазу, отриманих при періодичному метановому бродінні. Досліджено вплив додавання різної частки силосу кукурудзи до гнойових відходів на інтенсивність виходу біогазу. Визначено кінетичні параметри при періодичному метановому бродінні суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи.*

**Ключові слова:** метанове бродіння, біогаз, ацетокластичні метаногени, кінетичні параметри, силос кукурудзи, гнойові відходи.

*Предложен метод определения кинетических параметров на основе данных об объеме и составе биогаза, полученных при периодическом метановом брожении. Исследовано влияние добавления различной доли силоса кукурузы на интенсивность выхода биогаза. Определены кинетические параметры при периодическом метановом брожении смеси навозных отходов и силоса кукурузы.*

**Ключевые слова:** метановое брожение, биогаз, ацетокластические метаногены, кинетические параметры, силос кукурузы, навозные отходы.

**Актуальність.** Заміщення традиційних видів енергії відновлюваними на основі принципу сталого розвитку є загальносвітовим трендом та актуальною потребою в Україні. Одним із важливих секторів відновлюваних джерел енергії є виробництво та енергетичне використання біогазу. Сприятливі агрокліматичні умови в Україні обумовлюють наявність значного потенціалу біомаси – як відходів, так і сировини, у тому числі і для виробництва біогазу.

Світовим регіональним лідером виробництва біогазу є країни-члени ЄС, а серед країн світу найбільш інтенсивно біогазові технології розвиваються в Німеччині. Загальне виробництво первинної енергії біогазу в ЄС у 2013 р. склало 13,4 млн т н.е., з них 6,7 млн т н.е. вироблено в Німеччині [1]. У Німеччині в 2012 р. під вирощування енергетичних культур (переважно кукурудзи) для виробництва біогазу використовувалось близько 1 млн га земель, що становить 8,3% від загальної площі орних земель [2]. Питомий вклад енергетичних рослин у виробництво біогазу в Німеччині складає майже 50% [3].

Використання силосу кукурудзи (СК) для виробництва біогазу може бути актуальним і для України. Основними передумовами для цього є

сприятливі агрокліматичні умови для вирощування кукурудзи на переважній більшості території України, а також наявність 2,7-4,9 млн га вільних угідь (8,7-15,8% від усієї площі ріллі) [4]. Частину таких угідь потенційно можна використати під вирощування кукурудзи на біогаз. Збільшення посівних площ під енергетичні культури вбачається можливим також за умови інтенсифікації аграрного виробництва та збільшення урожайності основних вирощуваних культур. За урожайності 50-70 т·га<sup>-1</sup> та питомого виходу метану 100-115 м<sup>3</sup>СН<sub>4</sub>·кг<sup>-1</sup>СОР (сухої органічної речовини) силосу кукурудзи, з 1 млн га можливо отримувати 5-8 млрд м<sup>3</sup> СН<sub>4</sub> на рік. Ефективне використання цього потенційного енергетичного ресурсу потребує розробки та впровадження ефективних технологій виробництва біогазу.

У вітчизняній науці дослідження біогазових технологій фокусувались переважно на монозброджуванні субстратів із порівняно низькою концентрацією органічної речовини (рідкого гною, промислових стічних вод та їх осадів). Проте застосування технологій монозброджування таких субстратів без використання методів інтенсифікації з енергетичної точки зору є малоєфективним через низьку інтенсивність виходу біогазу

з одиниці об'єму біореактора.

Загальноприйнятою практикою інтенсифікації та збільшення валового виробництва біогазу є застосування сумісного анаеробного зброджування різних видів сировини, в тому числі спеціально вирощеної для виробництва біогазу. Попри значний поступ у вивченні процесів сумісного зброджування гнойових відходів із рослинними косубстратами (в т.ч. із силосом кукурудзи) іноземними дослідниками, в Україні досі нема достатньої бази наукових знань для обґрунтованого вибору параметрів анаеробного зброджування, інженерних та наукових розрахунків. Зокрема, не встановлено кінетичні параметри процесу розпаду органіки в таких сумішах у залежності від частки СК, на основі яких можливо виконувати чисельне моделювання процесу виділення біогазу для біореакторів проточного типу.

