

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ТЕХНІЧНОЇ ТЕПЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

Кучерук Петро Петрович

УДК 662.767.2:628.336.5:602.3:579.85

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ ШЛЯХОМ
СУМІСНОГО МЕТАНОВОГО БРОДІННЯ ГНОЙОВИХ ВІДХОДІВ ТА
СИЛОСУ КУКУРУДЗИ

05.14.08 – ПЕРЕТВОРЮВАННЯ ВІДНОВЛЮВАНИХ ВИДІВ ЕНЕРГІЇ

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:

завідувач відділу теплофізичних
проблем біоенергетики ІТТФ НАН
України, кандидат технічних наук

Гелетуха Георгій Георгійович

Київ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. НАУКОВІ ЗАСАДИ ТА РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ	
1.1 Тенденції розвитку виробництва біогазу в світі.....	14
1.2 Стан та перспективи виробництва біогазу в Україні.....	15
1.3 Основні закономірності процесу метанового бродіння	
1.3.1 Механізми перетворення органічної речовини в процесі метанового бродіння.....	17
1.3.2 Закономірності росту метаногенів.....	20
1.3.3 Моделювання процесу метанового бродіння.....	22
1.3.4 Кінетичні параметри процесу метанового бродіння та методи їх визначення.....	28
1.4 Характеристика гнойових відходів та силосу кукурудзи як субстратів для виробництва біогазу.....	31
1.5 Аналіз досвіду сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи	37
1.6 Висновки до розділу 1.....	38
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ВИХОДУ БІОГАЗУ В ПЕРІОДИЧНОМУ ПРОЦЕСІ	
2.1 Методика експериментальних досліджень	
2.1.1 Обґрунтування вибору методу експериментальних досліджень.....	41
2.1.2 Програма експериментальних досліджень.....	43
2.1.3 Методика дослідження показників виходу біогазу в періодичному процесі.....	45
2.1.4 Методика дослідження кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу.....	53
2.2 Опис дослідної установки.....	55
2.3 Методи та обладнання для інструментальних вимірювань.....	57
2.4 Характеристики досліджуваних субстратів	57
2.5 Характеристики досліджуваних сумішей.....	62
2.6 Результати експериментальних досліджень	
2.6.1 Результати дослідження періодичного процесу метанового бродіння гнойових відходів з додаванням	

різної частки силосу кукурудзи (<i>серія 1</i>)	
2.6.1.1 Загальна характеристика експерименту.....	64
2.6.1.2 Показники виходу біогазу та метану.....	64
2.6.1.3 Кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу.....	73
2.6.2 Результати дослідження періодичного процесу метанового бродіння суміші гною свиней з силосом кукурудзи при різній початковій концентрації органічної речовини (<i>серія 2</i>)	
2.6.2.1 Загальна характеристика експерименту.....	84
2.6.2.2 Показники виходу біогазу та метану.....	85
2.6.2.3 Вплив співвідношення органічної речовини субстратів до клітинної маси бактерій на швидкість виходу метану.....	93
2.6.3 Результати дослідження потенціалу виробництва біогазу з вітчизняних гібридів кукурудзи (<i>серія 3</i>)	
2.6.3.1 Загальна характеристика експерименту.....	94
2.6.3.2 Показники виходу біогазу та метану.....	95
2.6.3.3 Потенціал виробництва CH_4 з вітчизняних гібридів кукурудзи з розрахунку на 1 га землі.....	99
2.7 Висновки до розділу 2.....	100
РОЗДІЛ 3. ЧИСЛОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ВИХОДУ МЕТАНУ ПРИ СУМІСНОМУ МЕТАНОВОМУ БРОДІННІ ГНОЙОВИХ ВІДХОДІВ ТА СИЛОСУ КУКУРУДЗИ В БІОРЕАКТОРІ ПОВНОГО ЗМІШУВАННЯ ПРОТОЧНОГО ТИПУ	
3.1 Математична модель біореактора повного змішування проточного типу та її застосування для чисельного дослідження показників виходу метану.....	103
3.2 Вихідні дані для числового дослідження.....	108
3.3 Результати числових досліджень	
3.3.1 Вплив величини органічного та гідравлічного навантаження на показники виходу метану.....	110
3.3.2 Матеріальні баланси.....	114
3.3.3 Порівняння результатів числового дослідження з результатами експериментальних досліджень, з показниками роботи промислових біогазових установок	

та результатами досліджень інших авторів.....	117
3.4 Рекомендації щодо вибору раціональних режимів роботи біореактора.....	124
3.5 Висновки до розділу 3.....	125
РОЗДІЛ 4. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ ШЛЯХОМ СУМІСНОГО МЕТАНОВОГО БРОДІННЯ ГНОЙОВИХ ВІДХОДІВ ТА СИЛОСУ КУКУРУДЗИ	
4.1 Аналіз рентабельності проектів виробництва біогазу з гнойових відходів та силосу кукурудзи в Україні	
4.1.1 Технологічна схема типової біогазової установки для сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи.....	127
4.1.2 Вихідні дані для техніко-економічного обґрунтування. Методика розрахунку.....	129
4.1.3 Інвестиційні затрати.....	132
4.1.4 Експлуатаційні витрати.....	139
4.1.5 Доходи.....	141
4.1.6 Результати техніко-економічного обґрунтування.....	142
4.2 Висновки до розділу 4.....	144
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148
Додаток 1 Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (<i>серія 1</i>)...	160
Додаток 2 Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (<i>серія 2</i>)...	161
Додаток 3 Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (<i>серія 3</i>)...	162
Додаток 4 Акт впровадження від ТОВ «Екотенк».....	163
Додаток 5 Акт впровадження від ТОВ «Глобинський біоенергетичний комплекс».....	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ВДЕ – відновлювані джерела енергії

ЄС – Євросоюз

ПГ – природний газ

БГУ – біогазова установка

СК – силос кукурудзи

ГС – гній свиней

ВРХ – велика рогата худоба

ГВРХ – гній великої рогатої худоби

СОР – суха органічна речовина

СР – суха речовина

ЛЖК – леткі жирні кислоти

ХПК – хімічна потреба в кисні

ФС – фаза стиглості

НАс – ацетат

рН – водневий показник

н.у. – нормальні умови

у.п. – умовне паливо

од. – одиниці

нм³ – об'єм газу в м³, приведений до нормальних умов

л_н – об'єм газу в л, приведений до нормальних умов

відн. – відносний

ADM1 – anaerobic digestion model #1

CSTR – continuous stirred tank reactor

Нижні індекси:

об. – об'ємний

ел. – електричний

к.м. – клітинна маса

екв. – еквівалентний

с.м. – свіжа маса

заг. – загальний

ВСТУП

Актуальність.

Диверсифікація джерел енергії на основі принципів сталого розвитку є загальносвітовим трендом та актуальною потребою в Україні. Одним з важливих секторів відновлюваних джерел енергії є виробництво та енергетичне використання біогазу. В Україні у 2014 р. Кабінетом Міністрів затверджено «Національний план дій з відновлюваної енергетики до 2020 р.», яким зокрема передбачено збільшення встановленої потужності енергетичних установок на біогазі з 10 МВт_{ел} в 2014 р. до 290 МВт_{ел} в 2020 р. Виконання плану в частині біогазу потребуватиме використання, окрім відходів та побічної продукції агропромислового комплексу, спеціально вирощеної рослинної сировини. Силос кукурудзи є одним з найбільш поширених в країнах ЄС та енергетично привабливих видів рослинної сировини для виробництва біогазу. Передумовами для вирощування кукурудзи на біогаз в Україні є сприятливі природно-кліматичні умови та багаторічний досвід вирощування традиційних сортів кукурудзи.

У вітчизняній науці дослідження біогазових технологій фокусувались переважно на моно-зброджуванні субстратів з порівняно низькою концентрацією органічної речовини (рідкого гною, промислових стічних вод та їх осадів), що з енергетичної точки зору є малоефективним через низьку інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора. Загальноприйнятою практикою інтенсифікації та збільшення валового виробництва біогазу є застосування сумісного метанового бродіння різних видів сировини, в тому числі спеціально вирощеної для виробництва біогазу. В Україні використання силосу кукурудзи для підвищення ефективності виробництва біогазу на діючих біогазових станціях досі не використовувалось. Обмеженими є також наукові та практичні дані, на основі яких можливо обґрунтовано вибирати технологічні режими роботи біогазової установки в залежності від частки силосу кукурудзи в суміші з гнойовими відходами.

Ефективна реалізація технології сумісного метанового бродіння гнойових відходів з силосом кукурудзи передбачає необхідність вибору раціональних технологічних режимів в залежності від частки силосу кукурудзи в суміші. Це обумовлює актуальність науково-технічного та економічного обґрунтування вибору технологічних параметрів роботи біореакторів проточного типу для виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи.

Зв'язок роботи з планами наукових робіт установи.

Основні результати дисертаційної роботи одержано при виконанні науково-дослідних робіт №31 «Дослідження та оптимізація технології сумісного зброджування гнойових відходів тварин з рослинними ко-субстратами» (№ ДР 0110U005384) та №36 «Розробка та дослідження технологій сумісного анаеробного зброджування відходів тваринництва і рослинництва України» (№ ДР 0107U008132), виконаних в рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”). У зазначених роботах автор приймав участь як виконавець.

Мета дослідження.

Метою роботи є підвищення ефективності виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи та обґрунтування вибору оптимальних технологічних режимів роботи біогазових установок.

Завдання дослідження:

- виконати аналіз наукових положень, методів та результатів досліджень процесу метанового бродіння, а також сучасних тенденцій розвитку технологій виробництва біогазу;
- обґрунтувати вибір методів дослідження, адаптувати кінетичну модель біохімічного процесу для визначення кінетичних параметрів на основі експериментальних даних про об'єм та склад біогазу, отриманих в процесі періодичного метанового бродіння;

- експериментально дослідити: вплив співвідношення органічної речовини силосу кукурудзи та гнойових відходів на показники виходу біогазу; вплив концентрації органічної речовини в реакторі на показники виходу біогазу; питомий вихід біогазу з вітчизняних гібридів кукурудзи;

- визначити кінетичні параметри процесу та на їх основі виконати числове дослідження впливу технологічних режимів (органічне навантаження, гідравлічне навантаження) роботи біореактора проточного типу на показники виходу біогазу при сумісному метановому бродінні гнойових відходів та силосу кукурудзи;

- виконати техніко-економічне обґрунтування доцільності виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи в умовах України.

Об'єктом дослідження є процес сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи.

Предметом дослідження є вплив співвідношення органічної речовини інокуляту, силосу кукурудзи та гнойових відходів на показники виходу біогазу в періодичному та проточному режимах сумісного метанового бродіння, а також потенціал виробництва біогазу з кукурудзи в залежності від виду гібриду та умов вирощування.

Методи дослідження.

В роботі використовувались експериментальні та теоретичні методи досліджень. Для дослідження закономірностей утворення біогазу організовано процес сумісного метанового бродіння в періодичному режимі. При обробці експериментальних даних використовувались методи математичної статистики та регресійного аналізу. Для аналізу кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу використано кінетичну модель розпаду органічної речовини першого порядку. Для чисельного дослідження впливу величин органічного та гідравлічного навантаження на показники виходу CH_4 використано математичну модель споживання субстрату та росту популяції

бактерій в біореакторі повного змішування проточного типу, з використанням визначених кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу.

Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна:

- математичну модель розпаду споживання субстрату та росту популяції бактерій в біореакторі повного змішування проточного типу адаптовано для визначення показників виходу метану, при цьому, на відміну від аналогів, в моделі розглядається одна лімітуюча реакція ацетокластичного метаногенезу з використанням кінетичних параметрів, визначених за результатами періодичного процесу метанового бродіння;

- вперше отримано залежність кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу від співвідношення органічної речовини гнойових відходів та силосу кукурудзи;

- вперше встановлено показник граничного співвідношення органічної речовини суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи до бактеріальної маси в біореакторі, при якому припиняється виділення біогазу, і який складає $30 \text{ гСОР/г}_{\text{к.м.}}$;

- вперше досліджено потенціал виходу біогазу з вітчизняних гібридів кукурудзи на силос.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Положення та висновки дисертаційної роботи базуються на фундаментальних законах кінетики біохімічних процесів. Достовірність отриманих результатів підтверджено зіставленням власних результатів експериментальних та числових досліджень з результатами досліджень інших авторів та фактичними показниками роботи діючих біогазових установок. Обґрунтованість технологічних рішень та режимів, прийнятих на основі отриманих в роботі результатів, та використаних методик досліджень підтверджено актами впровадження.

Наукове та практичне значення роботи.

Основне наукове значення роботи полягає у тому, що на основі

проведених експериментальних та чисельних досліджень біохімічних аспектів технології метанового бродіння виконано науково-технічне та економічне обґрунтування вибору технологічних параметрів роботи біореакторів проточного типу для виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи.

Практичне значення роботи полягає в наступному:

- запропоновано метод чисельного дослідження показників виходу CH_4 для біореактора повного змішування проточного типу, з використанням кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу, які визначаються за результатами дослідження показників виходу CH_4 в періодичному процесі метанового бродіння;
- на основі результатів чисельного дослідження показників виходу CH_4 , визначено граничні та оптимальні технологічні режими роботи біореактора повного змішування проточного типу при сумісному метановому бродінні гнойових відходів та силосу кукурудзи;
- визначено економічні умови, за яких проекти біогазових установок, в залежності від частки силосу кукурудзи в суміші з гнойовими відходами, можуть бути рентабельними в умовах України.

Використання результатів роботи.

Результати досліджень було використано при відпрацюванні робочих режимів та демонстрації дієздатності дослідно-промислової біогазової установки ТОВ «Екотенк» на базі свиноферми ПП Батура В.Н. в м. Слов'янськ, Донецької обл. Зокрема, було запропоновано оптимальне органічне навантаження при використанні суміші гнойових відходів з силосом кукурудзи. Отримані дані про інтенсивність виходу біогазу та ступінь розпаду органічної речовини з прийнятною достовірністю (розбіжність 8,6-12,4%) відповідали розрахунковим значенням. Результат впровадження підтверджено актом.

Методику експериментальних досліджень показників виходу біогазу та визначення кінетичних параметрів використано при проведенні наукового дослідження для діючої біогазової станції ТОВ «Глобинський біоенергетичний

комплекс». Результати наукового дослідження використано для підвищення ефективності виробництва біогазу. Фактичні показники роботи установки (питомий вихід біогазу з 1 кг органічної речовини, інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора за добу) підтверджують правильність наданих розрахункових значень, з достатнім рівнем достовірності. Результат впровадження підтверджено актом.

Результати роботи використано при написанні узагальненої методики оцінки техніко-досяжного енергетичного потенціалу біогазу з гною свійських тварин та зі стічних вод, а також чинного Національного стандарту України (ДСТУ 7509:2014) щодо методів відбирання проб біогазу та Національного стандарту України (ДСТУ 7721:2015) щодо технічних вимог до біогазу та методів контролювання (набуває чинності з 2016-08-01).

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувача.

Автор, спільно з науковим керівником, приймав участь у постановці задач досліджень, розробці методики оцінки потенціалу виробництва біогазу з силосу кукурудзи та обґрунтуванні величини “зеленого” тарифу на електричну енергію з біогазу. За співучасті співробітників відділу теплофізичних проблем біоенергетики ІТТФ НАН України, автором проведено експериментальні дослідження. Автором самостійно розроблено принципову схему дослідної установки та методику досліджень, проведено аналіз та узагальнення даних експериментальних досліджень, адаптовано метод визначення кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу на основі даних про вихід CH_4 в періодичному процесі метанового бродіння, виконано числові дослідження показників виходу CH_4 при роботі біореактора повного змішування проточного типу, визначено та проаналізовано техніко-економічні показники проектів виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи.

За матеріалами та тематикою дисертації опубліковано загалом 18 друкованих праць, з них: 10 статей – у фахових виданнях, що входять до

переліку ДАК України; 1 стаття – у зарубіжному виданні, що входить до наукометричної бази даних Web of Science (ISI Tompson Reuters); 5 публікацій у збірниках та матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій; 1 національний стандарт України; 1 методичку.

В роботах, опублікованих у співавторстві, здобувачеві належать такі результати: [1-4] – розробка методички та програми досліджень, аналіз та узагальнення результатів експериментальних досліджень; [5-12] – аналіз сучасного стану розвитку біогазових технологій в Україні та світі та оцінка енергетичного потенціалу виробництва біогазу в Україні, в т.ч. з гнойових відходів та силосу кукурудзи; [13,14] – розрахунок техніко-економічних показників проектів виробництва біогазу з гнойових відходів та силосу кукурудзи в Україні та обґрунтування величини «зеленого» тарифу на електричну енергію з біогазу; [15] – розробка стандартизованих методів відбирання проб біогазу; [16] – розробка методички узагальненої оцінки техніко-досяжного енергетичного потенціалу біогазу з гною свійських тварин та зі стічних вод. Результати в роботі [17], присвячені дослідженню кінетичних параметрів при періодичному метановому бродінні суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи, опубліковано автором одноосібно.

Апробація результатів.

Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались: на XI, X, IX, VIII, VII, VI, V, IV, та III Міжнародній конференції “Енергія з біомаси” (м. Київ, вересень 2015, 2014, 2013, 2012, 2011, 2010, 2009, 2008, 2006 р.р.); Семінарі «Розвиток біоенергетичних і біогазових технологій в Україні» (Київ, жовтень 2015 р.); Семінарі «Практичні аспекти отримання енергії з біомаси» (Київ, жовтень 2014р.); Науковій конференції «Біологічні ресурси і новітні біотехнології виробництва біопалив» (Київ, вересень 2014 р.); Семінарі «Практичні аспекти отримання та використання біогазу в Україні. Німецько-український діалог з питань біогазу» (Київ, вересень 2013 р.); VIII Міжнародній конференції «GreenEnergy» (Київ, червень 2013 р.); IV та III Українському біопаливному форумі (Київ, квітень 2012, 2011

р.р.); VII Міжнародній конференції «Сотрудничество для решения проблем отходов» (Харків, квітень 2010 р.); Міжнародній конференції «Біомаса» (Київ, листопад 2009 р.); Міжнародному конгресі «Біогаз — 2008» (Москва, листопад 2008 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве» (Москва, травень 2008 р.); Міжнародній конференції “Progress in Biogas – Biogas production from agricultural biomass and organic residues” (Штутгарт, вересень 2007 р.); V Міжнародній конференції “Проблемы промышленной теплотехники” (Київ, травень 2007 р.).

РОЗДІЛ 1

НАУКОВІ ЗАСАДИ ТА РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ

1.1. Тенденції розвитку виробництва біогазу в світі

На сьогоднішній день відновлювані джерела енергії (ВДЕ) складають значну частку в енергобалансі багатьох країн світу. Як свідчать дані Світової біоенергетичної асоціації (WBA), в 2011 році в країнах-членах Організації економічного співробітництва та розвитку (OECD) 13 % первинної енергії (2485,3 млн т у.п.) було вироблено з ВДЕ, а внесок енергії з біомаси склав 10% (1873,7 млн т у.п.) [18].

Одним з важливих секторів ВДЕ є виробництво та енергетичне використання біогазу. В країнах OECD виробництво первинної енергії біогазу в 2011 р. склало 37,65 млн т у.п. [18]. Світовим регіональним лідером виробництва біогазу є країни ЄС, внесок складає близько 39%.

Загальне число біогазових установок (БГУ) в країнах ЄС в 2013 р. перевищило 14,5 тис. од. [19], а виробництво первинної енергії біогазу в 2013 р. склало 19,35 млн т у.п. на рік [20]. Енергетичне використання біогазу пов'язане переважно з виробництвом електричної та теплової енергії в когенераційних установках (КГУ). Загальна встановлена електрична потужність КГУ на біогазі сягнула 7,86 ГВт_{ел} [19], а валове річне виробництво електричної енергії з біогазу в ЄС в 2013 р. - 52,73 ТВт·год [20]. Згідно з офіційним прогнозом Єврокомісії [21] щодо структури виробництва електроенергії з ВДЕ в ЄС в 2020 р. частка електроенергії з біогазу становитиме близько 8%, перевищивши вклад малої гідроенергетики, геотермальної та сонячної енергетики, а також електроенергії з відходів.

В останні роки активно розвивається напрямок виробництва біометану (БМ) з подальшим закачуванням в газотранспортні мережі або використанням

як моторного палива. Станом на 2013 р. БМ вироблявся в 13 країнах ЄС, загальне число біометанових станцій складало 282 од., з яких більше 60% постачали БМ в газотранспортні мережі, а сумарне річне виробництво БМ сягнуло 1,3 млрд м³ [19]. Згідно прогнозу Європейської біогазової асоціації, до 2020 р. виробництво БМ в ЄС може сягнути 8,9 млрд м³/рік, а до 2030 р. – 19,8 млрд м³/рік.

Серед країн ЄС, лідером у виробництві як біогазу загалом, так і БМ зокрема, є Німеччина. Внесок Німеччини в виробництво первинної енергії біогазу в 2013 склав 51%, а у виробництво БМ – 40%. Тут працює загалом більше 9 тис. БГУ, з них 153 біометанових станцій. З економічної точки зору, такий розвиток виробництва біогазу в Німеччині став можливим, зокрема, завдяки системі «зелених» тарифів на електричну енергію з біогазу, розмір яких складає 6-25 євроцентів, в залежності від розміру БГУ та типу сировини [22]. З точки зору обсягів виробництва, досягти таких показників вдалось завдяки широкому використанню, окрім відходів та побічної продукції агропромислового сектору, також спеціально вирощеної рослинної сировини.

В Німеччині вже у 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 [22]. Сумарний питомий вклад енергетичних рослин у виробництво біогазу в Німеччині складає близько 50% [23]. В проектах виробництва БМ частка використання рослинної сировини (за свіжою масою) склала 75,9%, з них 59,6% - частка використання силосу кукурудзи (СК) [20]. Для виробництва біогазу використовують, окрім СК, також силос цукрового сорго, цукрові буряки, конюшину, свічграс, трітікале та ряд інших [24, 25].