**Постановка задачі.** Перетворення органічної речовини в процесі метанового бродіння відбувається в 4 основні стадії: гідролізу, кислотогенезу, ацетогенезу та метаногенезу. Враховуючи комплексність органічної речовини, стадії процесу для окремих груп органічних речовин (білки, жири або вуглеводи) протікають одночасно (послідовно та паралельно), а реакції перетворення мають незворотній характер. Кінцевими продуктами процесу є біогаз, клітинна маса бактерій, органічна речовина субстратів (біонерозкладувана фракція), розчинений та нерозчинний мінеральний залишок, а також вода. Розглядаючи технологію метанового бродіння як енергетичну, можна стверджувати, що вихід біогазу та об'ємний вміст у ньому метану є пріоритетними предметами дослідження та аналізу. При цьому ці показники нерозривно пов'язані з усім комплексом біохімічних перетворень.

Відомо, що близько 70% виходу метану при бродінні є результатом життєдіяльності ацетокластичних метаногенів [5, 6], які, разом з тим, серед 7 груп бактерій, що приймають участь у перетворенні органічної речовини при метановому бродінні [7], мають найнижчу швидкість росту та є найбільш чутливими до зміни параметрів реакційного середовища [8], а відтак, визначають стабільність та ефективність роботи

біореактора [9]. В ряді робіт [9–12] споживання ацетату ацетокластичними метаногенами розглядається як лімітуюча стадія, що визначає загальну ефективність і стабільність процесу.

Ацетокластичні метаногени, як правило, представлені популяціями бактерій двох родів – *Methanosarcina* та *Methanosaeta*. Співвідношення цих двох родів бактерій залежить від концентрації ацетату [13]. Кінетичні параметри росту двох популяцій є різними. Так, максимальна швидкість росту бактерій роду *Methanosarcina* є вищою, ніж у *Methanosaeta*, при цьому перші є більш стійкими до стрес-факторів, як-то: понижений рівень *pH*, підвищена концентрація коротколанцюгових жирних кислот або аміаку [12]. Результиуюча швидкість росту групи ацетокластичних метаногенів, а відтак і інтенсивність виходу метану, буде залежати від ряду показників, зокрема, вихідного складу органічної речовини, її концентрації у біореакторі, концентрації хімічних сполук та елементів, що здатні як інгібувати, так і каталізувати процеси перетворення.

Максимальну швидкість росту ацетокластичних метаногенів на моноджерелі органічного вуглецю (ацетаті натрію) при періодичному процесі за температури 35°C встановлено на рівні 18-22 гХСК·гХСК<sup>-1</sup>·доба<sup>-1</sup> (у перерахунку на клітинну масу – 0,38-0,47 доба<sup>-1</sup>) [12]. Значення максимальної швидкості росту ацетотрофних метаногенів 0,37 доба<sup>-1</sup> за температури 35°C наводиться також у роботі [9].

Метою даної роботи є визначення кінетичних параметрів шляхом аналізу експериментальних даних, отриманих при періодичному метановому бродінні суміші гнойових відходів свиноферми (ГС) та силосу кукурудзи.

**Матеріали та методи досліджень.** У роботі аналізується кінетика росту ацетокластичних метаногенів у періодичному режимі культивування на основі вибраних стартових сумішей субстратів і визначається максимальна швидкість росту популяції  $\mu_{X_{ac},max}$ , доба<sup>-1</sup> та константа напівнасичення  $K_s$ , гСОР·л<sup>-1</sup>. Під константою  $K_s$  у даній роботі розуміється концентрація комплексної органічної речовини на різних стадіях послідовних перетворень.

Для дослідження використано гнойові стоки (вміст сухих речовин (СР) – 5,67%, СОР – 84,1% від СР) з очисних споруд свиноферми (с. Калита, Київської обл.), а також кукурудзи сорту "Медушка" воскової стадії стиглості (вміст СР – 21,9%, СОР – 92,1% від СР). Вміст СР оцінено згідно з ГОСТ 26713-85, СОР – з ГОСТ 26714-85.

Для ініціації метанового бродіння субстрату та їх суміші змішано з інокулятом (суспензія, що містить стартову популяцію анаеробних бактерій) у пропорціях, як показано в табл. 1.

В результаті утворено суміші, де частка СОР силосу кукурудзи до СОР гною свиней складає 15-75%, а також суміші зі 100% вмістом кожного окремого субстрату. При цьому початкова концентрація СОР власне субстратів складала 44,2-47,5 гСОР·л<sup>-1</sup>.

Зброджування здійснено в герметичних ємностях непроточного типу з системою відведення, накопичення та вимірювання об'єму біогазу [14] при температурі 36±1°C. Для аналізу концентрацій СН<sub>4</sub> та СО<sub>2</sub> у біогазі використано цифровий портативний газоаналізатор типу Landtec GEM-500.

Кумулятивну інтенсивність виходу біогазу з одиниці маси досліджуваної суміші в реакторі, л<sub>н</sub>·кг<sup>-1</sup>·доба<sup>-1</sup>, за проміжок часу оцінено згідно залежності:

$$q_{bg,j} = \frac{Q_{bg,r,j}}{\tau_j}, \quad (1)$$

де  $Q_{bg,r,j}$  – накопичений вихід біогазу в часі на одиницю внесеної маси досліджуваної суміші на

момент часу спостережень  $\tau_i$ , л<sub>н</sub>;  $\tau_j$  – період часу від початку спостережень, діб.

Розпад органічної речовини внесених субстратів у часі оцінено за матеріальним балансом згідно з [15].

Для визначення кінетичних констант запропоновано та використано числовий розв'язок інтегральної форми рівняння Міхаеліса-Ментен у лінеаризованому вигляді:

$$\frac{S_0 - S_\tau}{M_{X_{ac,j}} \cdot \tau_j} = K_s \cdot Y_{X/S} \cdot \frac{\ln \frac{S_0}{S_\tau}}{M_{X_{ac,j}} \cdot \tau_j} + \mu_{X_{ac},max}, \quad (2)$$

де  $S_0$  та  $S_\tau$  – відповідно початкова маса СОР субстратів та оцінена маса СОР субстратів на момент часу спостережень  $\tau_i$ , гСОР;  $M_{X_{ac,j}}$  – оцінена клітинна маса ацетокластичних метаногенів на момент часу спостережень  $\tau_i$ , Г<sub>к.м</sub>;  $Y_{X/S}$  – вихід клітинної маси метаногенів,  $Y_{X_{ac}/S} = 0,0419$  Г<sub>к.м</sub>·Г<sup>-1</sup>СОР.

Масу СОР  $S_\tau$  та клітинну масу  $M_{X_{ac,j}}$  для кожного моменту заміру експериментальних даних оцінено згідно з наступними залежностями:

$$S_\tau = S_0 - \Delta S_j = S_0 - \frac{\sum_{i=1}^j [M_{CH_4,i} + M_{CO_2,i}]}{1 - Y_{X/S}}; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} M_{X_{ac,j}} &= M_{X_{ac,0}} + \Delta M_{X_{ac,j}} = \\ &= M_{X_{ac,0}} + Y_{X/P} \cdot \sum_{i=1}^j M_{CH_4,i}, \end{aligned} \quad (4)$$