1.2. Стан та перспективи виробництва біогазу в Україні

В державній статистичній звітності, зокрема в енергетичному балансі України [26], не виявлено даних про виробництво первинної енергії біогазу.

Проведений автором аналіз інформації, зібраної за результатами особистого відвідування 7 біогазових установок та на основі доступної інформації про інші БГУ показав, що загальне число діючих на сьогоднішній день промислових біогазових установок в Україні складає 9 одиниць, а сумарна встановлена потужність КГУ на біогазі складає 10,2 МВт_{ел} (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Показники діючих біогазових установок в Україні

Місце впровадження	Базовий субстрат (вміст СР, %) / Споживання, т/добу	Число та об'єм реакторів, од. × м ³	Встан. електрична потужність КГУ, кВт _{ел}	Виробництво біогазу, м ³ /год
Свиноферма ПАТ "Запоріжсталь" Запорізька обл.	Гній свиней / 20	1 × 595	-	33
Свиноферма корпорації "Агро-Овен" с. Оленівка, Дніпропетровська обл.	Гній свиней (5...6%) / 20	2 × 1000	160	138
Коньячний завод ВАТ «Зелений Гай» м. Вознесенськ, Миколаївська обл.	Силос кукурудзи / 10	1 × 1150	125	83
ТОВ «Еліта» смт. Терезине, Київська обл.	Гній ВРХ / 54 Гній свиней / 6	1 × 1500	250	81
Ферма ВРХ ТОВ "Українська молочна компанія" с. Великий Крупіль, Київська обл.	Гній ВРХ / 400	3 × 2400 + 1 × 1000	625	
Свиноферма ТОВ «Даноша» с. Копанки, Івано-Франківська обл.	Гній свиней (5%) / 400 Солома Зернові відходи	2 × 5500	1063	450
Птахофабрика "Оріль-Лідер" ГК ПАТ "Миронівський хлібопродукт" с. Єлизаветівка, Дніпропетровська обл.	Послід пташиний (45-55%) / 105 Силос сорго (24%) / 100 Осади стічних вод (2.3%) / 450	10 × 3500	5000	2080
Глобинський цукровий завод Агропромхолдингу "Астарт-Київ" смт. Глобине, Полтавська обл.	Жом цукрових буряків (12-13%) / 1200	4 × 8000 + 2 × 5000	500	7000
Рокитнянський цукровий завод смт. Рокитне, Київська обл.	Жом цукрових буряків (20-22%) / 120 Гній ВРХ	4 × 3600	2378	920

Продуктивність та режим роботи усіх БГУ дозволяє виробляти біогаз в обсязі близько 27,9 млн m^3CH_4 /рік (34,2 тис. т у.п./рік). Видно, що за винятком БГУ на свинофермі ПАТ «Запоріжсталь», діапазон потужності проектів складає 125-5000 $\text{kW}_{\text{ел}}$, при цьому, серед впроваджених в останні роки, спостерігається тенденція до збільшення продуктивності окремого проекту БГУ.

Більшість проектів як базову сировину використовують гнойові відходи тваринництва, хоча останнім часом почали розвиватись проекти виробництва біогазу з відходів цукрової промисловості. Слід відмітити, що вже є певний досвід використання спеціально вирощеної рослинної сировини (силосу сорго) для виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння з пташиним послідом (БГУ, "Оріль-Лідер"), а також СК окремо (БГУ, «Зелений Гай»).

В перспективі, згідно «Національного плану дій з відновлюваної енергетики до 2020 р.» [27] в Україні передбачається збільшення встановленої потужності енергетичних установок на біогазі до 290 $\text{MW}_{\text{ел}}$ у 2020 р., що потребуватиме виробництва близько 0,67 млрд m^3CH_4 /рік (24 ПДж/рік).

Як показує досвід європейських країн, особливо Німеччини, суттєве нарощування обсягів виробництва енергії з біогазу, вочевидь, потребуватиме, окрім відходів тваринництва, використання інших видів субстратів, в т.ч. і спеціально вирощеної рослинної сировини.

1.3. Основні закономірності процесу метанового бродіння

1.3.1. Механізми перетворення органічної речовини в процесі метанового бродіння

Метанове бродіння в промисловому застосуванні є біотехнологічним процесом, в результаті якого комплексна органічна речовина розпадається під дією біоценозу мікроорганізмів та їх ферментів з виділенням біогазу, що містить цільову сполуку – метан (CH_4).

Згідно сучасних наукових уявлень [28-31], перетворення органічної речовини до кінцевих продуктів в процесі метанового бродіння відбувається в 4 основних етапи – гідролізу, кислотогенезу, ацетогенезу та метаногенезу.

На рисунку 1.1 показано схему процесів перетворення комплексної органічної речовини в біогаз.

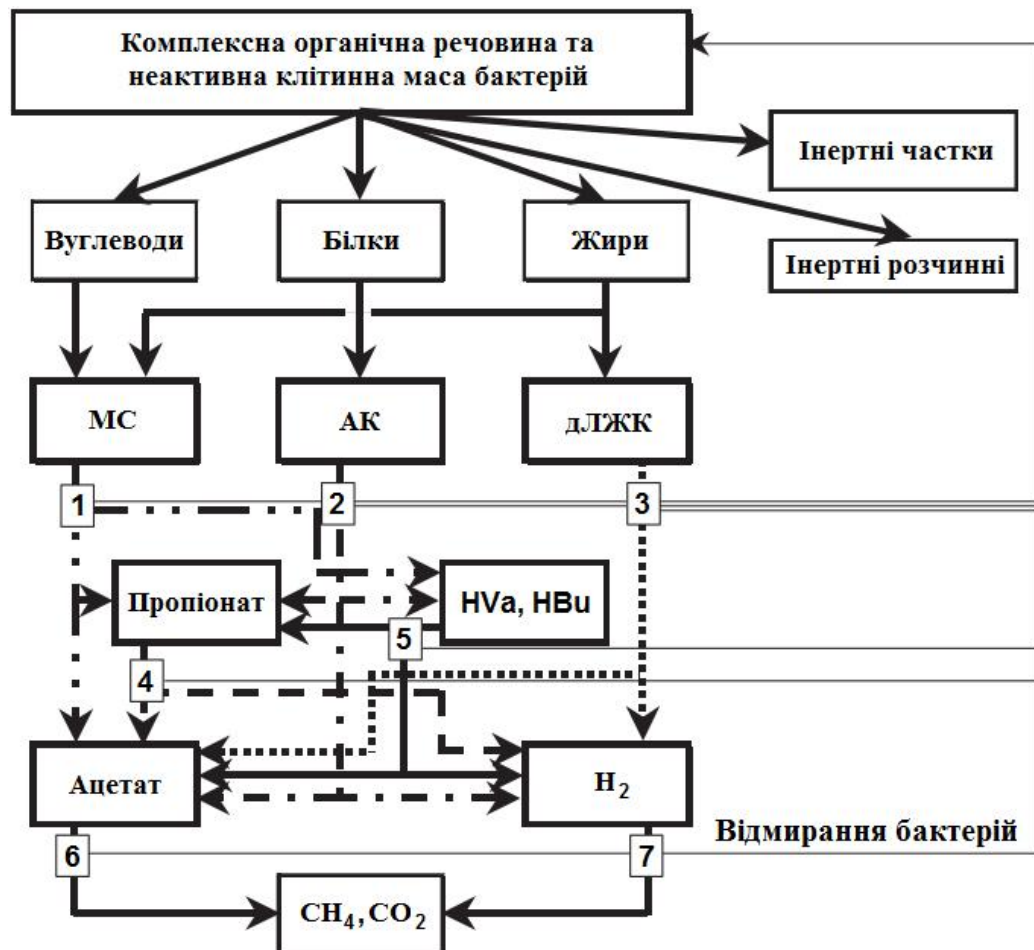


Рис. 1.1. Схема процесу метанового бродіння [32]:

МС – моносахариди; АК – амінокислоти; дЛЖК – довголанцюгові жирні кислоти; НВа, НВu – валерат та бутират, відповідно; 1 – кислотогенез з цукрів; 2 – кислотогенез з амінокислот; 3 – кислотогенез з дЛЖК; 4 – ацетогенез з пропіонату; 5 – ацетогенез з валерату та бутирату; 6 – ацетокластичний метаногенез; 7 – водневотрофний метаногенез

На початковому етапі відбувається дезінтеграція комплексної органічної речовини з утворенням 5 груп речовин, а саме: білків, жирів, вуглеводів,

інертних розчинених речовин та інертних часток. Механізмами дезінтеграції є лізис, безферментний розпад, поділ фаз та фізичний розпад.

На етапі ацетогенезу, під дією ацетогенних груп бактерій, органічні кислоти (пропіонат, валерат, бутират) та дЛЖК розпадаються до ацетату, водню та вуглекислоти.

На завершальному етапі перетворення органічної речовини – метаногенезі – за участі водневотрофної групи метаногенів водень та вуглекислота перетворюються в метан і воду, а за участі ацетокластичних метаногенів в метан та вуглекислоту перетворюється ацетат.

Для ефективного перетворення органічної речовини в метан необхідно підтримувати збалансовану метаболічну активність різних груп бактерій [33]. Метаногенна група бактерій відіграє важливу роль завдяки контролю ними загальної швидкості розпаду органічної речовини та забезпечення трансформації вуглецю та електронів шляхом споживання токсичних проміжних сполук. Відтак, збільшення маси накопичених проміжних продуктів розпаду в реакційному середовищі може свідчити про пригнічення метаболізму метаногенів і, як наслідок, призвести до припинення виділення біогазу.

Вимоги до параметрів реакційного середовища для кислотоутворюючих бактерій та для метаногенних бактерій відрізняються. За умови, що всі етапи процесу здійснюється в одно-ступеневому реакторі, підтримання вимог для метаногенів зазвичай є пріоритетним [34].

Відомо, що близько 70% метану при бродінні є результатом життєдіяльності ацетокластичних метаногенів [35, 36], які разом з тим, серед 7 груп бактерій, що приймають участь у перетворенні органічної речовини в процесі метанового бродіння [32], мають найнижчу швидкість росту та найбільш чутливі до зміни параметрів реакційного середовища [29, 34], а відтак, визначають стабільність та ефективність роботи біореактора [37]. В ряді робіт [36-39] вказується, що реакція ацетокластичного метаногенезу є лімітуючою і визначає загальну швидкість та стабільність процесу.

1.3.2. Закономірності росту метаногенів

Як було показано вище, утворення метану обумовлюють дві групи метаногенів: ацетокластичні та водневотрофні. Оскільки ацетокластичний метаногенез є домінуючим процесом, далі акцентовано увагу на закономірностях росту ацетокластичних метаногенів.

Ацетокластичні метаногени є строгими анаеробними археями [40]. В метантенках як правило домінують популяції двох родів ацетокластичних метаногенів – *Methanosarcina* та *Methanosaeta* [31]. Співвідношення цих двох родів залежить від концентрації ацетату [41]. При вищих концентраціях ацетату домінує популяція *Methanosarcina* і, навпаки, при низьких – популяція *Methanosaeta* [42-48]. При цьому, перші є більш стійкими до стрес-факторів, як то понижений рівень pH , підвищена концентрація ЛЖК або аміаку [39].

В дослідженні [49], проведеному на 15 працюючих промислових біогазових установках з використанням гнойових відходів або осадів стічних вод, показано, що на частки популяцій різних груп метаногенів в біореакторах впливає не вид інокуляту чи величина органічного навантаження, а концентрація аміаку (NH_3) та ЛЖК. Встановлено, що при високих концентраціях NH_3 та ЛЖК, що мають місце в біореакторах з гнойовими відходами, домінують *Methanosarcina*, а в реакторах з осадами стічних вод з низькими концентраціями NH_3 та ЛЖК домінують *Methanosaeta*. Більшу чутливість *Methanosaeta* до вільного аміаку, ніж *Methanosarcina*, виявлено також в роботі [50]. При зброджуванні гнойових відходів, *Methanosaeta* у жодному випадку не було ідентифіковано як домінуючу популяцію метаногенів [49, 51, 52].

В роботі [53] показано, що за відсутності *Methanosaeta*, домінуючим шляхом генерації є окислення ацетату до H_2/CO_2 з наступним утворенням метану водневотрофними метаногенами.

Ацетокластичний шлях метаногенезу є домінуючим при концентрації ацетату більше 1 ммоль, а у випадку коли концентрація ацетату є меншою, ніж

1 ммоль, метаногенез відбувається в два етапи – окисленням ацетату до H_2/CO_2 з наступним утворенням метану водневотрофними метаногенами [54].

Метаногени є дуже чутливими до рівня рН, температури та токсичних елементів (ЛЖК, катіони легких металів, важкі метали, аміак, сульфіді, кисень, солі та деякі органічні сполуки). Оптимальним рівнем рН для метаболізму метаногенів вважається 6,8-7,4. При більш низьких значеннях рН токсичними стають неіонізовані ЛЖК, а при значеннях рН вище 8 сильний інгібуючий вплив проявляє аміак [55].

Ацетокластичні метаногени є більш чутливими до інгібуючої дії аміаку, ніж водневотрофні [56, 57]. При цьому, інгібуючий вплив проявляється при загальній концентрації амонійного азоту 760-4000 мг/л [58-63]. В роботах [64, 65] показано, що при концентраціях амонійного азоту 1700-1800 мг/л повністю порушується робота проточних реакторів з високими органічними навантаженнями. При зброджуванні гною свиней токсична дія амонійного азоту проявляється при концентрації більшій, ніж 3000 мг/л [66, 67]. Інгібуючий вплив сполук азоту проявляється у сповільненні росту метаногенів, а відтак і суттєвому зниженні швидкості утворення CH_4 [68].

Швидкість росту популяції ацетокластичних метаногенів не є постійною величиною і залежить як від виду бактерій так і від умов середовища, в якому вони розвиваються (концентрації субстрату, рН середовища, температури, наявності речовин інгібіторів).

Серед основних груп бактерій, що приймають участь в процесі метанового бродіння, швидкість росту популяції ацетокластичних метаногенів є найнижчою. Так, в роботі [37], при математичному моделюванні процесу метанового бродіння осадів стічних вод при температурі $35^{\circ}C$, максимальна швидкість росту ацетокластичних метаногенів приймається $0,37 \text{ доба}^{-1}$, ферментативних бактерій – $4,0 \text{ доба}^{-1}$, ацетогенної групи бактерій – $0,6 \text{ доба}^{-1}$, водневотрофних метаногенів – 2 доба^{-1} . За результатами досліджень [39] росту ацетокластичних метаногенів на моно-джерелі органічного вуглецю (ацетат натрію) в періодичному процесі за температури $35^{\circ}C$, максимальну швидкість

встановлено на рівні 18...22 гХПК·гХПК⁻¹·доба⁻¹ (у перерахунку на клітинну масу – 0,38...0,47 доба⁻¹).

Кінетичні параметри росту двох популяцій ацетокластичних метаногенів також є різними. Так, максимальна швидкість росту k_{\max} і константа напівнасичення K_S бактерій роду *Methanosarcina* є вищою (відповідно 0,6 доба⁻¹ та 200-280 мгХПК/л), ніж у *Methanosaeta* (відповідно 0,2 доба⁻¹ та 10-50 мгХПК/л) [69-72].

Приріст бактеріальної маси в процесі метанового бродіння є порівняно низьким. Зазвичай менше 5% маси вуглецю конвертується в бактеріальну масу зі складом C₅H₈NO₂ [73]. При оцінюванні ступеня розпаду органічної речовини субстрату, згідно німецького стандарту [74], враховується загальний приріст клітинної маси консорціуму бактерій на рівні 7% від маси СОР субстрату.

Найбільший приріст бактеріальної маси має кислотогенна група бактерій – 0,089 гХПК/гХПК гідролізованого субстрату, що складає більш, ніж 77% усього приросту бактеріальної маси [75]. Приріст ацетокластичних метаногенів оцінюється як 0,04 г ХПК бактеріальної маси на 1 г ХПК ацетату [35, 75], а приріст водневотрофних метаногенів – 0,01 г ХПК бактеріальної маси на 1 г ХПК Н₂ [75].

Частка клітин метаногенів в мікробіальному консорціумі анаеробних біореакторів може суттєво відрізнитись. Так, в роботі [76] було виявлено, що загальна клітинна маса бактерій в первинних осадах стічних вод склала 13% від ХПК, а пропорція кислотоутворюючі/ацетогенні бактерії до метаногенів склала 90:10. В роботі [77] було виявлено, що клітинна маса бактерій в гнойових відходах складає 4,2% від ХПК, а маса метаногенів – 0,05% від ХПК.

1.3.3. Моделювання процесу метанового бродіння

Процеси виробництва біогазу в анаеробних біореакторах досліджувались ще на початку 50-х років ХХ ст. Бусвелом та Мюлером [78], а математичні моделі процесу в подальшому були розвинені Ченом та Хашімото [79,80],

Хілом [81], Сафлі та Вестерманом [82], Топраком [83], Вартаком [84], Сігрістом [37], Батстоном та іншими авторами [32], від простих до комплексних.

Основу будь-якої математичної моделі біохімічного процесу складає система двох диференціальних рівнянь, перше з яких описує розпад органічної речовини субстрату, а друге – ріст популяції бактерій:

$$\frac{dN}{dt} = f(S, N, I); \quad \frac{dS}{dt} = f(S, N), \quad (1.1)$$

де N – клітинна маса бактерій; S – маса органічної речовини субстрату; I – фактор інгібітора.

З практичної точки зору, біогазові проекти, з базовим енергетичним спрямуванням, розраховані на отримання стабільних, прогнозованих показників виходу біогазу. Роботу біореакторів, що використовуються в таких типах біогазових проектів, описують математичними моделями квазі-стаціонарного процесу, коли при незмінних вхідних параметрах (маса та фізико-хімічні характеристики субстрату, температура процесу) незмінними є показники виходу біогазу та фізико-хімічний склад зброженої маси. На практиці, досягти в ідеалізованому виді стаціонарного режиму роботи біореактора досить складно, проте для спрощення моделювання процес представляють як стаціонарний, що, втім, є достатнім для досить точного прогнозування показників виходу біогазу.

В простих математичних моделях процесу метанового бродіння часто використовується підхід, сутність якого полягає в аналізі одного чи декількох процесів перетворення органічної речовини, які лімітують загальну швидкість реакції. Це суттєво спрощує задачу числового пошуку параметрів процесу і, до певної міри, є достатнім для прогнозування виходу біогазу.

Такі підходи використовувались в ранніх моделях, наприклад, в моделі Ендрюса (1971), де як лімітуючий розглядався процес ацетокластичного метаногенезу; в моделі О'Рурка (1968), де розглядався процес конверсії жирних кислот в біогаз; в моделі Істмана і Фергюсона (1981), де як лімітуючий прийнято процес гідролізу біорозкладуваних суспендованих часток [85]. Метод

лімітуючого процесу (гідроліз комплексних органічних субстратів, ацетогенез, ацетокластичний метаногенез) розглядається також і в більш сучасних роботах [86-90].

Прості моделі часто описують рівнянням першого порядку з одним кінетичним параметром. Так, наприклад, в роботі [91] процес розпаду комплексної органічної речовини представляється у вигляді рівняння першого порядку наступного виду:

$$S = \frac{S_0}{1 + kt}, \quad (1.2)$$

де S_0 – концентрація органічної речовини в свіжому субстраті, що подається в біореактор, гСОР/л; k – кінетичний параметр швидкості процесу розпаду органічної речовини першого порядку, 1/добу; t – середній час перебування частки речовини в реакторі, діб.

Подібний підхід використано в роботі [92], де розпад органічної речовини субстрату оцінюється з використанням кінетичної залежності першого порядку в диференційній формі:

$$\frac{dM}{dt} = -k(M - M^*), \quad (1.3)$$

де M – маса органічної речовини, що не розщеплена на поточний момент часу, кг; M^* – маса органічної речовини, що не перероблена за період ферментації, кг; k – параметр швидкості ферментації, 1/добу; t – час ферментації, діб.

В роботі [93] математичну модель біоконверсії органічної речовини гнойових відходів в мезофільному режимі зброджування в реакторі з поверхнями для іммобілізації метангенеруючих бактерій представлено у виді регресійної залежності:

$$Y_p = -\frac{k_1}{t^2} + k_2, \quad (1.4)$$

а математичну модель швидкості виходу біогазу в виді регресійної залежності:

$$Y_{BG} = k_3t + k_4t^3 + \frac{k_5}{t} - k_6t^2, \quad (1.5)$$

де Y_P – ступінь біоконверсії органічної речовини, %; Y_{BG} – питома швидкість утворення біогазу, $\text{м}^3/\text{кгСОР}/\text{добу}$; t – час зброджування, діб; $k_1 \dots k_6$ – числові значення коефіцієнтів регресії, визначені експериментальним шляхом.

Регресійні моделі для оцінки швидкості виходу біогазу при зброджуванні гнойових відходів рекомендуються до використання також в нормативних документах [94, 95], де така швидкість є функцією від вмісту сухої речовини та дози завантаження сировиною.

Наведені моделі дають можливість оцінити розпад органічної речовини субстрату та вихід біогазу в часі, проте не враховують особливості росту популяцій бактерій та не дають можливість оцінити граничні значення параметрів технологічного режиму (гідравлічного та органічного навантаження), за яких процес генерації біогазу може бути припинений.

На відміну від простих моделей, комплексні математичні моделі включають в себе множину вхідних параметрів і можуть застосовуватись для моделювання процесів для різних вихідних умов. Вхідні дані для таких моделей зазвичай включають в себе тривалість реакції, початкову концентрацію органічної речовини, коефіцієнт приросту біомаси, об'єм біореактора, об'єм вихідного субстрату, а також комплекс біохімічних реакцій.

Серед відомих, найбільш вичерпною та комплексною на сьогоднішній день є модель ADM1, описана в роботі [32]. Дана модель є структурованою і описує розвиток популяцій 7-ми груп бактерій та архебактерій (включених загалом до 32 динамічно змінних величин концентрацій), що каталізують 19 біохімічних процесів, описаних за допомогою 105 кінетичних та стехіометричних параметрів. Модель ADM1 описує процес метанового бродіння в біореакторі постійного об'єму з ідеальним перемішуванням.