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних сумішей

Показник	Розмірність	Реактор №					
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
Частка СОР СК до СОР ГС	%	0	15	30	50	75	100
Вміст СОР у реакторі, в т.ч.:	гСОР	99,3	100,8	103,5	105,6	108,6	111,9
інокулят	%	10,9	11,6	12,3	13,1	14,1	15,3
гній свиней	%	89,1	75,6	60,5	43,1	23,2	0,0
силос кукурудзи	%	0,0	12,9	27,2	43,8	62,7	84,7
Початкова концентрація СОР в суміші субстратів у біореакторі	гСОР·л <sup>-1</sup>	44,2	44,7	45,2	46,0	46,5	47,5

де  $M_{CH_4,i}$  та  $M_{CO_2,i}$  – відповідно маса метану та вуглекислого газу, що виділились між двома послідовними замірами, г;  $Y_{X/P}$  – коефіцієнт виходу клітинної маси консорціуму бактерій,  $Y_{X/S} = 0,07 \text{ г}_{\text{к.м.}} \cdot \text{г}^{-1} \text{COP}$ ;  $Y_{X_{ac}/P}$  – коефіцієнт виходу клітинної маси ацетокластичних метаногенів,  $Y_{X_{ac}/P} = 0,1576 \text{ г}_{\text{к.м.}} \cdot \text{г}^{-1} \text{CH}_4$ .

Початкову клітинну масу ацетокластичних метаногенів  $M_{X_{ac},0}$ , внесену з інокулятом, оцінено з допущенням, що загальна клітинна маса консорціуму бактерій в інокуляті складає 7% від маси COP, а частка ацетокластичних метаногенів – 10% від клітинної маси. Прийняті допущення ґрунтуються на даних з літературних джерел [12, 16–18].

Кінетичні параметри оцінюються на основі даних, встановлених для періоду часу спостережень, якому відповідає експоненційна фаза росту популяції ацетокластичних метаногенів, коли справедливою є наступна умова:

$$\frac{dM_{X_{ac}}}{d\tau} = const. \quad (5)$$

Правомірність даного підходу відмічається також у роботі [19].

**Результати та їх обговорення.** Як видно з результатів досліджень (рис. 1, рис. 2, табл. 2), зі збільшенням частки COP СК від 15 до 75% максимальна інтенсивність виходу біогазу зростає на 33,2-171,4%. При цьому таке значення досягається за більш короткий проміжок часу, що вказує на фактор оптимізації компонентного складу суміші за рахунок органічної речовини СК. Середнє за період спостережень значення кумулятивної інтенсивності при збільшенні частки COP СК зростає на 27,7-113,2%.

Таблиця 2. Показники кумулятивної інтенсивності виходу біогазу

Показник	Розмірність	Значення показників					
		0	15	30	50	75	100
Частка COP СК	%	0	15	30	50	75	100
Середня кумулятивна інтенсивність виходу біогазу	$\text{л}_{\text{н}} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$	0,45	0,57	0,66	0,81	0,90	0,95
Максимальна кумулятивна інтенсивність виходу біогазу	$\text{л}_{\text{н}} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$	0,57	0,77	0,90	1,10	1,35	1,56
Проміжок часу до досягнення найвищої кумулятивної інтенсивності виходу біогазу	діб	20,6	13,3	13,3	5,5	5,3	2,5

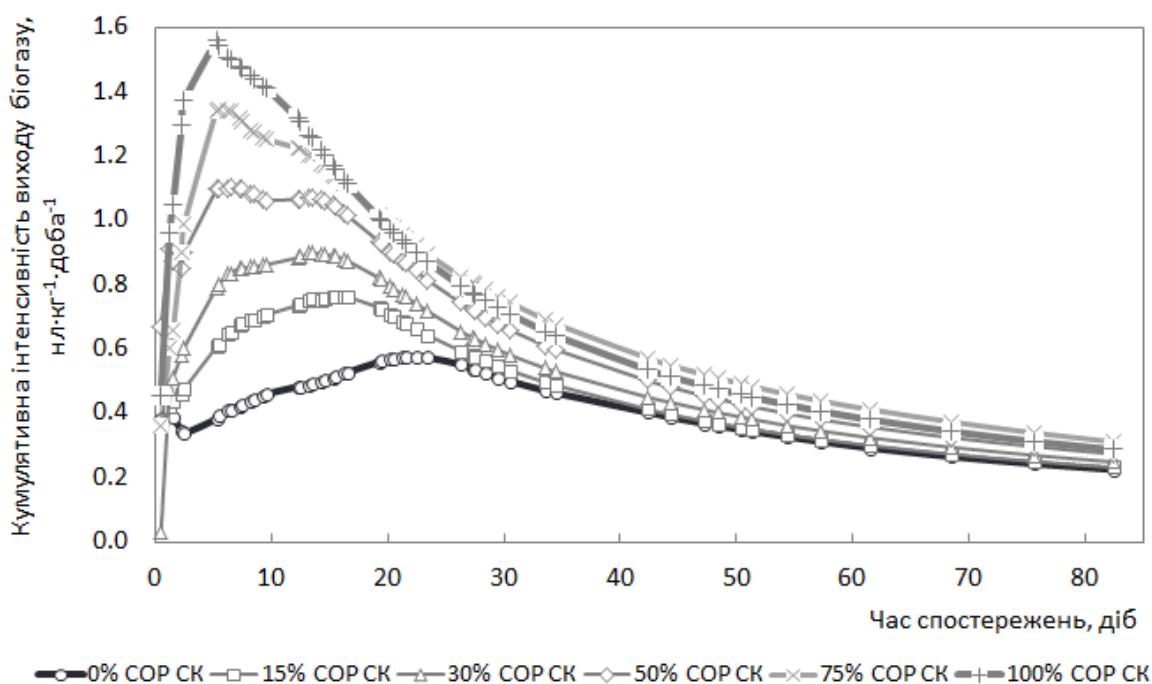


Рис. 1. Зміна кумулятивної інтенсивності виходу біогазу в часі.

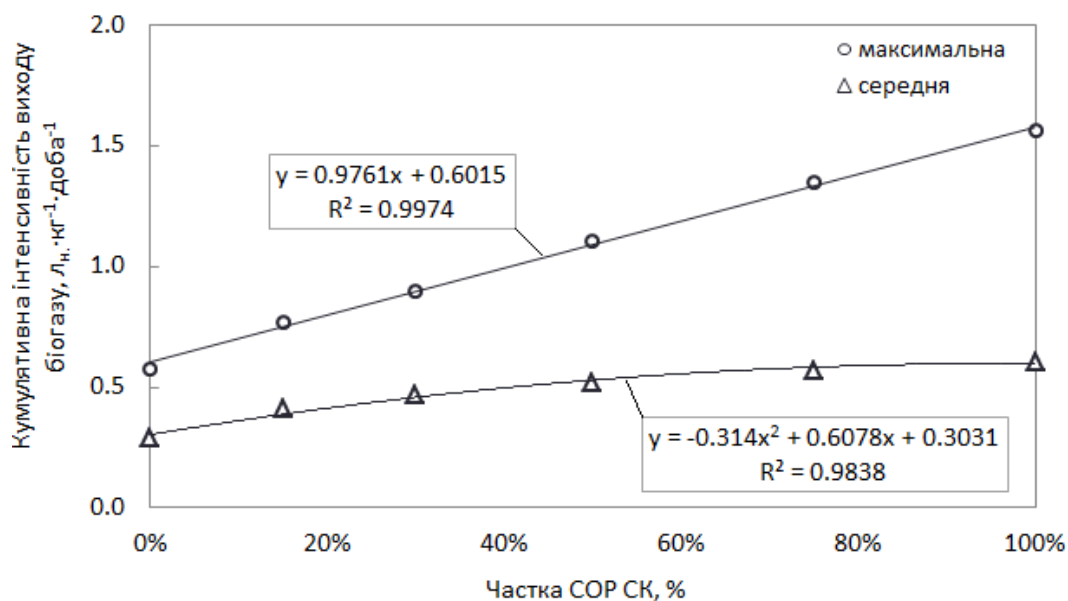


Рис. 2. Кумулятивна інтенсивність виходу біогазу в залежності від частки СОР СК в суміші.