Основою для моделювання кожного окремого біохімічного процесу перетворення органічної речовини в ADM1 є відоме рівняння Моно наступного виду:

$$r = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} X \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot \dots \cdot I_n, \quad (1.6)$$

де r – швидкість споживання субстрату, $\text{кгХПК}_{\text{суб}}/\text{м}^3/\text{добу}$; μ_{max} – максимальна питома швидкість споживання субстрату біомасою, $\text{кгХПК}_{\text{суб}}/\text{кгХПК}_{\text{бм}}/\text{добу}$; S – концентрація субстрату, $\text{кгХПК}_{\text{суб}}/\text{м}^3$; K_S – константа напівнасичення, що показує концентрацію субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині максимальної, $\text{кгХПК}_{\text{суб}}/\text{м}^3$; X – концентрація субстрат-специфічної бактеріальної маси, $\text{кгХПК}_{\text{бм}}/\text{м}^3$; $I_1 \dots I_n$ – коефіцієнти, що характеризують вплив ряду інгібуючих факторів, включно водню (ацетогенні групи бактерій), вільного аміаку NH_3 (ацетокластичні метаногени) та pH (усі групи бактерій).

Початковий склад субстрату в моделі ADM1 визначається вмістом в ньому трьох основних груп органічних речовин (білків, жирів, вуглеводів), інертної розчиненої та інертної нерозчиненої складової. При цьому хімічний склад окремих груп органічних речовин задається як попередньо відомий, з визначеними стехіометричними параметрами. Величини μ_{max} , K_S , $I_1 \dots I_n$ визначаються експериментальним шляхом для кожної окремої групи бактерій, проте модель ADM1 передбачає використання відомих значень. Симуляція моделі з використанням відомих значень кінетичних параметрів дозволяє прогнозувати кінетику росту змішаних популяцій бактерій, утворення їх метаболітів, а відтак і утворення цільового продукту – біогазу. Врахування констант інгібування дозволяє прогнозувати взаємний вплив метаболітів на показники виходу біогазу та стабільність процесу метанового бродіння.

Кінетична модель ADM1 дозволяє, окрім іншого, прогнозувати хід перетворення органічної речовини в часі та накопичення проміжних та кінцевих продуктів за певний період. В даному аспекті модель є дуже корисною при виборі комбінації вхідних субстратів, що відрізняються складом органічної речовини. Симуляція процесу перетворення змішаних субстратів дозволяє запобігати створенню умов, при яких можливе пригнічення або ж взагалі розбалансування процесу внаслідок накопичення інгібуючих речовин в системі. Як результат, модель допомагає, ще до проведення експериментальних досліджень, попередньо оцінити найбільш оптимальну суміш вхідних

субстратів, коли подальше їх перетворення в біогаз буде мати найвищу ефективність.

Втім, така модель має певні обмеження при застосуванні. Дещо спрощене вираження складу вхідного субстрату, з поділом на три основні групи органічних речовин – жирів, білків та вуглеводів, може не цілком адекватно відображати істинну природу та склад органічної речовини. Модель не враховує можливу наявність інгібуючих компонентів у вихідному субстраті, якщо такі не були попередньо визначені експериментальним шляхом. В роботі [96] відмічається, що такі складні моделі як ADM1 істотно обмежені при застосуванні для процесу управління та автоматизації.

Опис та рішення моделі ADM1 можливі лише з використанням досить складних математичних інструментів в програмному середовищі (модель доступна, наприклад, в комерційному програмному продукті SIMBA), а тому для практичних цілей інженерного проектування та попередніх оціночних технологічних розрахунків систем анаеробного зброджування така модель вбачається малопридатною. В роботі [97] відмічається, що, не зважаючи на адекватне відображення відповідних фізичних процесів в моделі ADM1, багато реакцій можуть протікати швидко і не впливати на загальну динаміку процесу.

Тому застосування методу лімітуючого процесу, з врахуванням граничних умов протікання реакції та інгібуючих факторів, може бути цілком виправданою альтернативою комплексним моделям. Застосування методу вимагає визначення експериментальним шляхом відповідних кінетичних параметрів швидкості процесу в залежності від вхідних параметрів (початкової концентрації та компонентного складу органічної речовини, температури процесу, тощо), а також матеріальних балансів перетворення органічної речовини в біогаз.

1.3.4. Кінетичні параметри біотехнологічного процесу та методи їх визначення

Кінетичні параметри біотехнологічного процесу характеризують швидкість споживання окремих субстратів та ріст відповідних популяцій бактерій при протіканні ферментативних реакцій, що каталізуються субстрат-специфічними ферментами. Ріст популяції бактерій знаходиться в прямій кореляції з ростом маси молекул ферментів, що обумовлюють їх метаболізм.

Відомо, що в умовах сталого приросту бактерій, не обмеженого наявністю субстрату, розвиток популяції описується простою моделлю Мальтуса або моделлю експоненційного росту [98-100]:

$$\frac{dN}{dt} = kN, \quad (1.7)$$

де t – час, діб; N – клітинна маса бактерій, г_{к.м.}; k – константа швидкості росту популяції, 1/добу, за фізичним змістом є величиною, оберненою до часу, за який клітинна маса популяції $N \rightarrow 2N$.

З урахуванням початкових умов $N(0) = N_0$, інтегральне рішення моделі набуває вигляду:

$$N(t) = N_0 e^{kt}, \quad (1.8)$$

Рівняння 1.8 є справедливим лише для проміжку часу, що відповідає фазі експоненційного росту популяції.

Для врахування обмеженості субстрату при рості бактерій, Жаком Моно було запропоновано модель, що пов'язує швидкість приросту популяції з наявністю субстрату:

$$\frac{dN}{Ndt} = \frac{k_{\max} S}{K_S + S}, \quad (1.9)$$

де S – маса субстрату, г; k_{\max} – максимальна константа швидкості росту популяції, 1/добу; $k \rightarrow k_{\max}$ при $S \rightarrow \infty$; K_S – константа напівнасичення, г, що за фізичним змістом відповідає концентрації субстрату, при якій $k = 0,5k_{\max}$.

Швидкість споживання субстрату пропорційна швидкості росту маси бактерій:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dX}{dt}, \quad (1.10)$$

де Y – коефіцієнт виходу клітинної маси бактерій при розпаді одиниці маси субстрату, г/г.

Для визначення кінетичних параметрів росту популяції бактерій використовують різні методи. В роботах різних авторів розглядаються як методи аналітично-графічного визначення так і методи нелінійної регресії. Методи нелінійної регресії вважаються на сьогоднішній день більш точними, проте аналітично-графічні методи і досі знаходять своє застосування.

Кінетичні параметри росту бактерій визначають на основі експериментальних даних. Можна виділити два основних підходи, які застосовуються в дослідженнях: а) дослідження в умовах неперервного проточного культивування; б) дослідження в умовах періодичного культивування.

В роботі [100] наводяться п'ять різних методів визначення параметрів k_{\max} та K_S .

1. Метод періодичного культивування зі споживанням субстрату в часі, з використанням диференційної форми рівняння Моно.

В даному методі досліджується ріст популяції бактерій з початку експоненційної фази росту і до повного вичерпання субстрату. Константа швидкості росту $k(t)$ визначається з нахилів лінії функції $d(\ln X)/dt$, а k_{\max} та K_S визначається графічно або методами нелінійної регресії.

2. Метод періодичного культивування без урахування споживання субстрату.

Даний метод передбачає вимірювання початкової швидкості реакції при різних початкових концентраціях субстрату S_0 . При цьому початкова клітинна маса бактерій та S_0 вибираються таким чином, щоб мінімізувати споживання доданого субстрату. Визначення кінетичних параметрів k_{\max} та K_S виконується

на основі рішення рівняння 1.9. При цьому використовують як графо-аналітичні методи пошуку значень кінетичних параметрів так і методи нелінійної регресії. Серед відомих графо-аналітичних методів найбільш поширеними є діаграма Айзенталя та Корніш-Боудена, діаграма Лайнуївера-Бурка, діаграма Ганса, діаграма Еді-Хофсті, діаграма Уолкера-Шмідта. Серед методів нелінійної регресії відомий метод з використанням Ламберт функції, описаний в роботі [101].

3. Метод періодичного культивування з використанням інтегрального рішення кінетичної моделі Моно.

Даний метод передбачає пряме використання оцінених значень концентрації субстрату в часі $S(t)$ в аналітичному розв'язку системи рівнянь 1.9 та 1.10, що описаний в роботі [102] і використовувався в роботі [39]:

$$\frac{K_s Y + X_0 + Y S_0}{(X_0 + Y S_0) Y} \cdot \ln \frac{X_0 + Y(S - S_0)}{X_0} - \frac{K_s}{X_0 + Y S_0} \cdot \ln \left(\frac{S}{S_0} \right) = k_{\max} t, \quad (1.11)$$

4. Метод проточного культивування в стаціонарному режимі.

Метод передбачає вимірювання концентрації субстрату S в біореакторі проточного типу при різних величинах коефіцієнту розбавлення D , 1/добу. Коефіцієнт швидкості росту популяції може бути знайдений при побудові залежності S від $D=k$. Відмічається, що даний метод має ряд суттєвих технічних обмежень у виконанні, зокрема необхідність застосування досить точних аналітичних методик при визначенні низьких концентрацій субстрату S , необхідність використання точних процедур відбору зразків для аналізу для уникнення втрат субстрату, необхідність ретельного перемішування.

5. Метод проточного культивування в нестаціонарному режимі.

Вимірювання концентрації субстрату в даному методі виконується протягом короткого періоду часу після додавання різної кількості субстрату в реактор, що працює в нестаціонарному режимі.

Всі методи визначення кінетичних параметрів біохімічного процесу передбачають вимірювання дійсної концентрації окремої речовини, яку споживає субстрат-специфічна група бактерій. В періодичному процесі

метанового бродіння, концентрації різних проміжних речовин є динамічно змінними, а їх вимірювання через невеликі проміжки часу протягом тривалого періоду, є досить трудомісткою та затратною операцією, що з практичної точки зору є малоприматним. Тому аналіз кінетичних параметрів на основі результатів вимірювання виходу біогазу, як цільового продукту процесу метанового бродіння, з відповідною адаптацією до кінетичної моделі росту популяції бактерій, що обумовлюють такий вихід, може бути обґрунтованим методом.

1.4. Характеристика гнойових відходів та силосу кукурудзи як субстратів для виробництва біогазу

Гнойові відходи тваринництва, зокрема гній свиней та гній ВРХ, є субстратами, придатними та часто використовуваними для виробництва біогазу. Їх широке використання обумовлено рядом факторів. Гнойові відходи, особливо безпідстилкові, завдяки високому вмісту води, є придатними для розбавлення інших, більш концентрованих субстратів, що дозволяє перекачувати їх насосами. Окрім того, склад гною характеризується порівняно високою буферною ємністю, що робить його корисним для запобігання різким змінам рН в реакторі. В складі гною присутні в достатній кількості ряд важливих макро- та мікроелементів, необхідних для метаболізму популяцій бактерій, що обумовлюють метанове бродіння [103], як і власне стартові популяції метангенеруючих бактерій, що робить його практично незамінним при запуску метантенків в дію.

Разом з тим, використання гною як моно-субстрату для виробництва біогазу має певні обмеження. Через високий вміст води і, відповідно, низьку концентрацію органічного вуглецю, а також високий вміст клітковини [104], питома швидкість виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора є досить низькою [105]. Це, в свою чергу, призводить до низької енергетичної ефективності біогазової станції, оскільки значна частина енергії біогазу буде

витрачатись на підігрів біореактора та транспортування гною [106]. Окрім цього, через надто низьке співвідношення (C:N), процес метаногенезу може помітно сповільнитись внаслідок інгібуючої дії аміаку, що особливо характерно при моно-зброджуванні гною свиней [56]. Тому використання гною як моно-субстрату для виробництва біогазу, в більшості випадків, з економічної точки зору є недоцільним, та потребує додавання ко-субстратів [107, 108].

Фізико-хімічний склад гнойових відходів може суттєво відрізнятись. Серед факторів впливу на склад гною виділяють наступні: тип тварин, раціон харчування, спосіб утримання тварин, спосіб накопичення та відведення їх екскрементів [94, 109-115].

Разом з тим, фізико-хімічний склад гною впливає на потенціал виходу біогазу з нього. Неякісний аналіз хімічного складу гною може призвести до значної похибки в оцінці виходу біогазу. Однією з причин виникнення значних похибок при оцінці потенціалу утворення біогазу (10-30%), зокрема з гнойових відходів, вважається неврахування вмісту ЛЖК [114].

В складі гнойових відходів міститься загалом ідентифіковано декілька сотень ароматичних летких органічних сполук [116, 117]. Усі вони можуть бути поділені на 4 основні групи: сірковмісні сполуки, фенольні та індольні сполуки, аміак та леткі аміни, леткі жирні кислоти (ЛЖК) [117]. В гнойових відходах свиноферм найбільшу частку серед ЛЖК складає оцтова кислота (60-70%) та пропіонова кислота (10-20%), інші сумарно – 10-20% [118].

При зберіганні гною в підпільних каналах, накопичувальних ямах, гноєсховищах суттєва частина ЛЖК здатна вивільнитись, що буде позначатись відповідно на виході біогазу. Втрата ЛЖК залежить переважно від температури зберігання, власне концентрації ЛЖК в гнойових відходах, а також від величини рН. При вищих температурах зберігання, збільшуються втрати ЛЖК з гною [119]. Чим нижче значення рН, тим більша частка ЛЖК перебуває в леткій неіонізованій формі (наприклад, оцтова кислота), у порівнянні з нелеткими іонізованими формами (наприклад, ацетат) [118]. Втрати ЛЖК при зберіганні за температури повітря 25⁰С протягом 300 діб можуть складати до

43%. Водночас, за аналогічних умов втрачається до 68% азоту загального та до 78% азоту амонійного [119].

В таблиці 1.2 наведено огляд даних про фізико-хімічний склад гнойових відходів тваринницьких ферм та потенціал виробництва біогазу з них.

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні характеристики та питомий вихід біогазу з гнойових відходів

Показник	Розмірність	Тип гною	Значення показника		Джерела даних
			найменше	найбільше	
Вміст СР	% до маси	ГС	0,6	12,2	[94, 113, 120-123]
		ГВРХ	5,6	15,96	[94, 110, 122, 123]
Зольність	% до СР	ГС	15	16	[94, 110]
		ГВРХ	15	16	[94, 110]
Азот (N _{заг})	% до СР	ГС	0,7	10,9	[94, 112, 121]
	г/кг		1,3	5,6	[115]
	% до СР	ГВРХ	0,4	0,5	[94]
Амонійний азот	% до СР	ГС	2,9	6,8	[112, 119]
	г/л		0,59	5,02	[115]
ЛЖК*	Г _{екв} /л	ГС	1,27	38,4	[93, 112-114, 121, 122]
		ГВРХ	11,5	20,5	[122]
Фосфор (P _{заг})	% до СР	ГС	0,35	0,64	[94]
	г/кг		0,1	2,5	[115]
	% до СР	ГВРХ	0,06	0,14	[94]
Вихід біогазу	м ³ /кг СОР	ГС	0,2	0,93	[94, 109, 110, 124]
		ГВРХ	0,14	0,62	[94, 109, 110, 123, 125-127]
Вихід СН ₄	м ³ /т СОР	ГС	0,29	0,68	[94, 122, 128, 129]
		ГВРХ	0,13	0,41	[94, 122, 123]
Концентрація СН ₄	% об.	ГС	55	81	[94, 110]
		ГВРХ	50	80	[94, 110]

* - при переведенні даних про вміст ЛЖК з різних джерел прийнято: співвідношення [ЛЖК/ХПК] = 1,28 (згідно [130]); співвідношення [ммоль/Г_{екв}] = 60,052 (з розрахунку на молярну масу оцтової кислоти).

Ідея використання СК для виробництва біогазу виникла в результаті пошуку альтернативних видів органічної сировини, використання яких

дозволило б значно збільшити загальний об'єм та ефективність виробництва біогазу.

Для виробництва біогазу, зазвичай, вирощують спеціальні гібриди кукурудзи з виходом рослинної маси 9...30 т СР з 1 га [25]. В перерахунку на вихід CH_4 можна отримати від 5300 до 9000 nm^3 CH_4 з 1 га, в залежності від гібриду кукурудзи, агро-кліматичних умов вирощування та стадії зрілості рослин при зборі урожаю [131].

Компонентний склад органічної речовини та здатність її до біологічного розпаду є ключовими факторами, що визначають потенціал виходу метану з СК [132]. В свою чергу, компонентний склад органічної речовини кукурудзи залежить від цілого ряду факторів на етапах від вирощування до збору урожаю: місця вирощування, кліматичних умов, гібриду кукурудзи, періоду вегетації до збору урожаю, умов догляду в період вегетації, техніки збору урожаю, способу консервації подрібнених стебел кукурудзи [123].

За даними досліджень [24] фізико-хімічного складу 9 різних гібридів кукурудзи (силосованої) вміст сухих речовин варіюється від 25,1 до 37,0%, сухої органічної речовини – 95,0...96,5% від СР, ЛЖК – 2,0...4,7 $\text{г}\cdot\text{кг}_{\text{см}}^{-1}$, співвідношення С:N – 28,8...33,2.

Згідно даних експлуатації 37 біогазових станцій в Німеччині [120], на яких використовується СК, середньозважений вміст СР в СК складає близько 30%, а вміст СОР – 93% до маси СР (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Фізико-хімічні характеристики та питомий вихід біогазу з силосу кукурудзи

Значення показника	Показник				
	СР, % до свіжої маси	СОР, % до свіжої маси	Азот амонійний, % від СР	Азот загальний, % від СР	Фосфор ($\text{PO}_4\text{-P}$), % від СР
найменше	14	13	0,06	1,0	0,17
найбільше	41	40	0,93	2,85	0,79
середньо-зважене	30,19	28,19	0,21	1,47	0,4

Період вегетації суттєвим чином позначається на складі органічної речовини і, відповідно, на здатності її до перетворення в умовах метанового бродіння і загальному виході біогазу/метану. За даними досліджень [123] ряду гібридів кукурудзи (Tonale, PR34G13, Tixxus, LZM 600), вміст сухих речовин варіюється від 18,0 до 19,4% в рослинах, зібраних після 97 днів вегетації (стадія “молочної” стиглості), 29,0...30,2% - після 122 днів вегетації (стадія “воскової” стиглості) та 43,1...52,9% - після 151 дня вегетації (стадія повної стиглості). Показано, що збільшення тривалості вегетації з 97 до 151 днів призводить до зростання співвідношення C:N з 24,2...37,0 до 45,1...52,1. При цьому, питомий вихід CH_4 знижується з 313...366 до 268...287 л_н· CH_4 ·кгСОР⁻¹, але сумарний вихід метану з 1 т свіжого силосу виростає у 1,9...2,5 рази. Загальний вміст білків в органічній речовині кукурудзи падає за аналогічний період на 14-32%, жирів – виростає на 7-117%, лігніну – падає на 13-43%.

В дослідженні [24], питомий вихід біогазу з одиниці маси органічної речовини трьох різних гібридів кукурудзи встановлено в діапазоні 825-1048 л_н·кгСОР⁻¹ з концентрацією метану на рівні 54-58%. При зброджуванні в мезофільних умовах трьох гібридів кукурудзи (NK PAKO, PR34N43, RAXXIA) встановлено потенціал утворення біогазу 315-409 л_н/кгСОР [133].

Найбільший вихід метану слід очікувати при зброджуванні усієї наземної частини рослини. Дослідження [123] показали, що зброджування суміші зерна кукурудзи з початками, лише зерна або лише стебел без зерна та початків веде до зниження виходу метану на 43-70% у порівнянні зі зброджуванням усієї наземної частини рослини.

Для збереження кукурудзи її силосують, переважно на відкритих, спеціально облаштованих майданчиках. Для зниження втрат органічної речовини, а відтак виходу біогазу, кукурудзу ущільнюють в буртах, додають спеціальні ферментні препарати та накривають плівковим покриттям. При тривалому зберіганні частина органічної речовини втрачається. Разом з тим, внаслідок ферментної дії збільшується частка низько-молекулярних органічних сполук, а відтак і ступінь біорозкладуваності силосу кукурудзи протягом

розрахункового часу бродіння в реакторі [134]. Для силосування найбільш придатною є біомаса рослин з часткою сухих речовин 30-40% [25]. При вмісті СР менше 20% погіршуються властивості силосу, утворюється значна кількість фільтрату і суттєво знижується потенціал утворення біогазу.

На рисунку 1.2 та рисунку 1.3, на основі даних, наведених в [120], представлено порівняльний аналіз вмісту азоту амонійного та співвідношення С:N, відповідно, в різних типах гнойових відходів та силосі кукурудзи.

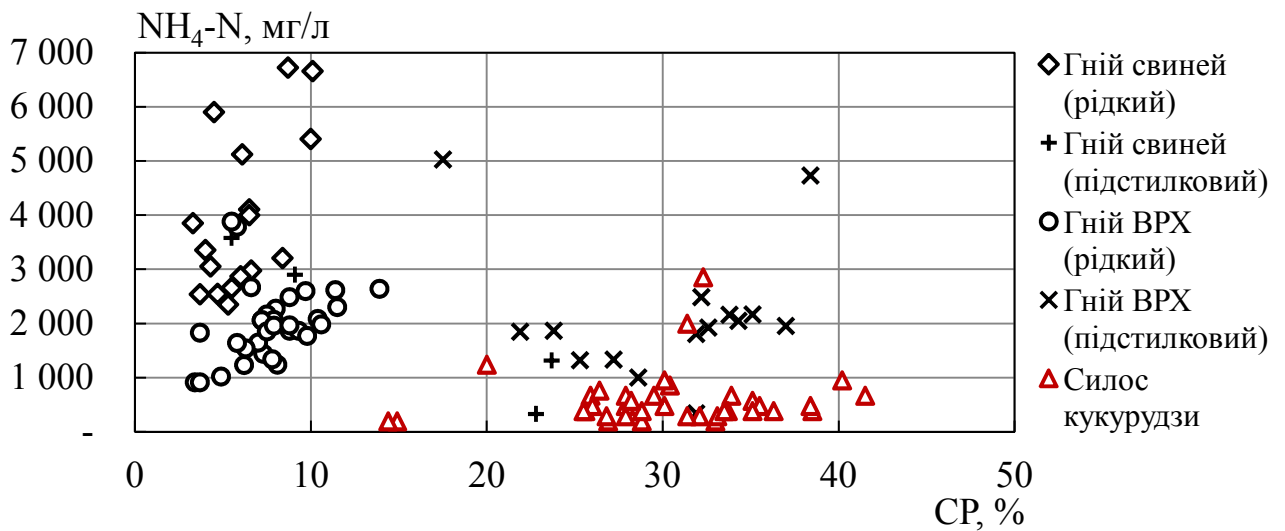


Рис. 1.2. Вміст загального $\text{NH}_4\text{-N}$ в гнойових відходах та силосі кукурудзи

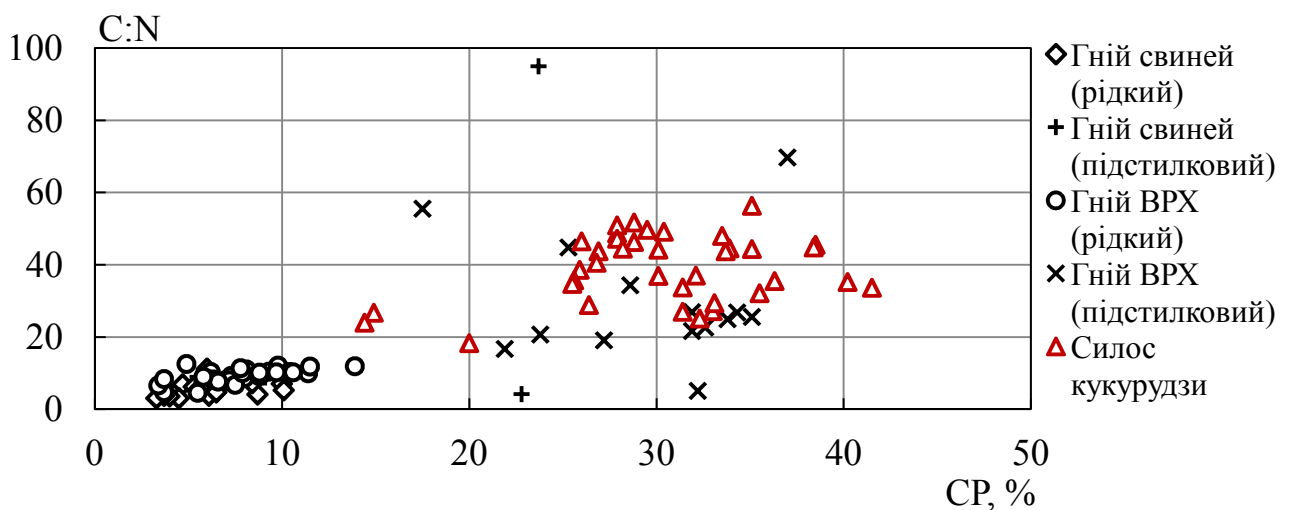


Рис. 1.3. Співвідношення органічного вуглецю ($\text{C}_{\text{орг}}$) до загального азоту ($\text{N}_{\text{заг}}$) в гнойових відходах та силосі кукурудзи

Більш високий вміст амонійного азоту в гнойових відходах свиней, вказує на меншу придатність такого гною до моно-зброджування, ніж гною ВРХ. При цьому в більшості випадків, концентрація $\text{NH}_4\text{-N}$ перевищує порогові величини (3000 $\text{mgNH}_4\text{-N/l}$), при яких виявлено сильний інгібуючий вплив на ріст метаногенів. Разом з тим, концентрація амонійного азоту в СК в більшості випадків не перевищує 1000 mg/l .

Співвідношення C:N в різних типах гнойових відходах свиней та в рідких відходах ВРХ в більшості випадків не перевищує значення 15. Відомо, що для стабільного протікання процесу метанового бродіння оптимальним співвідношенням C:N є діапазон 10-30:1 [135-137]. Таким чином, і за даним показником рідкі гнойові відходи, з технологічної точки зору, можуть бути малопридатними для моно-зброджування. Натомість, співвідношення C:N в СК в більшості випадків перевищує значення 30.

Очевидно, що змішування гнойових відходів та СК дозволить оптимізувати склад суміші як за вмістом амонійного азоту, так і за показником C:N, що вказує на доцільність їх сумісного зброджування.

1.5. Аналіз досвіду сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи

Сумісне зброджування гнойових відходів з рослинною сировиною призводить до підвищення виходу метану, що обумовлено синергетичним ефектом взаємодії ко-субстратів [138-140]. Так, до переваг сумісного зброджування можна віднести:

- завдяки збільшенню буферної ємності та можливості накопичення більшої кількості ЛЖК [141] можливо підтримувати величину рН на рівні, придатному для нормального протікання метаногенезу [142];
- завдяки більш високому співвідношенню C:N в рослинній сировині вдається знижувати надмірну концентрацію аміаку, властиву при зброджуванні лише гною;

- збільшення виходу метану внаслідок оптимізації співвідношення C:N [143];
- збільшення інтенсивності виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора.

За результатами досліджень [144] показано, що збільшення масової частки сухої органічної речовини СК у суміші з гноєм ВРХ до 70% в діапазоні органічного навантаження анаеробного біореактора проточного типу з 4,45 до 7,78 гСОР·л⁻¹·доба⁻¹ призводить до збільшення питомого виходу СН₄ в 2,1 рази.

За результатами досліджень [145] показано, що додавання 31% СК та 15% зерна кукурудзи до 54% гною свиней (по свіжій масі) дозволило, у порівнянні з 100% гною свиней, збільшити вихід біогазу з 412 до 569 м³/кгСОР (+38,1%), а вихід СН₄ – з 216 до 335 м³/кгСОР (+55,1%).

Додавання СК до гною ВРХ та пташиного посліду дозволило збільшити в 1,2 рази енергетичну ефективність утилізації енергії біогазу, виробленого в біогазовій установці проточного типу, що працює в температурному режимі 35±2⁰С [146]. Таким чином, збільшується виробництво енергії нетто з розрахунку на одиницю об'єму біореактора.

Як показує досвід роботи БГУ в Німеччині, частка силосу кукурудзи в суміші з іншими ко-субстратами може складати від 2 до 99% [120]. При цьому, найбільш поширеними (25%), серед дослідженої вибірки, є біогазові установки, де частка силосу кукурудзи в суміші складає 40-60%. В більшості випадків, силос кукурудзи домішується до гнойових відходів разом з іще 1-5 видами ко-субстратів, найчастіше рослинних.

1.6. Висновки до розділу 1

За результатами літературного огляду можна сформулювати наступні основні висновки, що визначають подальші задачі експериментальних та числових досліджень:

1. Технології виробництва та енергетичного використання біогазу набули поширення в світі, а загальне виробництво енергії з біогазу, зокрема в країнах

ЄС, має тенденцію до постійного зростання. Інтенсивне нарощування виробництва біогазу має місце в країнах, де широко використовуються спеціально вирощені для енергетичних потреб види рослинної сировини, серед яких кукурудза на силос є найбільш ефективною, а відтак і найбільш поширеною сировиною. При цьому, визначальним фактором, що обумовлює напрям використання енергії виробленого біогазу, є види стимулювання, серед яких встановлення фіксованого «зеленого» тарифу на електричну енергію з біогазу є найбільш поширеним та дієвим засобом стимулювання.

2. В Україні біогазові проекти, попри значний потенціал виробництва біогазу як у використанні відходів та побічної продукції, так і в енергетичному використанні земельних ресурсів, розвиваються досить повільно. При цьому, лише на двох станціях використовується рослинна сировина, з них: СК – на одній. Разом з тим, в Україні необхідно наростити вже до 2020 року потужності енергетичних установок на біогазі з 10 МВт_{ел} до 290 МВт_{ел}. Як показує досвід, без широкого використання рослинної сировини, а також без дієвих механізмів стимулювання, досягти таких планів буде складно.

3. Визначальну роль в процесі метаногенезу відіграє популяція ацетокластичних метаногенів, що перетворюють один з термінальних продуктів розпаду органічної речовини – ацетат, в метан, вуглекислий газ та воду. При цьому, доміантна частка виходу CH₄ (близько 70%) утворюється шляхом ацетокластичного метаногенезу. Серед інших видів бактерій у консорціумі, що приймають участь в процесі метанового бродіння, ацетокластичні метаногени характеризуються найнижчими швидкостями росту, є найбільш чутливими до параметрів реакційного середовища, а відтак визначають загальну стабільність та швидкість процесу утворення біогазу.

4. Ацетокластичні метаногени представлені двома основними родами бактерій *Methanosarcina* та *Methanosaeta*, а співвідношення їх клітинної маси в реакторі визначається концентрацією NH₃ та ЛЖК. В біореакторах, що працюють при значних органічних навантаженнях, насамперед тих, що типово використовують в енергетичних типах біогазових проектів, бактерії роду

Methanosarcina є домінуючими. Швидкість росту популяцій метаногенів є різною як між видами бактерій, так і в залежності від концентрації фермент-специфічних субстратів в реакторі.

5. Дослідження кінетичних параметрів росту популяцій бактерій звичайно проводиться дослідним шляхом з використанням як базової моделі Моно, так і з використанням кінетичної моделі росту Мальтуса, що описує експоненційну фазу росту числа клітин бактерій.

6. Базовою математичною моделлю, що використовують при оцінюванні показників виходу біогазу для агропромислових БГУ є модель реактора хемостата, в якій визначальними є кінетичні параметри росту відповідних популяцій бактерій. При цьому, модель, в якій описується один процес, що лімітує загальну швидкість, часто знаходить своє застосування.

7. Вміст окремих сполук в складі ГС та СК варіюється в досить широких межах і залежить від багатьох факторів. При цьому, склад органічної речовини визначає потенціал утворення біогазу з неї, а вміст окремих сполук, як то NH_4 чи співвідношення C:N, визначає ефективність протікання процесу метаногенезу в реакторі. Гнойові відходи, особливо рідкі стоки свиноферм часто характеризуються надмірним вмістом NH_4 та не оптимальним для процесу метаногенезу співвідношенням C:N. Натомість силос кукурудзи характеризується низьким вмістом NH_4 та високими значеннями співвідношення C:N. На цій основі сформульовано робочу гіпотезу про те, що змішування ГС та СК дозволить оптимізувати склад суміші як за вмістом амонійного азоту, так і за показником C:N, що вказує на доцільність їх сумісного зброджування. Дослідження ефективності змішування ГС та СК в різних пропорціях, з точки зору утворення метану, кінетики розпаду органічної речовини та росту популяції метаногенів, потребує проведення ряду експериментальних та числових досліджень.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ВИХОДУ БІОГАЗУ В ПЕРІОДИЧНОМУ ПРОЦЕСІ

2.1. Методика експериментальних досліджень

2.1.1 Обґрунтування вибору методу експериментальних досліджень

В залежності від мети та очікуваних результатів експериментальних досліджень процесу метанового бродіння можна виділити два основні методи – дослідження в періодичному та у проточному режимі. Визначені за результатами обох методів параметри процесу (вихід та склад біогазу, кінетичні параметри процесу) використовуються для чисельного моделювання процесу метанового бродіння для умов промислових біогазових реакторів.

Основною задачею досліджень в проточному режимі є відпрацювання оптимального технологічного режиму до досягнення стабільних, найбільших можливих показників швидкості виходу біогазу. В ході таких досліджень можна відслідкувати зміну показників хімічного складу зброджуваної суміші в реакторі та їх вплив на швидкість виходу біогазу. Також, шляхом зміни величин гідравлічного та органічного навантаження можливо дослідити граничні режими, що призводять до повного розбалансування процесу метанового бродіння. В усталеному режимі можливо дослідити вплив зовнішніх факторів, як то температурного режиму, гідродинамічного режиму, умов перемішування, фізичного та/або хімічного впливів, на швидкість виходу біогазу та стійкість біохімічного процесу. При зміні величини органічного навантаження проточного біореактора можливо також дослідити кінетичні параметри процесу.

Одним з недоліків даного методу є складність оцінювання ступеня біодоступності органічної речовини в процесі метанового бродіння. Оцінити можливо лише фактичний ступінь розпаду органічної речовини, що втім не дає

уявлення про повноту розпаду біодоступної її частини. Окрім цього, реалізація проточного режиму передбачає постійне внесення свіжої маси субстрату, що у випадку з гнойовими відходами фактично означає довготривалу інсталяцію дослідної установки в безпосередній близькості до тваринницької ферми.

Дослідження в періодичному процесі передбачає інокуляцію та витримання підготовлених сумішей в заданому температурному режимі протягом тривалого періоду часу (не менше 20 діб), в залежності від задач досліджень. При цьому, свіжий субстрат в ході дослідження не додається, як і не відбирається зброджена маса (окрім відбору проб на аналіз хімічного складу). Основними задачами, що вирішуються в даному методі досліджень, є оцінка потенціалу виходу біогазу та метану із субстратів та ступеня біодоступності органічної речовини субстратів при метановому бродінні. Метод дослідження процесу метанового бродіння у періодичному режимі є порівняно недорогим та придатним способом для порівняльного аналізу при одночасному збродженні численних, відмінних за складом сумішей субстратів та інокуляту. Окремою задачею може бути встановлення граничного співвідношення органічної речовини субстрату до клітинної маси бактерій, при якому припиняється виділення біогазу, а відтак має місце критичне інгібування процесу метанового бродіння. Аналіз кінетики розпаду субстрату, оціненого за виходом основного продукту процесу – біогазу, дозволяє також оцінити кінетичні константи процесу загалом або окремих його реакцій, як то константу напівнасичення, константу швидкості розпаду органічної речовини, коефіцієнт інгібування, тощо.

Недоліком методу періодичного збродження є складність оцінки впливу фізико-хімічного складу вхідної сировини на стабільність та ефективність процесу метанового бродіння, оскільки концентрації окремих елементів субстрату в суміші з інокулятом, відмінного за складом від субстрату, можуть суттєво відрізнятись від таких в умовах роботи біореакторів проточного типу. Таким чином, показники виходу біогазу, змодельовані за результатами періодичного метанового бродіння, можуть не відповідати

дійсним при реалізації проточного процесу. Швидкість виходу біогазу при досягненні в реакторі рівноважної концентрації окремих елементів субстрату може впасти до «нуля», що може бути викликано надмірно високою концентрацією окремої інгібуючої речовини або ж надмірно низькою концентрацією окремих макро- та мікронутрієнтів, необхідних для збалансованого розвитку популяції бактерій метанового бродіння.

Не дивлячись на певні обмеження, дослідження процесу метанового бродіння в періодичному режимі дозволяє вирішити поставлені в даній роботі задачі досліджень, а тому його реалізовано в даній роботі. При цьому, з огляду на те, що сумісне метанове бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи є апробованою промисловою технологією, робиться припущення, що досліджені експериментально та змодельовані числовим методом показники виходу біогазу будуть корелюватись між собою з достатнім рівнем достовірності, а фізико-хімічний склад суміші таких субстратів буде мати неістотний вплив на стабільність процесу в межах робочих режимів біореактора проточного типу.

2.1.2 Програма експериментальних досліджень

Процес метанового бродіння в періодичному режимі організовується шляхом змішування досліджуваних субстратів з інокулятом та наступним витриманням утвореної суміші в герметичній системі без доступу повітря в мезофільних умовах ($36 \pm 1^\circ\text{C}$). Як інокулят використовується зброджена маса після періодичного збродження сумішей гнойових відходів з ко-субстратами. Зброджена маса відбирається з біореакторів, де утворювався біогаз з концентрацією метану не нижче 60% протягом переважного проміжку часу за період спостережень, а розпад СОР склав не менше 40-50%.

У роботі проводяться 3 окремі серії експериментальних досліджень.

У *першій серії* досліджується вплив співвідношення СОР ГС та СОР СК на показники виходу біогазу. Утворюються 4 суміші інокуляту, ГС та СК з частками СОР СК рівними 15%, 30%, 50% та 75%, та окремо суміші інокуляту з

ГС та з СК. За результатами першої серії досліджень визначаються кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу в залежності від частки СОР СК в суміші.

Початкове співвідношення СОР субстрату до СОР інокуляту R_i , $гСОР_0/гСОР_i$, в першій серії експериментальних досліджень вибрано виходячи з одночасного дотримання 2-ох умов:

- *Умова 1.* Процес метанового бродіння протікає з домінуванням ацетокластичного метаногенезу.
- *Умова 2.* Початкова концентрація органічної речовини субстрату є найбільш високою, але такою, що не суперечить виконанню умови 1.

Домінування ацетотрофного метаногенезу є ознакою збалансованості етапів перетворення органічної речовини та відсутності умов, що суттєво пригнічують метаболізм ацетокластичних метаногенів, як і хід процесу метанового бродіння в цілому. Разом з тим, збалансований процес метанового бродіння, з домінуванням ацетотрофного метаногенезу, характеризується виділенням біогазу з вмістом в ньому суми газів CH_4 та CO_2 на рівні не нижче 97-98%, а також практично повною відсутністю в його складі водню.

Утворення найбільш високої початкової концентрації органічної речовини субстратів в суміші з інокулятом є необхідним для дослідження максимального значення питомої швидкості реакції ацетокластичного метаногенезу.

У *другій серії* досліджується вплив початкової концентрації органічної речовини в біореакторі S_0 суміші ГС25%:СК75% в діапазоні 10,3-64,5 гСОР/л на швидкість утворення біогазу та метану. За результатами даного етапу встановлюється граничне співвідношення органічної речовини суміші ГС та СК до бактеріальної маси в біореакторі, при якому припиняється виділення біогазу.

У *третьій серії* досліджується вплив гібриду кукурудзи, внесення добрив при її вирощуванні та співвідношення С:N та С:P в органічній речовині СК на питомий вихід біогазу та CH_4 . Для досліджень використовується стеблова маса нових вітчизняних гібридів силосної кукурудзи Венілія (Е0, Е80-F) воскової

фази стиглості (ФС), Бистриця 400 МВ (D50, D50-F) молочної ФС, Моніка 350 МВ (С50, С50-F) молочно-воскової ФС та Любава 270 МВ (В50, В50-F) воскової ФС, вирощені на дослідних полях Білоцерківського аграрного університету, з внесенням добрив (в позначенні сорту використовується знак F) та без них. Вихід біогазу та CH_4 досліджується в процесі періодичного метанового бродіння зразків в суміші ГС25% та СК75% та при початковій концентрації СОР субстратів $S_0 = 38,5 \pm 3,5$ гСОР/л. Використання гнойових відходів обґрунтовується необхідністю забезпечення оптимального хімічного складу суміші для досягнення найбільш повного розпаду органічної речовини кукурудзи. На основі отриманих даних, а також з урахуванням даних по урожайності окремих гібридів, оцінюється потенціал виробництва CH_4 з кукурудзи з розрахунку на 1 га землі.

У кожній серії досліджень, одночасно з досліджуваними субстратами, виконується моно-зброджування інокуляту в фоновому реакторі для врахування залишкового виходу біогазу. Кожен тип утвореної суміші виконується в двох повторах в окремих реакторах, а результати вимірювання показників виходу біогазу та CH_4 за дублюючими реакторами усереднюються.

2.1.3 Методика дослідження показників виходу біогазу в періодичному процесі метанового бродіння

Вимірювання об'єму виділеного біогазу виконується в пристрої, що працює за принципом евдіометра – рухома труба в трубі з гідрозатвором. Рухома частина накопичувально-вимірювальної ємності біогазу фіксується в нижньому положенні на відмітці «0» відносно нерухомої частини. Після накопичення біогазу та збільшення його парціального тиску, рухома частина піднімається на деяку висоту h , що відповідає тарованому об'єму газу (кратно 100 мл), відмінному від «0». Фіксуються покази рівня підняття евдіометра для кожної пари дублюючих реакторів, що відповідають об'ємам виділеного біогазу $V_{bg,1,i}$ та $V_{bg,2,i}$, л.

Об'єм виділеного за деякий час $\Delta\tau$, діб, біогазу $U_{bg,i}$, л·доба⁻¹, визначається як:

$$U_{bg,i} = \frac{V_{bg,i} - V_{bg,i-1}}{\tau_i - \tau_{i-1}}, \quad (2.1)$$

де $V_{bg,i}$ та $V_{bg,i-1}$ – відповідно покази на градуйованій шкалі рухомої частини евдіометра в момент часу спостережень τ_i та τ_{i-1} , мл.

Об'єм виділеного біогазу приводиться стандартним методом до нормальних умов (273 К, 1013 hPa) для сухого газу, згідно з наступним рівнянням:

$$U_{bg,i,STP} = U_{bg,i} \cdot \frac{273.15 \cdot (P_a - P_{e.n.})}{101.325 \cdot (T_a + 273.15)}, \quad (2.2)$$

де P_a – атмосферний тиск на момент заміру, кПа; $P_{e.n.}$ – тиск насиченої водяної пари, кПа; T_a – температура повітря в зоні розташування евдіометра, К.

Тиском, що створюється за рахунок ваги рухомої частини евдіометра, нехтується, що обґрунтовується досить малим значенням цієї ваги (50 мг), навіть при підйомі на висоту, що відповідає граничному накопиченню газу в евдіометрі.

В наступних інтерпретаціях даних в роботі використовується середнє значення об'ємів виділеного біогазу, зафіксоване для дублюючих біореакторів.

Склад газу, накопиченого в евдіометрі, вимірюється за допомогою портативного цифрового газоаналізатора. Покази концентрацій окремих компонентів газу зчитуються візуально з електронного табло газоаналізатора.