Встановлені значення кінетичних параметрів наведено в табл. 3 та на рис. 3. Видно, що зі збільшенням частки СОР СК зростає значення константи напівнасичення  $K_s$  від 31,6 до 45,6 гСОР·л<sup>-1</sup>. Максимальна швидкість росту ацетокластичних метаногенів при збільшенні частки СОР СК до

50% зростає на 35,2%. При внесенні 75% СОР СК значення  $\mu_{X_{ac},max}$  є близьким до значення для досліджуваної суміші без внесення СК. При мезоброджуванні СК  $\mu_{X_{ac},max}$  знижується на 38,9% у порівнянні з мезоброджуванням ГС.

Таблиця 3. Кінетичні параметри процесу при зброджуванні досліджуваних сумішей

Показник	Розмірність	Значення показників					
		0	15	30	50	75	100
Частка СОР СК	%	0	15	30	50	75	100
Константа напівнасичення, $K_s$	гСОР·л <sup>-1</sup>	31,6	34,6	37,1	39,5	43,0	45,6
Максимальна швидкість росту ацетокластичних метаногенів, $\mu_{X_{ac},max}$	доба <sup>-1</sup>	0,1138	0,1428	0,385	0,1539	0,1157	0,0696

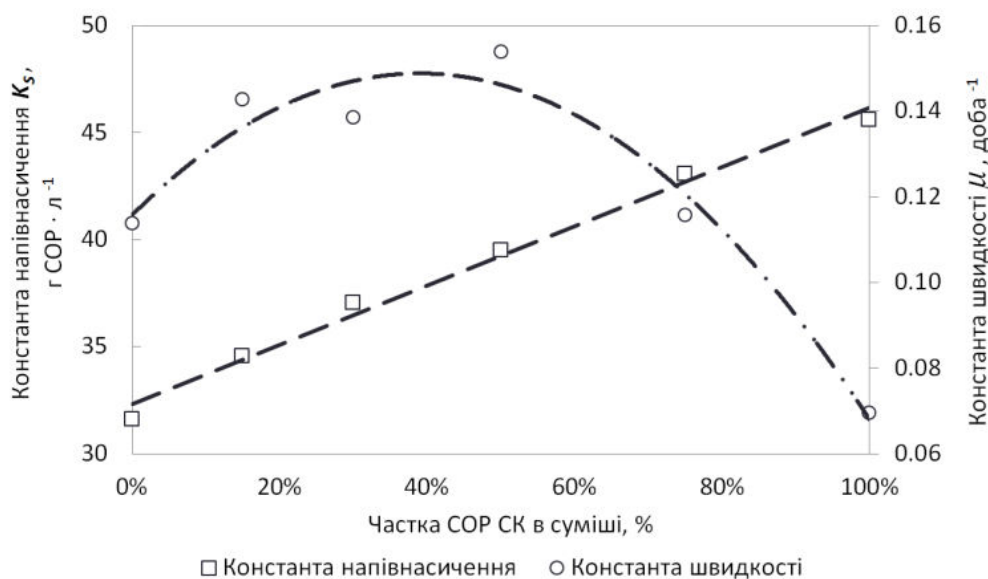


Рис. 3. Кінетичні параметри процесу метанового бродіння.

Оцінені кінетичні параметри можна застосувати при чисельному моделюванні процесу в біореакторах проточного типу з використанням моделі з однією лімітуючою стадією – метаногенезом, обумовленим ацетокластичними метаногенами. Оцінені параметри є валідними в рамках наведених умов експерименту та досліджених субстратів. При чисельному моделюванні за інших вхідних умов такі параметри можна використовувати як оціночні.