Зафіксовані значення концентрацій окремих компонентів накопиченого в евдіометрі газу $\tilde{C}_{g,i}$, %, відповідають концентрації, утвореній внаслідок змішування нової порції біогазу та порції біогазу, що залишається після кожного вимірювання в «нульовому» газовому просторі системи «біореактор-евдіометр».

Дійсна середня концентрація окремого компонента в біогазі $C_{g,i}$, %, що виділяється з модельної суміші субстратів за деякий період часу спостережень $\Delta\tau$, діб, визначалась за наступною залежністю:

$$C_{g,i} = \frac{(\tilde{C}_{g,i} - \tilde{C}_{g,i-1}) \cdot V_{0,i} + \tilde{C}_{g,i} \cdot (V_{bg,j} - V_{bg,j-1})}{V_{bg,j} - V_{bg,j-1}}, \quad (2.3)$$

де $\tilde{C}_{g,i}$ та $\tilde{C}_{g,i-1}$ – зафіксовані з допомогою газоаналізатора значення концентрацій окремого компонента газу в евдіометрі в момент часу спостережень τ_i та τ_{i-1} , %; $V_{0,i}$ – об’єм газового простору в системі “біореактор-евдіометр” на момент часу τ_i , мл:

$$V_{0,i} = V_{tot} - \frac{M_{r,i}}{g_r}, \quad (2.4)$$

$M_{r,i}$ – маса суміші в реакторі на момент часу τ_i , г; g_r – приведена питома вага суміші в реакторі, г/мл; $V_{bg,j}$ та $V_{bg,j-1}$ – накопичений вихід біогазу за період часу $\Delta\tau_j$ та $\Delta\tau_{j-1}$, Лн:

$$\Delta\tau_j = \sum_{i=0}^j \tau_i, \quad (2.5)$$

$$\Delta\tau_{j-1} = \sum_{i=0}^{j-1} \tau_{i-1}, \quad (2.6)$$

Величина об’єму біогазу, якою оперується в статистичному та кінетичному аналізах, а також числових дослідженнях, характеризується двома типами похибки, а саме: похибка при візуальному зчитуванні показів шкали рухомої частини евдіометра та похибка при усередненні об’ємів виділеного біогазу по двом дублюючим реакторам. Похибка при оцінюванні концентрації в біогазі окремих компонентів пов’язана з усередненням по двом дублюючим реакторам.

Абсолютна похибка при візуальному зчитуванні об’єму накопиченого в евдіометрі біогазу складає $\pm (5...10)$ мл. Відносна похибка візуальної фіксації

об'єму виділеного біогазу $\Delta_{V,i}$, %, залежить від зафіксованого об'єму і описується степеневою функцією виду:

$$\Delta_{V,i} = 0.044 \cdot w_{bg,i}^{-0.894}, \quad (2.7)$$

де $w_{bg,i}$ – візуально зафіксований об'єм біогазу в евдіометрі при кожній фіксації показів, мл_н.

Зведена відносна похибка вимірювань при візуальному зчитуванні об'єму біогазу, виділеного за увесь період спостережень $\Delta_{V,j}$, %, визначається згідно рівняння 2.8:

$$\Delta_{V,j} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{bg,i} \cdot \Delta_{V,i})}{\sum_{i=1}^n w_{bg,i}}, \quad (2.8)$$

Відносна похибка при усередненні об'єму біогазу по двом дублюючим реакторам $\Delta_{V,1-2,i}$, %, визначається згідно рівняння 2.9:

$$\Delta_{V,1-2,i} = \frac{|V_{bg,1,i} - V_{bg,2,i}|}{V_{bg,1,i} + V_{bg,2,i}} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

де $V_{bg,1,i}$ та $V_{bg,2,i}$ – об'єм утвореного біогазу між двома послідовними фіксаціями в першому та другому дублюючих реакторах відповідно, л_н.

Зведена відносна похибка при усередненні об'єму біогазу по двом дублюючим реакторам, виділеного за увесь період спостережень $\Delta_{V,1-2,j}$, %, визначається згідно рівняння 2.10:

$$\Delta_{V,1-2,j} = \frac{\sum_{i=1}^n (V_{bg,i} \cdot \Delta_{V,1-2,i})}{\sum_{i=1}^n V_{bg,i}}, \quad (2.10)$$

де $V_{bg,i}$ – середнє значення об'єму виділеного біогазу в двох дублюючих реакторах для кожної фіксації показів, л_н, що визначається з рівняння 2.11:

$$V_{bg,i} = 0.5 \cdot (V_{bg,1,i} + V_{bg,2,i}), \quad (2.11)$$

Відносна похибка при усередненні концентрації окремих компонентів біогазу по двом дублюючим реакторам $\Delta_{C,i}$, %, визначається згідно рівняння 2.12:

$$\Delta_{C,1-2,i} = \frac{|C_{g,1,i} - C_{g,2,i}|}{C_{g,1,i} + C_{g,2,i}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

де $C_{g,1,i}$, $C_{g,2,i}$ – концентрація окремих компонентів біогазу в двох дублюючих реакторах для кожної фіксації, % об.;

Зведена відносна похибка при усередненні концентрації окремих компонентів біогазу, виділеного за увесь період спостережень, $\Delta_{C,j}$, %, визначається згідно рівняння 2.13:

$$\Delta_{C,j} = \frac{\sum_{i=1}^n (V_{bg,i} \cdot C_{g,i} \cdot \Delta_{C,1-2,i})}{\sum_{i=1}^n (V_{bg,i} \cdot C_{g,i})}, \quad (2.13)$$

де $C_{g,i}$ – середнє значення концентрації окремих компонентів в біогазі по двом дублюючим реакторам для кожної фіксації показів, % об., що визначається з рівняння 2.14:

$$C_{g,i} = \frac{C_{g,1,i} \cdot V_{bg,1,i} + C_{g,2,i} \cdot V_{bg,2,i}}{V_{bg,1,i} + V_{bg,2,i}}, \quad (2.14)$$

Перелік досліджених показників виходу біогазу та CH_4 та рівняння для їх визначення наведено нижче.

1. *Накопичений вихід біогазу на одиницю внесеної маси власне субстратів,*

$Q_{bg,rS,j}$, $\text{Лн} \cdot \text{кг}^{-1}$, визначено згідно рівняння 2.15:

$$Q_{bg,rS,j} = \frac{Q_{bg,r,j} \cdot M_{r,0} - Q_{bg,AS,j} \cdot M_{AS,0}}{M_{S,0}}, \quad (2.15)$$

де $Q_{bg,AS,j}$ – кумулятивний вихід біогазу на одиницю внесеної маси інокуляту в фоновому реакторі R_0 , $\text{Лн} \cdot \text{кг}^{-1}$; $M_{AS,0}$ – внесена маса інокуляту в фоновому

реакторі R_0 , кг; $M_{S,0}$ – внесена маса власне субстратів, кг; $Q_{bg,r,j}$ – накопичений питомий вихід біогазу на одиницю внесеної маси дослідної суміші, $\text{лн} \cdot \text{кг}^{-1}$, визначається згідно рівняння 2.16:

$$Q_{bg,r,j} = \frac{V_{bg,j}}{M_{r,0}}, \quad (2.16)$$

де $V_{bg,j}$ – сумарний вихід біогазу з дослідної суміші за проміжок часу $\Delta \tau_j$ лн.; $M_{r,0}$ – внесена маса дослідної суміші, включно з інокулятом, кг.

2. *Накопичений вихід біогазу на одиницю внесеної маси СОР* власне субстратів, $Q_{bg,VSS,j}$, $\text{лн} \cdot \text{кг}^{-1} \text{СОР}$, визначено згідно рівняння 2.17:

$$Q_{bg,VSS,j} = \frac{Q_{bg,VS,j} \cdot M_{VS,0} - Q_{bg,VSAS,j} \cdot M_{VSAS,0}}{M_{VSS,0}}, \quad (2.17)$$

де $Q_{bg,VSAS,j}$ – накопичений вихід біогазу на одиницю внесеної маси СОР інокуляту в фоновому реакторі R_0 , $\text{лн} \cdot \text{кг}^{-1} \text{СОР}$; $M_{VSAS,0}$ – внесена маса СОР інокуляту в фоновому реакторі R_0 , кгСОР; $M_{VSS,0}$ – внесена маса СОР власне субстратів, кгСОР; накопичений вихід біогазу на одиницю внесеної маси СОР дослідної суміші, $Q_{bg,VS,j}$, $\text{лн} \cdot \text{кг}^{-1} \text{СОР}$, визначається згідно рівняння 2.18:

$$Q_{bg,VS,j} = \frac{V_{bg,j}}{M_{VS,0}}, \quad (2.18)$$

де $M_{VS,0}$ – внесена маса СОР дослідної суміші, включно з інокулятом, кгСОР.

3. *Накопичений вихід CH_4 на одиницю внесеної маси* власне субстратів, $Q_{CH_4,rS,j}$, $\text{лн} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{кг}^{-1}$, визначено згідно рівняння 2.19:

$$Q_{CH_4,rS,j} = \frac{Q_{CH_4,r,j} \cdot M_{r,0} - Q_{CH_4,AS,j} \cdot M_{AS,0}}{M_{S,0}}, \quad (2.19)$$

де $Q_{CH_4,AS,j}$ – кумулятивний вихід CH_4 в часі на одиницю внесеної маси інокуляту в фоновому реакторі R_0 , $\text{лн} \cdot \text{кг}^{-1}$.

4. *Накопичений вихід CH_4 в часі на одиницю внесеної маси СОР* власне субстратів, $Q_{CH_4, VSS, j}$, $л_н \cdot CH_4 \cdot кг^{-1} \cdot СОР$, визначено згідно рівняння 2.20:

$$Q_{CH_4, VSS, j} = \frac{Q_{CH_4, VS, j} \cdot M_{VS, 0} - Q_{CH_4, VSAS, j} \cdot M_{VSAS, 0}}{M_{VSS, 0}}, \quad (2.20)$$

де $Q_{CH_4, VSAS, j}$ – кумулятивний вихід CH_4 на одиницю внесеної маси СОР інокуляту в фоновому реакторі R_0 , $л_н \cdot CH_4 \cdot кг^{-1} \cdot СОР$.

5. *Питому швидкість виходу біогазу на одиницю маси дослідної суміші в реакторі*, $q_{bg, i}$, $л_н \cdot кг^{-1} \cdot доба^{-1}$, на момент часу τ_i , визначено згідно рівняння 2.21:

$$q_{bg, i} = \frac{v_{bg, i}}{M_{r, i}}, \quad (2.21)$$

де $v_{bg, i}$ - швидкість виходу біогазу з реактора $л_н \cdot доба^{-1}$, визначається згідно рівняння 2.22:

$$v_{bg, i} = \frac{w_{bg, i} - w_{bg, i-1}}{\tau_i - \tau_{i-1}}, \quad (2.22)$$

де $w_{bg, i}$, $w_{bg, i-1}$ – покази на градуйованій шкалі рухомої частини евдіометра на момент часу спостережень τ_i та τ_{i-1} , відповідно, $л_н$; $M_{r, i}$ - маса суміші в реакторі, г, на момент часу τ_i розраховується згідно рівняння 2.23:

$$M_{r, i} = M_{r, i-1} - V_{bg, i} \cdot \left[C_{H_2O} - \frac{C_{CH_4, i} \cdot M_{CH_4} - C_{CO_2, i} \cdot M_{CO_2}}{V_M} \right], \quad (2.23)$$

де $M_{r, i-1}$ – маса дослідної суміші на момент попередньої фіксації показів, г; C_{H_2O} – концентрація парів води в біогазі за н.у., рівна 0,04 г/ $л_н$ (відповідає відносній вологості біогазу 100%); C_{CH_4} , C_{CO_2} – концентрація метану та вуглекислого газу в біогазі відповідно, %; M_{CH_4} , M_{CO_2} – молярна маса метану та вуглекислого газу відповідно, г/моль.

6. *Питому швидкість виходу CH_4 на одиницю маси дослідної суміші в реакторі $q_{CH_4,i}$, $л_{н.}CH_4 \cdot кг^{-1} \cdot доба^{-1}$, на момент часу τ_i , визначено згідно рівняння 2.24:*

$$q_{CH_4,i} = \frac{v_{bg,i} \cdot C_{CH_4,i}}{M_{r,i}}. \quad (2.24)$$

7. *Кумулятивну питому швидкість виходу біогазу на одиницю маси дослідної суміші в реакторі, $q_{bg,j}$, $л_{н.} \cdot кг^{-1} \cdot доба^{-1}$, за проміжок часу $\Delta \tau_j$, визначено згідно рівняння 2.25:*

$$q_{bg,j} = \frac{Q_{bg,r,j}}{\Delta \tau_j}. \quad (2.25)$$

8. *Кумулятивну питому швидкість виходу CH_4 з одиниці маси дослідної суміші в реакторі, $q_{CH_4,j}$, $л_{н.}CH_4 \cdot кг^{-1} \cdot доба^{-1}$, за проміжок часу $\Delta \tau_j$, визначено згідно рівняння 2.26:*

$$q_{CH_4,j} = \frac{Q_{CH_4,r,j}}{\Delta \tau_j}. \quad (2.26)$$

2.1.4 Методика дослідження кінетичних параметрів реакції ацетокластичного метаногенезу

В роботі досліджуються кінетичні параметри росту популяції ацетокластичних метаногенів, а саме максимальна швидкість росту ацетокластичних метаногенів k_{max} (1/добу) та константа напівнасичення K_S ($г_{екв.}НАс/л$), в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС.

В умовах періодичного процесу приріст популяції ацетокластичних бактерій буде залежати від концентрації лімітуючого субстрату – ацетату. В той же час, ацетат є термінальним продуктом розпаду комплексної органічної перед його перетворенням в метан в реакції ацетокластичного метаногенезу. Концентрація ацетату в реакторі буде залежати, з однієї сторони, від швидкості

перетворення проміжних органічних сполук, а з іншої – від швидкості його споживання ацетокластичними метаногенами.

Після змішування свіжої маси субстрату з інокулятом, концентрація ацетату, внаслідок поступового розпаду комплексної органічної речовини, змінюється від деякої початкової величини $S_{\text{НАс},0}$ до $S_{\text{НАс},\text{max}}$ і в подальшому знижується до $S_{\text{НАс},\text{lim}}$. При цьому, за рахунок споживання ацетату, відбувається ріст клітинної маси ацетотрофних метаногенів від $X_{\text{ac},0}$ до $X_{\text{ac},\text{lim}}$.

За умови, коли швидкість утворення ацетату перевищує швидкість його споживання, а концентрація ацетату набагато більша за концентрацію клітинної маси метаногенів, можна стверджувати, що ріст популяції відбувається в фазі експоненційного росту.

Експоненційний ріст бактерій відповідає експоненційному розпаду субстрату, а у випадку процесу ацетокластичного метаногенезу – розпаду ацетату.

У загальному випадку процес розпаду органічної речовини описується кінетичним рівнянням виду:

$$S = S_0 e^{-kt}, \quad (2.27)$$

де S – маса субстрату, г/л; S_0 – початкова маса субстрату, г/л; t – час протікання процесу від моменту початку, діб; k – коефіцієнт швидкості розпаду, 1/добу, що в загальному випадку можна представити як $k = F(S;t)$.

Для визначення кінетичного параметру швидкості реакції ацетокластичного метаногенезу k , 1/добу, в роботі використовується аналітично-графічний метод з заміною дійсної концентрації $S_{\text{НАс}}$ на еквівалентну. Тоді рівняння 2.27 можна записати у вигляді:

$$-\frac{\ln(\tilde{S}_i / \tilde{S}_0)}{t} = k, \quad (2.28)$$

де \tilde{S}_i – еквівалентна маса ацетату на момент часу t , $\text{г}_{\text{екв.НАс}}$; \tilde{S}_0 – накопичений розпад ацетату за увесь період, $\text{г}_{\text{екв.НАс}}$.

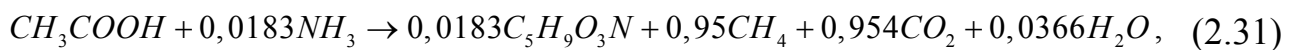
Еквівалента маса ацетату є масою біодоступної органічної речовини субстрату, що перетворюється в біогаз в процесі метанового бродіння. При цьому, на основі загальновідомих теоретичних положень, приймається, що загальна маса ацетату, що розпався в процесі, є еквівалентною 70% маси виділеного метану.

Відповідно, значення величин \tilde{S}_i та \tilde{S}_0 визначаються на основі складання матеріальних балансів, згідно рівняння 2.29 та рівняння 2.30 відповідно:

$$\tilde{S}_i = \tilde{S}_0 - \Delta\tilde{S}_j = \tilde{S}_0 - \frac{0.7 \sum_{i=1}^j [Q_{CH_4,i}]}{Y_{P/S}} \quad (2.29)$$

$$\tilde{S}_0 = 0.7 \frac{x \cdot Q_{CH_4,j}}{Y_{P/S}} \quad (2.30)$$

де $Q_{CH_4,i}$ – сумарна маса CH_4 , що виділились на момент часу t_j , г CH_4 ; $Q_{CH_4,j}$ – сумарна маса CH_4 , виділеного за увесь період спостережень; x – коефіцієнт, що враховує залишковий потенціал розпаду органічної речовини, приймається рівним 1,1; $Y_{P/S}$ – коефіцієнт виходу CH_4 при розпаді ацетату, визначається за масовим співвідношенням у стехіометричному рівнянні реакції ацетокластичного метаногенезу, описаного в роботі [35], наступного виду:



де $C_5H_9O_3N$ – емпіричний склад клітин бактерій.

Молярна маса ацетату (CH_3COOH) складає 60,05 г/моль, метану (CH_4) – 16,04 г/моль, клітинної біомаси бактерій – 131,13 г/моль. Таким чином, вихід метану при розпаді одиниці маси ацетату складе $Y_{CH_4/S} = 0,2538$ г CH_4 /г CH_3COOH . Вихід клітинної маси ацетокластичних метаногенів складе $Y_{X/S} = 0,04$ г_{к.м.}/г CH_3COOH або 0,1576 г_{к.м.}/г CH_4 .

Графічна залежність параметра k від еквівалентної маси ацетату ($k = F(S)$) в межах експериментальних точок, що відповідають фазі експоненційного росту, має вид прямої, що описується рівнянням виду $y = -ax + b$, де b

відповідає значенню кінетичного параметру швидкості ацетокластичного метаногенезу k_{\max} . З графічної залежності встановлюється значення константи напівнасичення K_S , що відповідає значенню еквівалентної маси ацетату, при якій $k = 0,5k_{\max}$.

2.2 Опис дослідної установки

Експериментальні дослідження виконано на базі лабораторії відділу теплофізичних проблем біоенергетики Інституту технічної теплофізики НАН України.

Дослідна установка виконана у вигляді ряду аналогічних, герметично виконаних систем, кожна з яких включає в себе такі основні елементи як біореактор робочим об'ємом 2 дм^3 та евідіометр з можливістю накопичення до $1,7 \text{ дм}^3$ біогазу (рис. 2.1). Біореактори згруповано в окремі системи, по 7 одиниць у кожній. Кожну групу біореакторів поміщено в ємність з водою (4). На рисунку 2.2 представлено загальний вид дослідної установки.

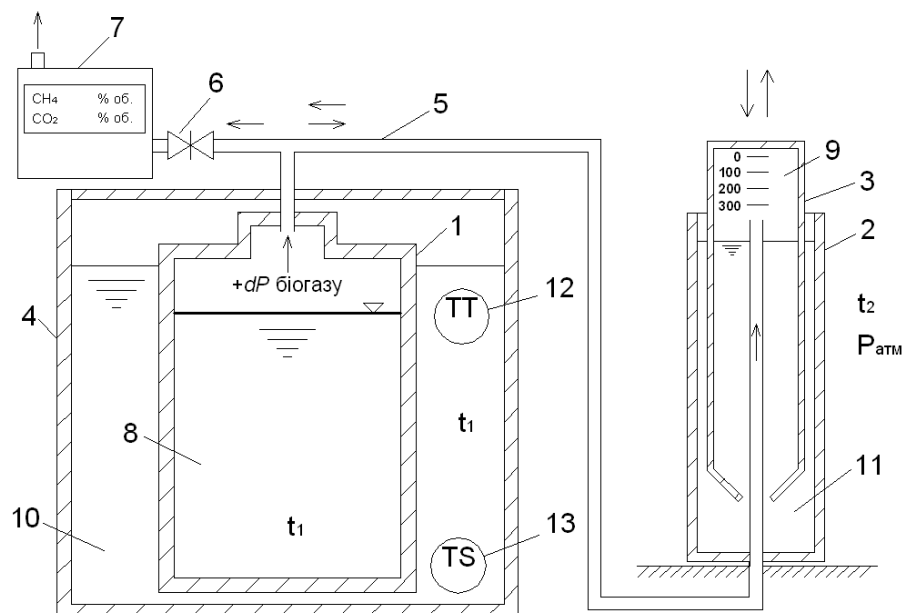


Рис. 2.1. Принципова схема одиної системи дослідної установки

1 - ємність біореактора; 2 - нерухома частина евідіометра; 3 - рухома частина евідіометра; 4 - ємність з теплоносієм; 5 - трубка з ПВХ для руху біогазу; 6 - газовий запірний кран; 7 - газоаналізатор; 8 - робоче середовище біореактора; 9 - внутрішній простір евідіометра з біогазом; 10 - теплоносій (вода); 11 - 5% водний розчин NaCl ; 12 - ртутний термометр; 13 - терморегулятор



Рис. 2.2. Дослідна установка

Одинична система утворена наступним чином. Як ємність біореактора (1) використано скляну ємність загальним об'ємом 3 дм³. Для герметизації газового простору в верхній частині ємності використано капронову кришку із штуцером для відведення газу. Штуцер з'єднано за допомогою гнучкої трубки з прозорого ПВХ з алюмінієвою трубкою, герметично вмонтованою в днище нерухомої частини евідіметра – пластикового патрубку з заглушкою $D_y=100$ мм. Алюмінієва трубка влаштована співосно патрубку і виходить за його край на 5 мм для запобігання потрапляння води в систему газовідведення. Нерухому частину евідіметра встановлено стаціонарно на горизонтальній поверхні і заповнено 5% водним розчином $NaCl$, який дозволяє уникати втрат біогазу шляхом абсорбції. Відбір біогазу на аналіз та його відведення виконується за допомогою додаткової відвідної гнучкої трубки, на кінці якої вмонтовано корковий газовий кран.

Нагрівання та контроль температури води в ємностях, де розташовано біореактори, організовано за допомогою електричного обігрівача, обладнаного терморегулятором, типу Aquael Easyheater (потужність 100 Вт, точність

контролю температури $\pm 1^{\circ}\text{C}$). Для інтенсивного відведення та рівномірного розподілу теплоти від обігрівача використано крильчатковий насос зануреного типу, працюючий в безперервному режимі. Вимірювання температури організовано за допомогою лабораторного ртутного термометра.

2.3 Методи та обладнання для інструментальних вимірювань

Використані в роботі методи та обладнання при вимірюванні досліджуваних величин наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Методи та обладнання для інструментальних вимірювань

Показник	Метод	Обладнання
Вміст СР	ГОСТ 26713-85 [147]	Сушильна шафа «ThermoLab» СНОЛ 58/350
Вміст золи, вміст СОР	ГОСТ 26714-85 [148]	Муфельна піч ThermoLab СНОЛ 7.2/1100
Вага зразків	-	Ваги лабораторні типу «Acculab» ALC-150.3-U (клас точності – $\pm 0,001$ г)
Вміст в біогазі CH_4 , CO_2	-	Портативний цифровий газоаналізатор Landtec GEM-500
Вміст С в зразках кукурудзи	Метод Анстена в модифікації Пономарьової і Ніколаєвої [149]	-
Вміст N, P, K в зразках кукурудзи	Метод золування рослинного матеріалу NPK (в одній наважці) [150]	-

2.4 Характеристики досліджуваних субстратів

Результати аналізу вмісту СР та СОР у використаних зразках інокуляту для окремих серій експериментальних досліджень наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Показники вмісту СР та СОР у використаних зразках інокуляту

№ серії експериментальних досліджень	СР, % до свіжої маси	Зольність, % до СР	СОР, % СР
<i>Серія 1</i>	2,14	27,93	72,07
<i>Серія 2</i>	2,83	25,15	74,85
<i>Серія 3</i>	2,88	23,79	76,21

Зразки гною свиней відібрано з очисних споруд свинокомплексу в с. Калита, Київської області (сільськогосподарське ВАТ “Агрокомбінат “Калита”). Місце відбору проб – зовнішні накопичувальні резервуари осаду гнойових стоків з первинних відстійників. Загальний об’єм відібраних зразків гною для кожного з етапів експериментальних досліджень склав 40 л. Умови повного змішування проб перед відбором (перемішування в резервуарі забезпечувалось штатним зануреним міксером при його роботі протягом 10-15 хв) та перед визначенням показників (забезпечувалось перемішуванням усієї відібраної проби гною в ємності вручну) дотримано. В таблиці 2.3 наведено показники вмісту СР та СОР у використаних зразках гною свиней.

Таблиця 2.3

Показники вмісту СР та СОР у використаних зразках гною свиней

№ серії експериментальних досліджень	СР, % до свіжої маси	Зольність, % до СР	СОР, % СР
<i>Серія 1</i>	5,67	15,90	84,10
<i>Серія 2</i>	7,88	10,79	89,21
<i>Серія 3</i>	8,95	10,53	89,47

Зразки вітчизняних гібридів кукурудзи вирощено на дослідному полі Білоцерківського Національного аграрного університету (БНАУ) в Київській області і зібрано в період з 10 по 20 серпня. Зразки стебел кукурудзи для

дослідження надано Грабовським М.Б.¹. В першій та другій серіях експериментальних досліджень використано гібрид кукурудзи Е3-60, в серії 3 – гібриди Е0, Е80-Ф, D50, D50-Ф, С50, С50-Ф, В50, В50-Ф. Агро-технічні та фізико-хімічні характеристики використаних зразків кукурудзи наведено в таблиці 2.4 та таблиці 2.5, відповідно.

Таблиця 2.4

Агро-технічні характеристики гібридів кукурудзи

Гібрид кукурудзи	Група стиглості кукурудзи	Фаза стиглості	Код зразку	Добрива	Урожайність, т/га
Венілія	ФАО 220	Воскова	Е0	Без добрив	53,1
			Е80-Ф	N ₈₀ P ₆₀ K ₆₀	61,7
Бистриця 400 МВ	ФАО 400	Молочна	D50	Без добрив	51,9
			D50-Ф	N ₁₀₀ P ₈₀ K ₈₀	63,4
Моніка 350 МВ	ФАО 350	Молочно-воскова	С50	Без добрив	61,3
			С50-Ф	N ₁₀₀ P ₈₀ K ₈₀	68,5
Любава 270 МВ	ФАО 270	Воскова	В50	Без добрив	49,7
			В50-Ф	N ₁₀₀ P ₈₀ K ₈₀	57,8

Примітка. В таблиці, нижні числові індекси в позначеннях добрив відповідають нормі внесення відповідного хімічного елемента в кг діючої речовини на 1 га удобрюваної землі

Таблиця 2.5

Фізико-хімічні характеристики гібридів кукурудзи

Гібрид кукурудзи	СР, %	Зола, %	СОР, % від СР	N, %	P, %	K, %	C, %
1	2	3	4	5	6	7	8
Е0	28,6	4,5	95,5	1,06	0,36	0,81	39,10
Е80-Ф	29,6	5,6	94,4	1,60	0,53	1,56	40,18
D50	32,4	4,3	95,7	1,12	0,33	0,65	39,37
D50-Ф	27,3	4,5	95,5	0,90	0,35	0,72	38,82
С50	30,5	4,7	95,3	1,18	0,36	0,75	38,55

¹ Микола Борисович Грабовський, канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри технологій у рослинництві та захисту рослин Білоцерківського Національного аграрного університету, м. Біла Церква, Київської обл.

Продовження табл. 2.5

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
C50-F	28,8	4,5	95,5	1,16	0,4	1,01	37,74
B50	33,7	4,4	95,6	1,02	0,38	0,61	39,64
B50-F	28,3	4,7	95,3	1,33	0,44	1,06	38,82
E3-60	21,9	7,9	92,1	1,28	0,34	0,66	38,33

Для подрібнення стебел кукурудзи було використано подрібнювач типу AL-KO New TEC 2400 R. Проаналізовано фракційний склад подрібненої кукурудзи, в якому було виділено 11 основних типів фракцій з лінійними розмірами часток в діапазоні 0,2-37,9 мм та середньою вагою 2,4-15,0 мг (табл. 2.6, рис. 2.3). Загальна маса вибірки з усередної проби СК для аналізу фракційного складу становила 4,15 г.

Таблиця 2.6

Геометричні характеристики фракцій подрібнених стебел кукурудзи

№ фракції	Число врахованих часток фракції	Середній лінійний розмір частки 1	Середній лінійний розмір частки 2	Середній лінійний розмір частки 3	Середня вага часток фракції
	од.	мм	мм	мм	мг
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	19	37,9	1,1	6,1	2,4
2	6	14,2	10,0	11,0	15,0
3	2	35,0	5,8	5,0	5,0
4	9	34,4	2,1	20,6	3,1
5	12	12,9	7,5	12,5	12,5
6	19	18,1	3,2	2,5	8,4
7	12	10,2	5,1	2,5	1,7
8	16	12,4	6,2	8,1	7,2
9	900	9,5	0,2	2,5	3,5
10	14	10,7	4,9	22,9	10,0
11	30	23,5	2,8	1,4	8,1

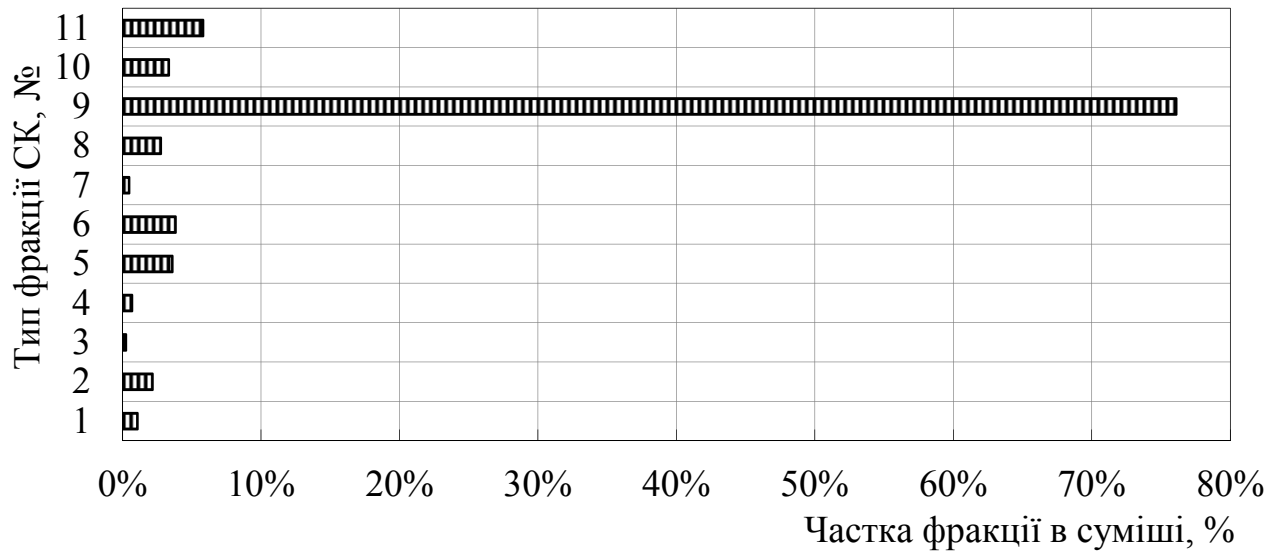


Рис. 2.3. Фракційний склад використаних зразків кукурудзи

Суміш фракцій подріднених стебел кукурудзи найбільше представлена фракцією № 9 (76,1%), з середнім лінійним розміром 4 мм та вагою частки 3,5 мг.

Загальний вид часток виділених фракцій подрібнених стебел кукурудзи показано на рисунку 2.4. На рис. 2.4 лінійний розмір сторін клітинки фону відповідає 5 мм.



Рис. 2.4. Загальний вид фракцій подрібнених стебел кукурудзи

2.5 Характеристики досліджуваних сумішей

Суміші субстратів (ГС, СК) та інокуляту утворено у відповідності до програми експериментальних досліджень (п. 2.1.2). В таблиці 2.7, таблиці 2.8 та таблиці 2.9 наведено характеристики утворених сумішей для серії 1, серії 2 та серії 3 досліджень, відповідно.

Таблиця 2.7

Характеристики досліджуваних сумішей (серія 1)

Показник	Розмірність	Код суміші					
		R_0%	R_15%	R_30%	R_50%	R_75%	R_100%
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Частка СОР СК в суміші з ГС	%	0	15	30	50	75	100
Вміст СОР в реакторі, в т.ч.:	гСОР	99,3	100,8	103,5	105,6	108,6	111,9
<i>інокулянт</i>	%	10,9	11,6	12,3	13,1	14,1	15,3
<i>гній свиней</i>	%	89,1	75,6	60,5	43,1	23,2	0,0
<i>силос кукурудзи</i>	%	0,0	12,9	27,2	43,8	62,7	84,7
Початкова концентрація СОР суміші субстратів в реакторі	гСОР/л	44,2	44,7	45,2	46,0	46,5	47,5

Таблиця 2.8

Характеристики досліджуваних сумішей (серія 2)

Показник	Розмірність	Код суміші					
		R_0.5	R_1.8	R_3.1	R_4.5	R_5.7	R_7.0
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Початкове органічне навантаження інокуляту	гСОР _с /гСОР _{ін}	0,5	1,8	3,1	4,5	5,7	7,0

Продовження табл. 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Вміст СОР в реакторі, в т.ч.:	гСОР	59,3	88,9	110,6	127,6	137,7	147,1
<i>інокулят</i>	%	65,2	36,0	24,5	18,0	15,0	12,5
<i>гній свиней</i>	%	8,4	16,1	19,1	20,5	21,3	21,9
<i>силос кукурудзи</i>	%	26,3	47,9	56,4	61,5	63,7	65,6
Початкова концентрація СОР суміші субстратів в біореакторі	гСОР·л ⁻¹	10,3	28,4	41,6	52,2	58,4	64,5

Таблиця 2.9

Характеристики досліджуваних сумішей (серія 3)

Показник	Розмірність	Код суміші							
		R_E0	R_E80-F	R_D50	R_D50-F	R_C50	R_C50-F	R_B50	R_B50-F
Код гібриду кукурудзи	-	E0	E80-F	D50	D50-F	C50	C50-F	B50	B50-F
Вміст СОР в реакторі, в т.ч.:	гСОР	109,7	109,9	111,4	110,3	106,1	104,9	115,2	106,7
<i>інокулят</i>	%	29,9	29,2	29,4	29,8	29,6	30,9	29,2	30,6
<i>гній свиней</i>	%	17,6	17,6	17,7	17,5	17,6	17,4	17,7	17,3
<i>силос кукурудзи</i>	%	52,5	53,1	52,9	52,7	52,8	51,8	53,1	52,1
Початкова концентрація СОР суміші субстратів в біореакторі	гСОР·л ⁻¹	38,5	39,0	39,4	38,8	37,4	36,3	42,0	37,2

2.6 Результати експериментальних досліджень.

2.6.1 Результати дослідження періодичного процесу метанового бродіння гнойових відходів свиней з додаванням різної частки силосу кукурудзи (серія 1).

2.6.1.1 Загальна характеристика експерименту

Загальна тривалість періоду спостережень за ходом процесу склала 82,4 доби. Всього виконано 53 заміри показів об'єму накопиченого біогазу в евдіометрах для всіх реакторів, а також відповідних показників температури та тиску. Швидкість виходу біогазу та CH_4 оцінено для 53 проміжків часу. Найменший проміжок часу між двома замірами даних склав 4,5 год, найбільший – 188,0 год. Середній проміжок часу між фіксаціями показів для періоду перших 30-ти діб спостережень склав 18,7 год.

Зведена відносна похибка при усередненні об'єму біогазу по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{V,1-2,j}$, склала: для дослідної суміші R_0% - 6,1%, R_15% - 10,1%, R_30% - 5,0%, R_50% - 9,7%, R_75% - 12,0%, R_100% - 6,4%.

Зведена відносна похибка при усередненні концентрації в біогазі CH_4 по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{\text{CH}_4,j}$, склала: для дослідної суміші R_0% - 3,9%, R_15% - 3,9%, R_30% - 5,2%, R_50% - 4,0%, R_75% - 6,2%, R_100% - 3,9%.

2.6.1.2 Показники виходу біогазу та метану

Накопичений вихід біогазу з реактора з інокулятом за період спостережень склав 1,9 л_н/кг (120 л_н/кгСОР) при середній концентрації CH_4 60,3%.

Динаміка виходу біогазу з усіх дослідних сумішей характеризувалась наявністю короткої лаг-фази з подальшим інтенсивним ростом виходу біогазу та збільшенням концентрації CH_4 , що вказує на правильний вибір

співвідношення органічної речовини субстратів та інокуляту та обґрунтованість подальшого аналізу кінетичних параметрів.

Зміну накопиченого питомого виходу біогазу на одиницю свіжої маси та на одиницю маси СОР субстратів у часі показано на рисунку 2.5 та рисунку 2.6, відповідно.

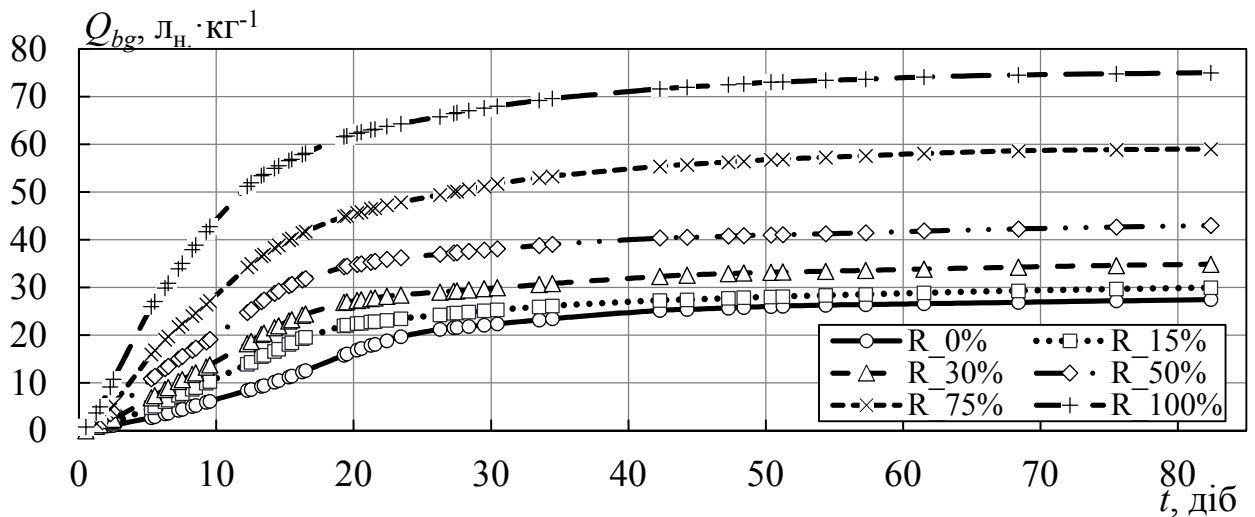


Рис. 2.5. Накопичений вихід біогазу на одиницю маси субстратів

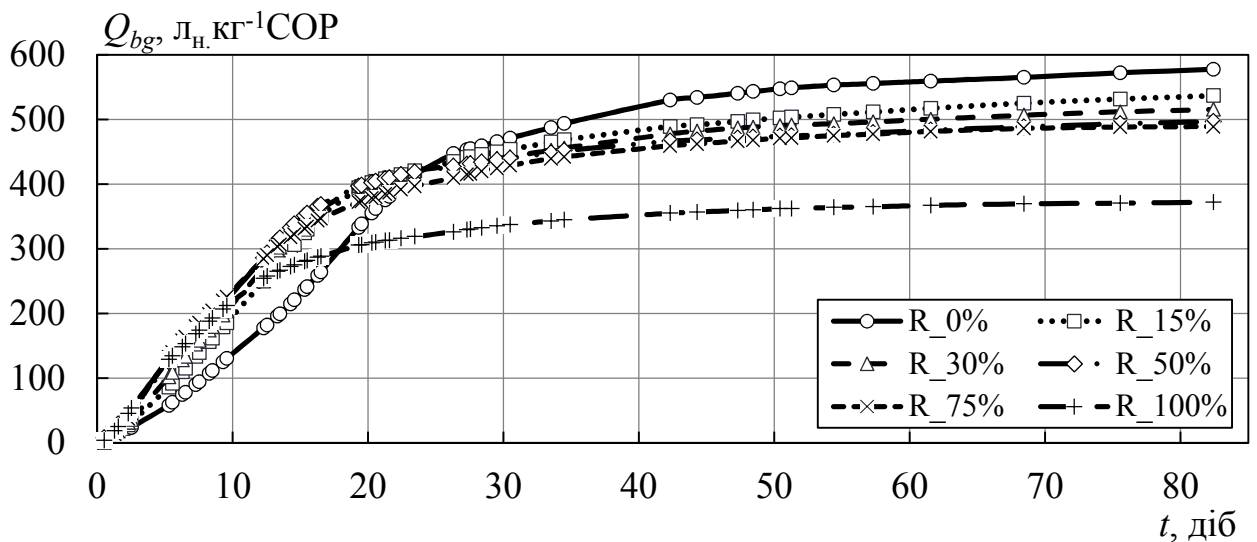


Рис. 2.6. Накопичений вихід біогазу на одиницю маси СОР субстратів

Як видно, тривалість фази інтенсивного приросту виходу біогазу зменшувалась від 20-25 діб при моно-зброджуванні ГС до 10-12 діб при моно-зброджуванні СК, що вказує на позитивний ефект від додавання СК до ГС.

Показники питомого виходу біогазу з одиниці внесеної свіжої маси та маси СОР субстратів наведено в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10

Показники питомого виходу біогазу

Накопичений вихід біогазу:	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R_0%	R_15%	R_30%	R_50%	R_75%	R_100%
з одиниці внесеної маси субстратів	л _н ·кг ⁻¹	27,5	30,0	34,9	43,0	59,0	75,0
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+9,0	+26,9	+56,3	+114,7	+172,9
з одиниці внесеної СОР субстратів	л _н ·кг ⁻¹ СОР	577,8	536,7	515,5	496,7	489,1	371,9
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-7,1	-10,8	-14,0	-15,3	-35,6

*-відносно показників для дослідної суміші R_0%

Питомий вихід біогазу з ГС склав 27,5 л_н/кг та 577,8 л_н/кгСОР, з СК - 75,0 л_н/кг та 371,9 л_н/кгСОР відповідно. Зі збільшенням частки СОР СК в суміші з ГС спостерігалось нелінійне зростання питомого виходу біогазу на одиницю внесеної маси субстратів до 2,73 разів (у порівнянні з моно-зброджуванням ГС), як показано на рисунку 2.7.

Разом з цим, пропорційно зменшувався вихід біогазу на одиницю маси СОР до -35,6% (у порівнянні з моно-зброджуванням ГС). Дана обставина може вказувати на підвищений рівень біодоступності органічної речовини ГС внаслідок її попереднього ферментативного перетворення в системі травлення свиней.

На рисунку 2.8 представлено результати оцінки кумулятивної питомої швидкості виходу біогазу з реакторів при зброджуванні 6-ти різних дослідних сумішей.