**Висновки.** 1. Додавання силосу кукурудзи до рідких гнойових відходів свиноферм дозволяє суттєво інтенсифікувати виділення біогазу.

2. Склад комплексної органічної речовини може суттєво впливати на кінетичні параметри процесу метанового бродіння як у сторону їх збільшення, так і в сторону зменшення.

3. Запропоновані методологічні підходи дозволяють оцінювати кінетичні параметри на основі виходу біогазу та вмісту в ньому основних компонентів – метану та вуглекислого газу.

1. *Biogas Barometer – EUROBSERV'ER Report – November 2014.*

2. *Развитие биогазовых технологий в Украине и Германии: нормативно-правовое поле, состояние и перспективы / FNR / Киев-Гюльцов, 2013. – 72 с.*

3. *Weiland P. Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany // Engineering in Life Sciences. – 2006. – Т. 6. – №3. – С. 302–309.*

4. *Держстат України (статистичні дані за 2004-2014 рр.).*

5. *Gujer W., Zehnder A.J.B. Conversion processes in anaerobic digestion // Water Science & Technology. – 1983. – Т. 15. – № 8-9. – С. 127–167.*

6. *Gorris L.G.M. Analysis of methanogenic populations in anaerobic digesters: development and application of cofactor assays. – [SI: sn], 1987.*

7. *Batstone D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM 1) // Water Science & Technology. – 2002. – Т. 45. – № 10. – С. 65–73.*

8. *Yu L. et al. Mathematical modeling in anaerobic digestion (AD) // J Bioremed Biodeg S. – 2013. – Т. 4. – С. 2.*

9. *Siegrist H. et al. Mathematical model for meso-and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion // Environmental science & technology. – 2002. – Т. 36. – № 5. – С. 1113–1123.*

10. *Andrews J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates // Biotechnology and Bioengineering. – 1968. – Т. 10. – № 6. – С. 707–723.*

11. *Ma J. et al. A simple methodology for rate-limiting step determination for anaerobic digestion of complex substrates and effect of microbial community ratio // Bioresource technology. – 2013. – Т. 134. – С. 391–395.*

12. *Zamanzadeh M. et al. Biokinetic and molecular studies of methanogens in phased anaerobic digestion systems / Bioresource Technology. – 2013. – Т. 149. – С. 318–326.*

13. *Zinder S.H., Koch M. Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic co-culture / Arch. Microbiol. – 1984. – Т. 138. – С. 263–272.*

14. *Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В., Гелетука Г.Г. Дослідження ефективності сумісного зброджування гною свиней та силосу кукурудзи // Механізація, екологізація і конвертація біосировини в тваринництві. – 2011. – №1 (8) – С. 92–100.*

15. *VDI 4630: Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests / Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf 2006.*

16. *Ogbonna C.B., Ibiene A.A., Stanley H.O. Microbial Population Dynamics during Anaerobic Digestion of Guinea Grass (*Panicum maximum*) / Journal of Applied & Environmental Microbiology. – 2014. – Vol. 2. – No. 6. – P. 294–302.*

17. *Eckenfelder W.W., Patoczka J.B., Pulliam G.W. Anaerobic versus aerobic treatment in the USA / Anaerobic Proceedings of the 5th international symposium on anaerobic digestion, Pergamon Press, Oxford, UK. – 1988. – С. 105–114.*

18. *Efstathiou E., Mamais D., Tsourtis S., Tridimas P., Supply A.W., Company S. Mathematical modelling of primary sludge anaerobic hydrolysis / Proceedings of the Eighth International Conference on Environmental Science and Technology, Curran Associates, Greece. – 2003. – С. 367–376.*

19. *Четверик Г.О. Математична модель біотехнологічного процесу анаеробного зброджування органічних речовин // Відновлювана енергетика. – 2007. – № 2. – С. 92–102.*