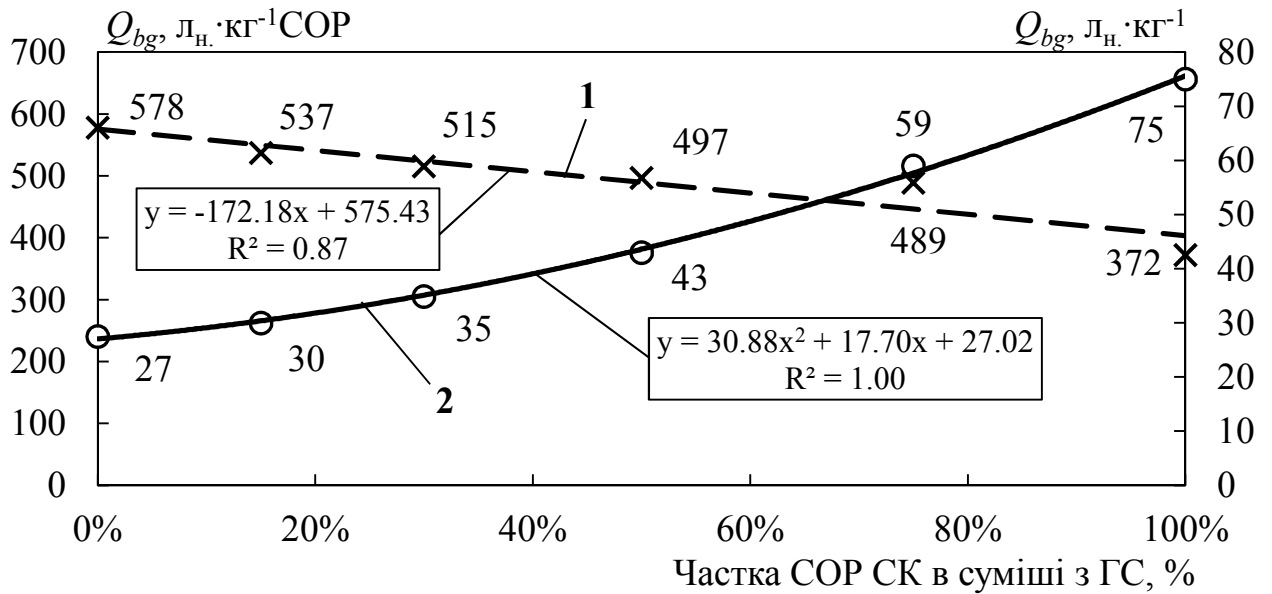


Рис. 2.7. Показники питомого виходу біогазу в залежності від частки COP СК в суміші з ГС: 1 – на одиницю маси COP; 2 – на одиницю свіжої маси

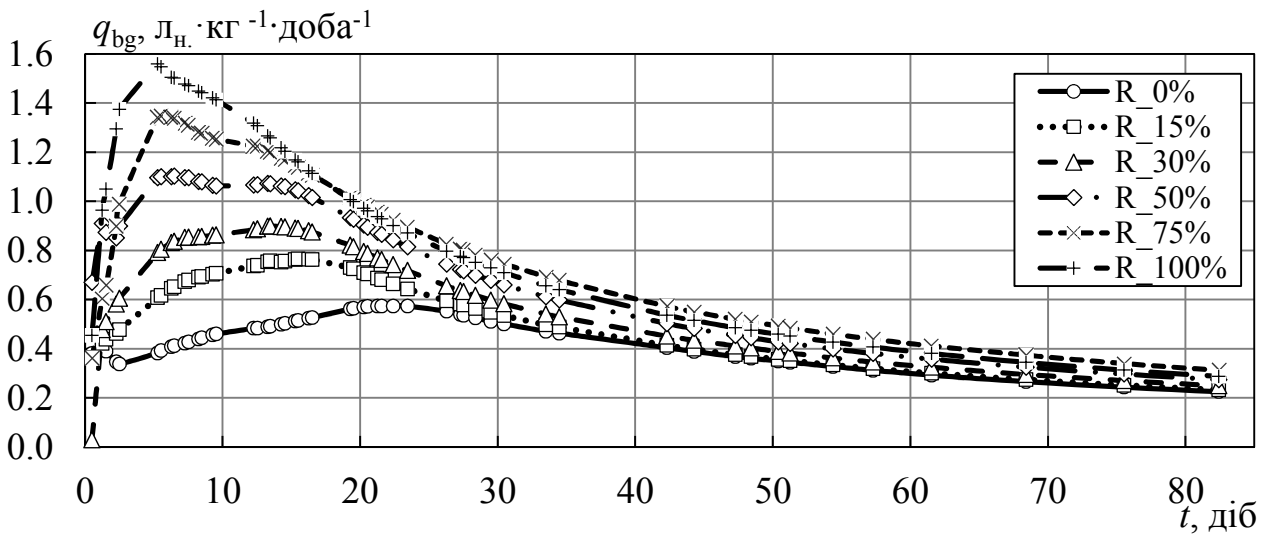


Рис. 2.8. Зміна кумулятивної швидкості виходу біогазу в часі

Помітним є поступове збільшення такої швидкості при збільшенні частки COP СК в суміші. Так, найбільше значення максимальної поточної швидкості виходу біогазу з реактора 2,0 л_н/кг/добу зафіксовано при моно-зброджуванні СК, найменше – при моно-зброджуванні ГС – 0,8 л_н/кг/добу.

Відповідно, кумулятивна швидкість виходу біогазу склала 1,558 та 0,574 л_н/кг/добу. Максимальне значення кумулятивної швидкості виходу біогазу при моно-зброджуванні СК, а також при зброджуванні сумішей з часткою COP СК

50 та 75%, встановлено на 5 добу спостережень. Аналогічний показник для сумішей з часткою СОР СК 15 та 30% встановлено на 15 добу спостережень, а при моно-зброджуванні ГС – на 24 добу. Це вказує на позитивну роль додавання СК до ГС, що проявляється в оптимізації компонентного складу суміші та відповідній кінетиці росту метаногенних бактерій.

Оцінені максимальні значення поточної та кумулятивної питомої швидкості виходу біогазу наведено в таблиці 2.11.

Таблиця 2.11

Показники швидкості виходу біогазу

Максимальна швидкість виходу біогазу:	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R _{0%}	R _{15%}	R _{30%}	R _{50%}	R _{75%}	R _{100%}
поточна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	0,808	1,007	1,101	1,370	1,883	1,997
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+24,6	+36,2	+69,5	+133,0	+147,1
кумулятивна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	0,574	0,765	0,900	1,103	1,346	1,558
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+33,2	+56,7	+92,1	+134,4	+171,4

*-відносно показників для дослідної суміші R_{0%}

Середня концентрація CH₄ в біогазі, виділеному за увесь період спостережень, складала: для дослідної суміші R_{0%} - 69,9%, R_{15%} - 71,8%, R_{30%} - 70,4%, R_{50%} - 67,4%, R_{75%} - 67,4%, R_{100%} - 65,9%. Помітно, що зі збільшенням частки СОР СК до 30% концентрація CH₄ зростає, що вказує покращення умов метаболізму метаногенів. При подальшому збільшенні частки СОР СК відбувається помітне зниження концентрації CH₄ в біогазі, що пояснюється різним компонентним складом органічної речовини СК та ГС та не суперечить літературним даним. Зміну концентрації CH₄ та CO₂ в біогазі у ході експериментальних досліджень, накопиченому в евдіометрах, наведено в Додатку 1.

На рисунку 2.9 та рисунку 2.10 показано зміну накопиченого виходу CH_4 в часі, відповідно на одиницю свіжої маси та одиницю маси СОР субстратів.

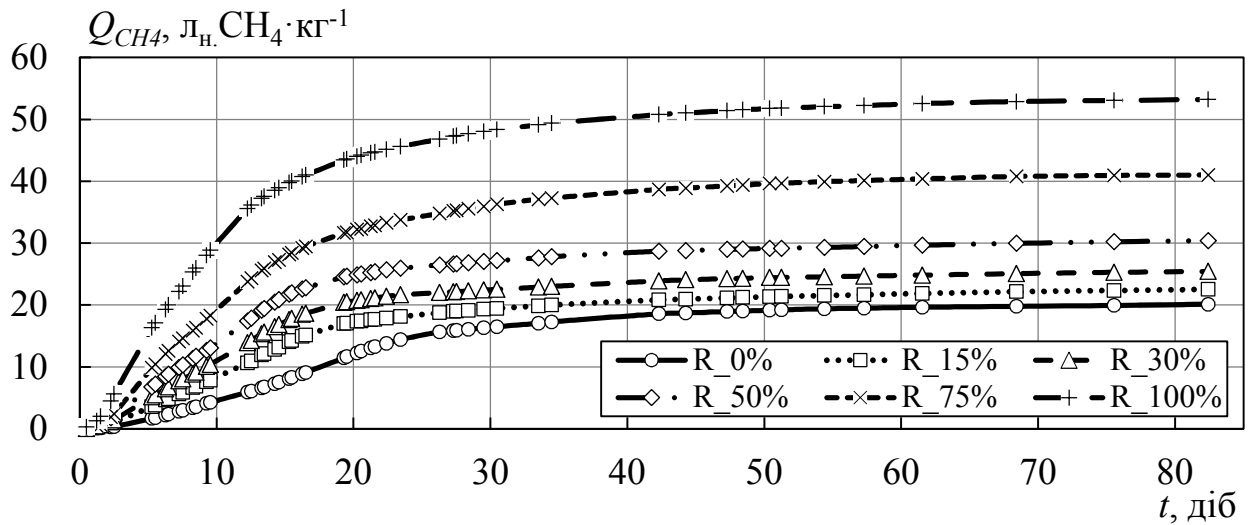


Рис. 2.9. Накопичений вихід CH_4 на одиницю маси субстратів

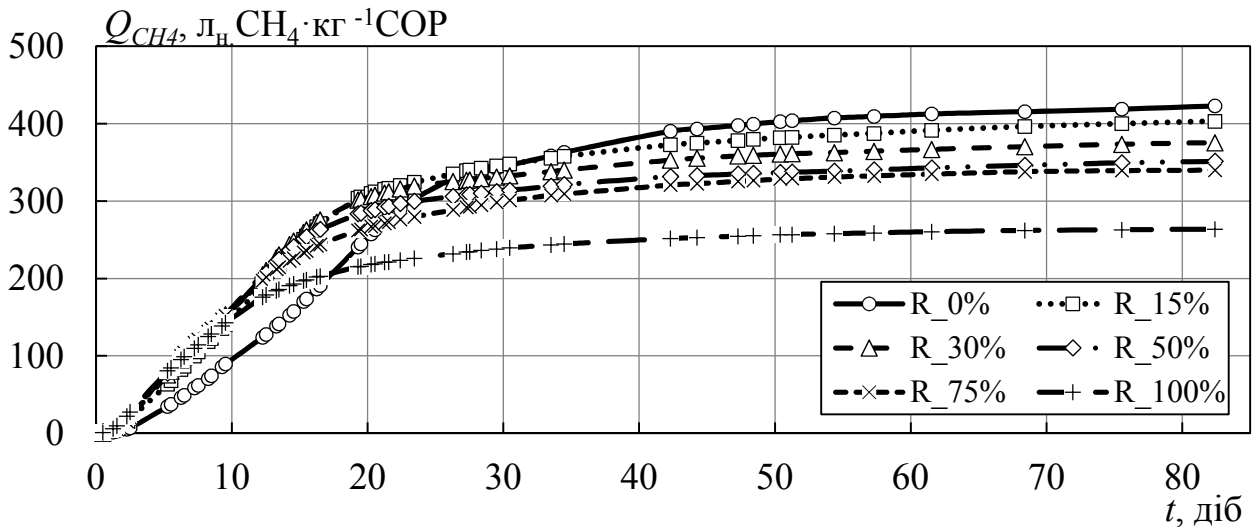


Рис. 2.10. Накопичений вихід CH_4 на одиницю маси СОР субстратів

Як і для біогазу, зі збільшенням частки СОР СК в суміші збільшується вихід CH_4 з одиниці свіжої маси та зменшується вихід CH_4 з одиниці маси СОР. Вихід CH_4 при моно-зброджуванні ГС склав $19,7 \text{ лн. CH}_4/\text{кг}$ та $413,9 \text{ лн. CH}_4/\text{кгСОР}$. Відповідні показники при моно-зброджуванні СК - $51,4 \text{ лн. CH}_4/\text{кг}$ та $254,6 \text{ лн. CH}_4/\text{кгСОР}$. Показники виходу CH_4 представлено в таблиці 2.12 та на рисунку 2.11.

Показники питомого виходу CH_4

Накопичений вихід CH_4 :	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		$R_{0\%}$	$R_{15\%}$	$R_{30\%}$	$R_{50\%}$	$R_{75\%}$	$R_{100\%}$
з одиниці внесеної маси субстратів	$\text{л}_н \cdot \text{кг}^{-1}$	19,7	22,0	24,8	29,6	39,9	51,4
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+11,8	+26,0	+50,4	+102,7	+160,9
з одиниці внесеної COP субстратів	$\text{л}_н \cdot \text{кг}^{-1} \text{COP}$	413,9	394,3	366,6	342,4	330,8	254,6
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-4,7	-11,4	-17,3	-20,1	-38,5

*-відносно показників для дослідної суміші $R_{0\%}$

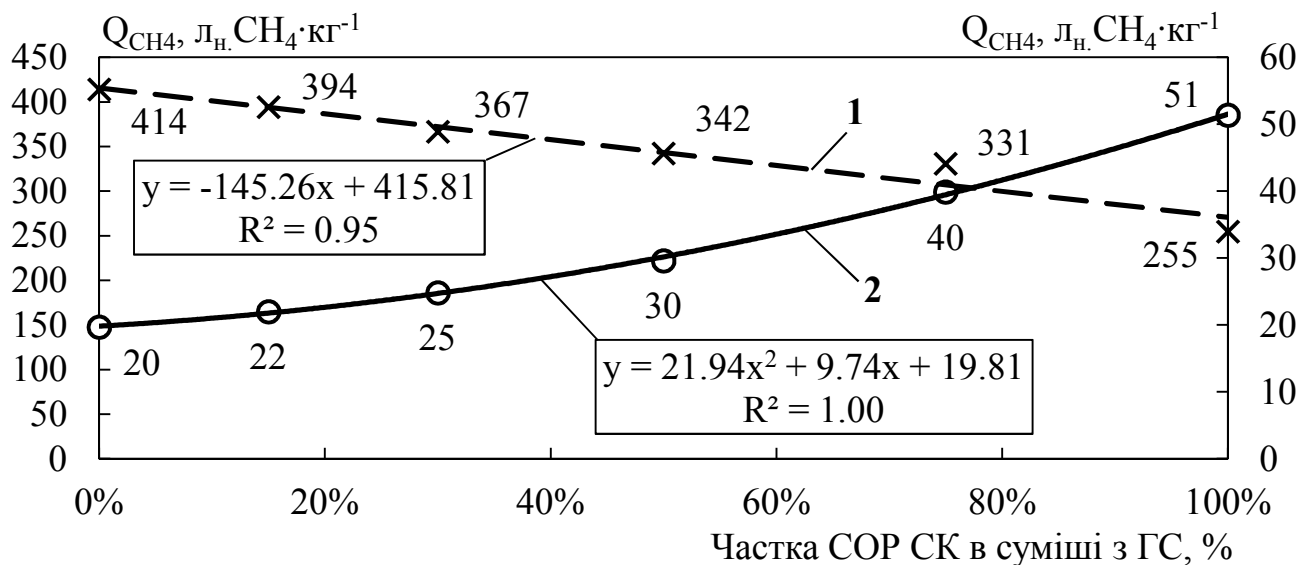


Рис. 2.11. Показники питомого виходу CH_4 в залежності від частки COP СК в суміші з ГС: 1 – на одиницю маси COP; 2 – на одиницю свіжої маси

Показники швидкості виходу CH_4 , як і для біогазу, зростають зі збільшенням частки COP СК. Найбільше значення поточної швидкості 1,351 $\text{л}_н \cdot \text{CH}_4 / \text{кг} / \text{добу}$ та кумулятивної швидкості 0,937 $\text{л}_н \cdot \text{CH}_4 / \text{кг} / \text{добу}$ виявлено при моно-зброджуванні СК, найменше – при моно-зброджуванні ГС, відповідно 0,608 та 0,406 $\text{л}_н \cdot \text{CH}_4 / \text{кг} / \text{добу}$ (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Показники швидкості виходу CH_4

Максимальна швидкість виходу CH_4 :	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		$R_{0\%}$	$R_{15\%}$	$R_{30\%}$	$R_{50\%}$	$R_{75\%}$	$R_{100\%}$
поточна	$\text{л}_н \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$	0,608	0,803	0,837	0,941	1,140	1,351
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+32,1	+37,8	+54,7	+87,6	+122,2
кумулятивна	$\text{л}_н \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$	0,406	0,570	0,661	0,734	0,821	0,937
<i>відн. приріст*</i>	%	-	+40,6	+63,1	+81,1	+102,5	+131,1

*-відносно показників для дослідної суміші $R_{0\%}$

Максимальна поточна швидкість виходу CH_4 зі збільшенням частки СОР СК збільшується лінійно, а кумулятивна – у вигляді поліному 2-го ступеню, та може бути представлено у виді відповідних рівнянь, як показано на рисунку 2.12.

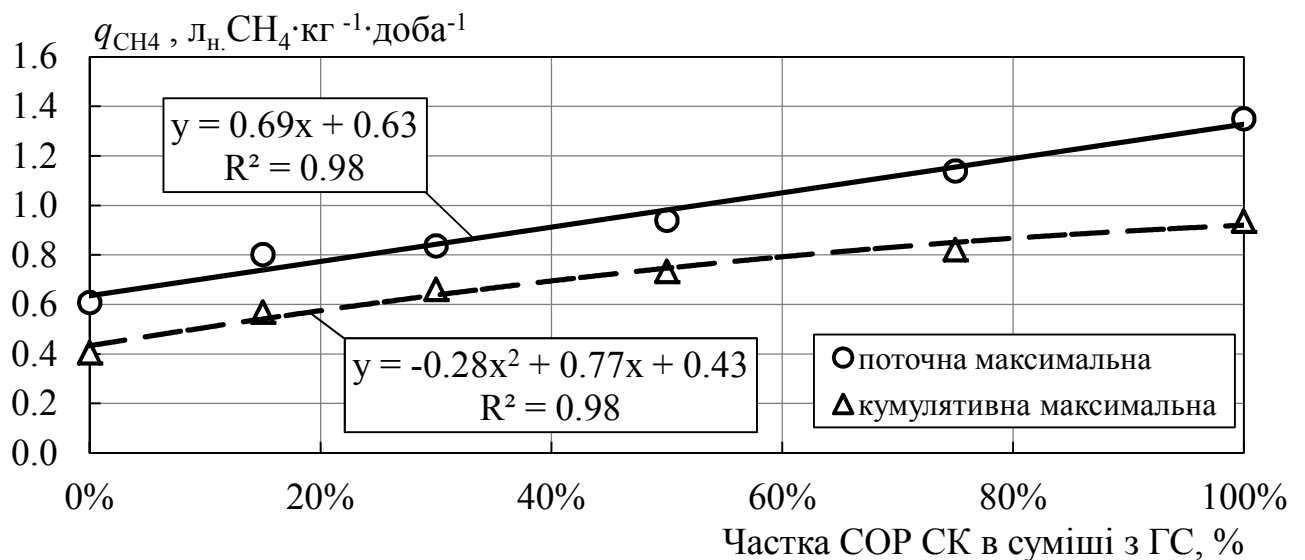


Рис. 2.12. Зміна максимальної швидкості виходу CH_4 в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС

Закономірність зміни кумулятивної швидкості виходу CH_4 в часі для різних дослідних сумішей відповідає такій для біогазу (рис. 2.13).

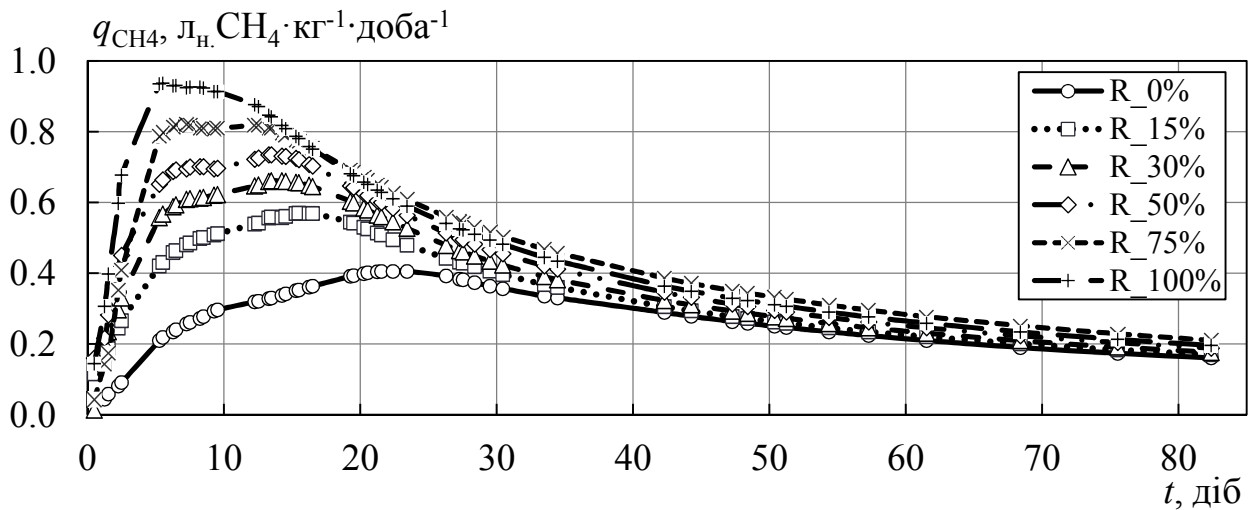


Рис. 2.13. Зміна кумулятивної швидкості виходу CH_4 в часі

Аналогічно, зі збільшенням частки СОР СК помітно зменшується період до досягнення найвищого значення швидкості виходу CH_4 . При цьому, у випадку моно-зброджування ГС такий період склав 20,6 діб, при додаванні 15 та 30% СОР СК – 13,3, при додаванні 50 та 75% – 5,3-5,5 діб, і при моно-зброджуванні СК найбільша швидкість спостерігалась вже на 3 добу спостережень. Це знову ж таки вказує на позитивну роль додавання СК і, як наслідок, оптимізації компонентного складу та підвищення метаболічної активності метаногенів.

Як видно з рисунка 2.14, частка виходу CH_4 на рівні 90% до усього накопиченого за період спостережень об'єму CH_4 для дослідної суміші з ГС досягається за 40 діб, для суміші R_15% – за 38 діб, для суміші R_30% – за 34 доби, для суміші R_50% та суміші R_75% – за 33 доби, для суміші R_100% – за 30 діб.

Таким чином, зброджування усіх типів дослідних сумішей субстратів більше 40-45 діб є недоцільним, оскільки залишковий потенціал виходу CH_4 перевищує 5-6%, а збільшення частки виходу на кожен додатковий 1% потребує додатково 5-6 діб зброджування.

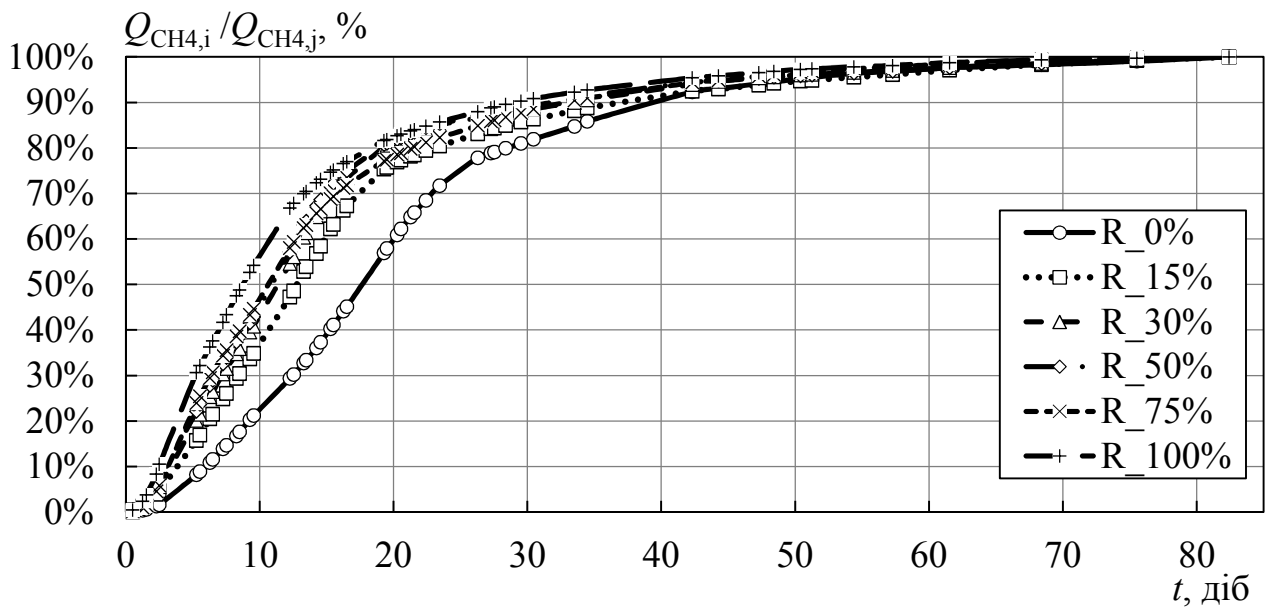


Рис. 2.14. Частка виходу CH_4 в часі

2.6.1.3 Кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу

За результатами експериментальних досліджень (*серія I*), на основі аналізу швидкості розпаду ацетату в часі, виявлено емпіричні залежності, що описують розпад органічної речовини субстратів в періодичному процесі, а також константи максимальної питомої швидкості розпаду k_{max} та константи напівнасичення K_S , що будуть використані для числового дослідження показників виходу біогазу при роботі біореактора типу CSTR.

На рисунку 2.15 представлено результат графічної інтерпретації залежності $k = F(t) = -\ln(\tilde{S}_i / \tilde{S}_0) / t$ для суміші ГС з інокулятом R_0%.

З рисунка 2.15 видно, що розпад ацетату має дві чітко виражені фази, в першій з яких значення k зі збільшенням тривалості процесу зростає, а після досягнення деякого моменту часу $t_{j,1}$ – зменшується. Залежність коефіцієнта k від часу t в межах першої фази процесу з достатньою імовірністю описується лінійною залежністю, а в межах другої фази – логарифмічною залежністю.

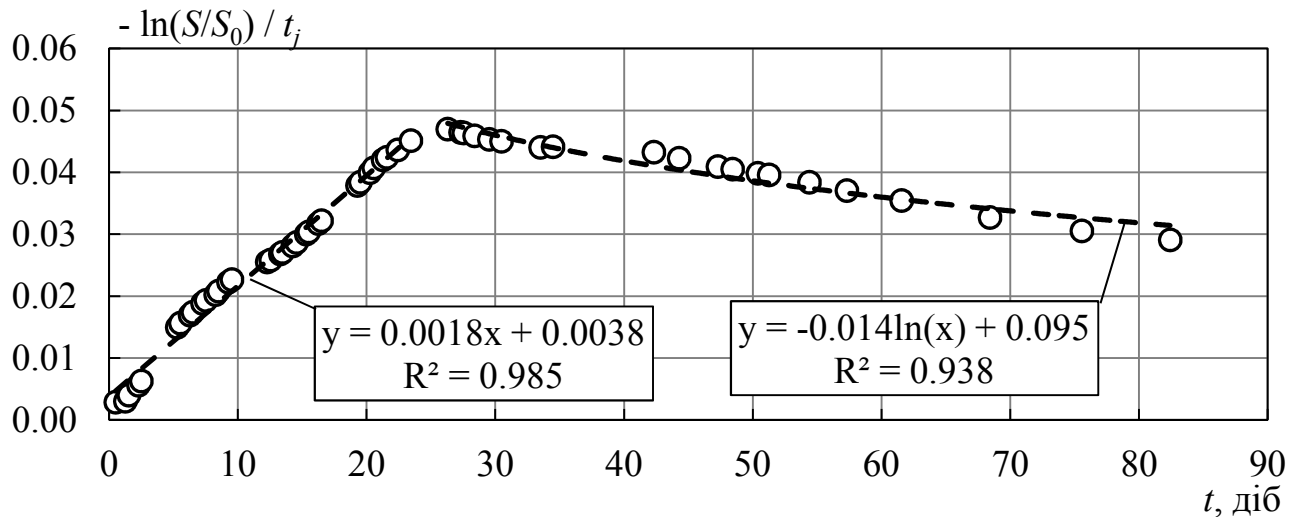


Рис. 2.15. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_0%

Таким чином, розпад органічної речовини $\tilde{S} = F(t; k)$ для першої та другої фази процесу можна представити в вигляді залежностей 2.32 та 2.33, відповідно:

$$\tilde{S}(t) = \tilde{S}_0 e^{-k_1 t} \quad 0 < t \leq t_{j,1} \quad (2.32)$$

$$\tilde{S}(t) = \tilde{S}_j e^{-k_2 t} \quad t_{j,1} < t < T \quad (2.33)$$

де k_1 – константа швидкості розпаду для першої фази процесу, 1/добу, рівна: $k_1 = F(t) = \alpha_1 t + \beta_1$; α_1, β_1 – коефіцієнти регресії для першої фази процесу; k_2 – константа швидкості розпаду для другої фази процесу, 1/добу, рівна: $k_2 = F(t) = -\alpha_2 \ln(t) + \beta_2$; α_2, β_2 – коефіцієнти регресії для другої фази процесу; \tilde{S}_j – маса біодоступної органічної речовини, розрахована за залежністю 2.32 для часу $t_{j,1}$, $\Gamma_{\text{екв. Нас}}$.

На рисунку 2.16 представлено результат графічного зіставлення оцінених значень \tilde{S}_i за результатами експерименту та відповідних значень, отриманих згідно залежностей 2.32-2.33.

Коефіцієнт детермінації R^2 для ряду даних в межах першої фази процесу складає 0,998, а в межах другої фази – 0,951. Видно, що зі збільшенням тривалості процесу в другій фазі процесу збільшується абсолютна розбіжність

експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i , причому розрахункові значення за величиною є меншими експериментальних, а отже розрахункова швидкість процесу в даній фазі процесу є переоціненою.

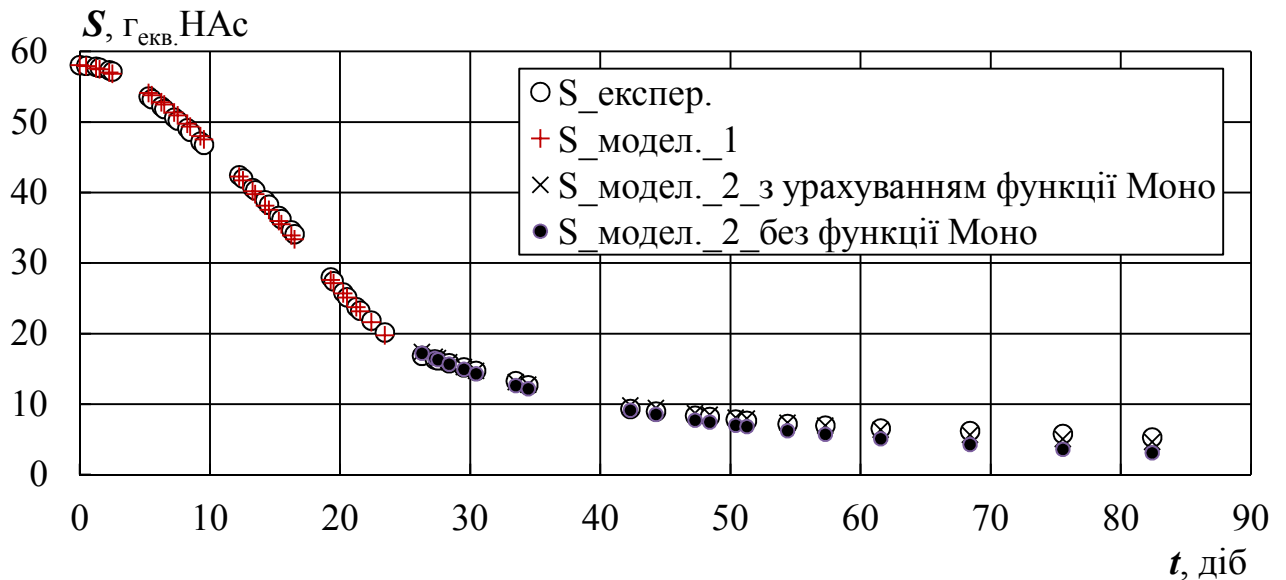


Рис. 2.16. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_0%

Для коригування швидкості розпаду органічної речовини в другій фазі процесу, коефіцієнт швидкості процесу представимо як:

$$k_{2,corr} = F(t, \tilde{S}, K) = k_2 \frac{1}{1 + K / \tilde{S}_{i-1}}, \quad (2.34)$$

де \tilde{S}_{i-1} – маса біодоступної органічної речовини, розрахована за залежністю 2.32 для часу t_{i-1} , г_екв. NAc; K – емпіричний коефіцієнт, фізичний зміст якого може бути аналогічним константі напівнасичення, г_екв. NAc; значення коефіцієнта K встановлюється шляхом регресійного аналізу при пошуку мінімального значення коефіцієнту детермінації $R^2 \rightarrow \min$.

Скоригований коефіцієнт $k_{2,corr}$ враховує залежність константи швидкості розпаду від концентрації органічної речовини у відповідності до базової моделі Моно. Зіставлення експериментальних даних та розрахованих згідно залежності 2.34 для другої фази процесу показало їх кращу збіжність, що підтверджується

вищим значенням коефіцієнту детермінації $R^2 = 0,992$. Таким чином скоригований коефіцієнт $k_{2,corr}$ дозволяє більш точно описати розпад органічної речовини для другої фази процесу. Загальний коефіцієнт детермінації, оцінений для даних у двох фазах процесу, склав 0,999, що свідчить про достатній рівень адекватності використаних емпіричних залежностей.

На рисунку 2.17 представлено графічний вид залежності $k = F(\tilde{S}) = -\ln(\tilde{S}_i / \tilde{S}_0) / t$ в межах експериментальних точок, що відповідають експоненційній фазі розпаду субстрату.

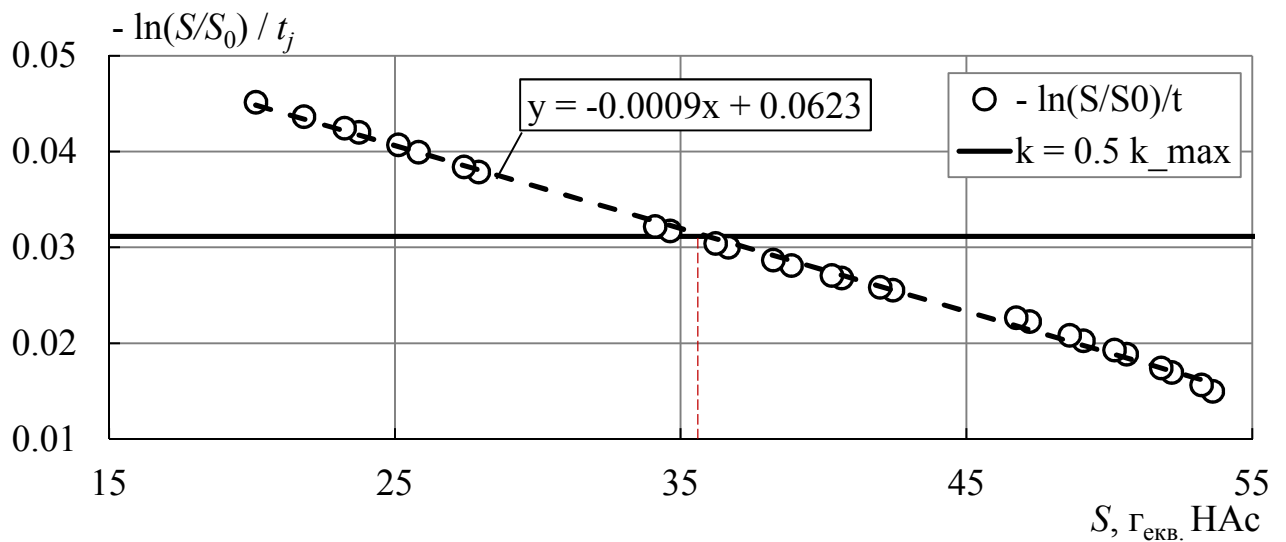


Рис. 2.17. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_0%

При $\tilde{S}_i \rightarrow 0$ значення константи швидкості реакції ацетокластичного метаногенезу $k \rightarrow k_{max}$. Визначене таким чином значення k_{max} для суміші R_0% складає 0,0623 1/добу, а значення константи напівнасичення $K_S - 36,0 \Gamma_{екв. НАс}$ або $18,0 \Gamma_{екв. НАс/л}$.

На рисунках 2.18-2.32 представлено результати оцінки кінетичних параметрів та зіставлення експериментальних та розрахункових даних для сумішей R15%, R30%, R50%, R75% та R100%.

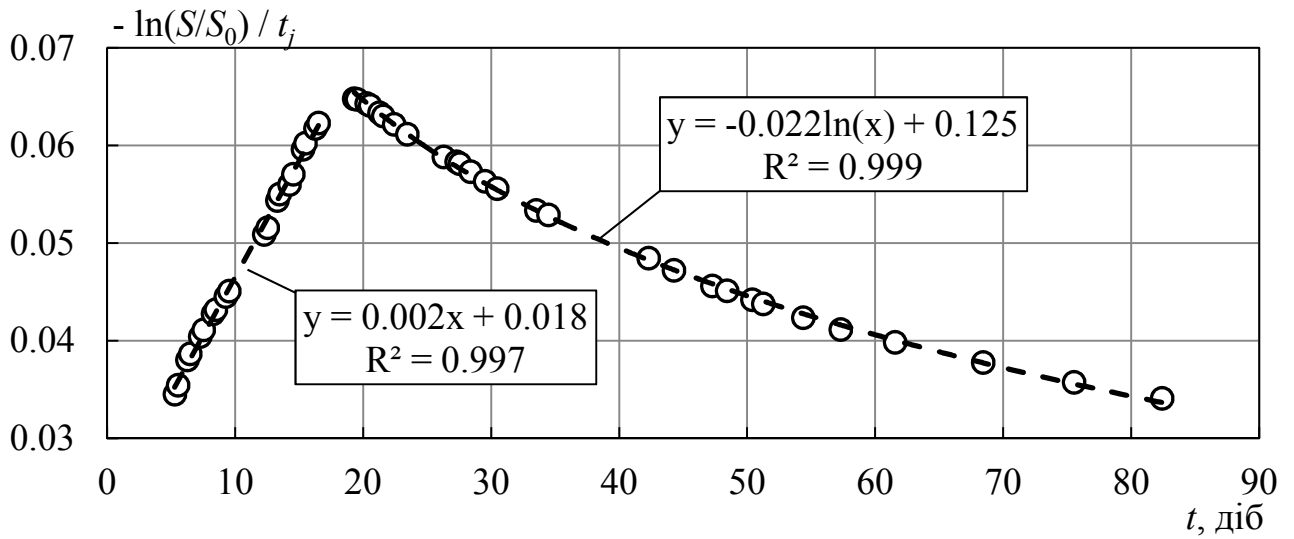


Рис. 2.18. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_15%

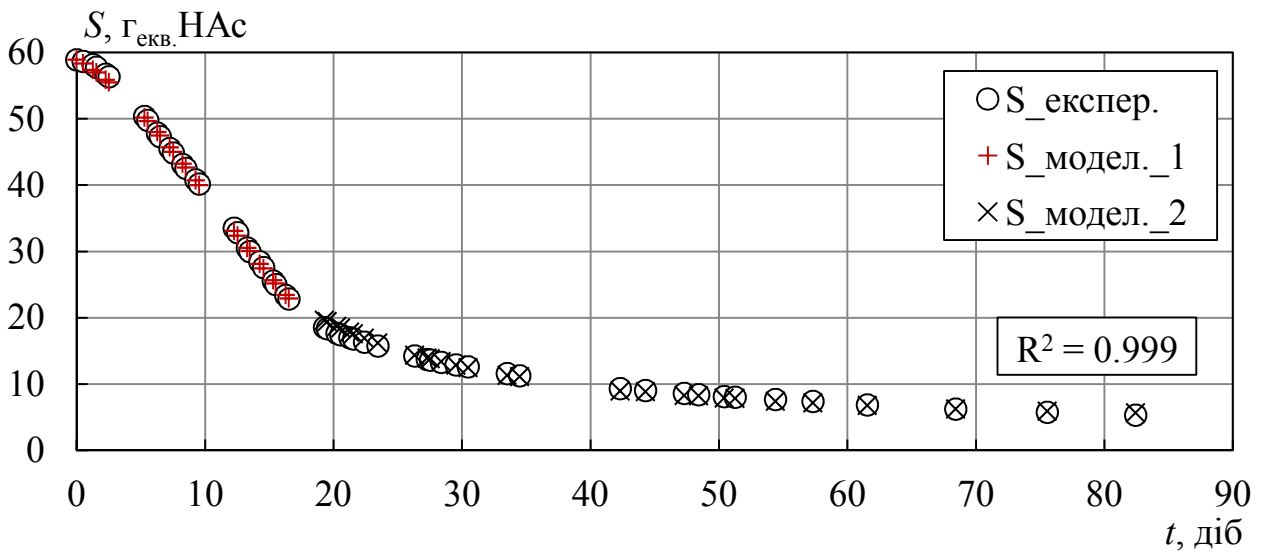


Рис. 2.19. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_15%

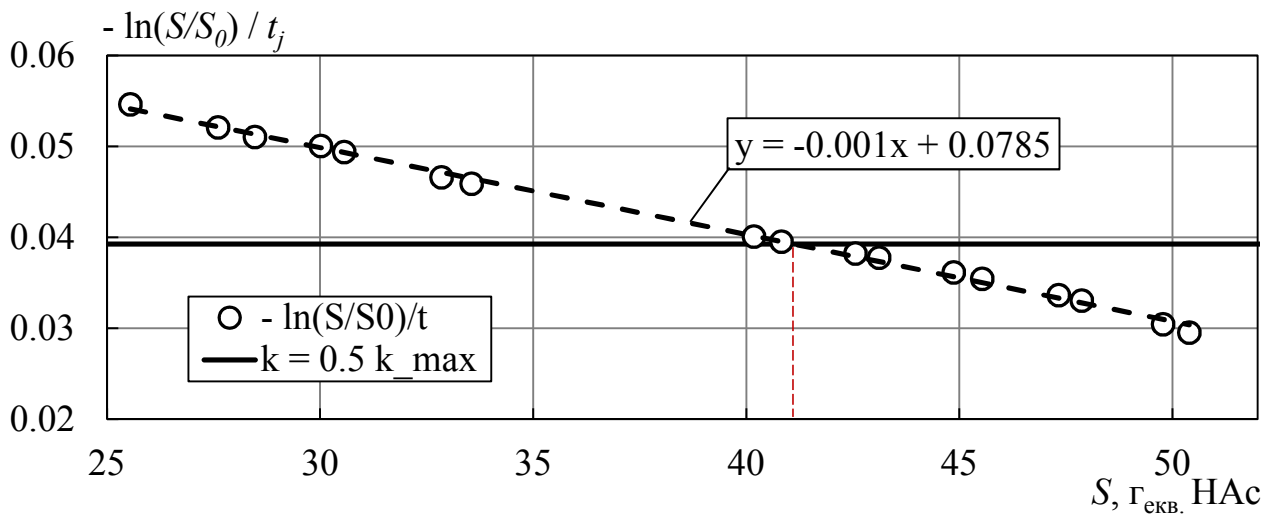


Рис. 2.20. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_15%

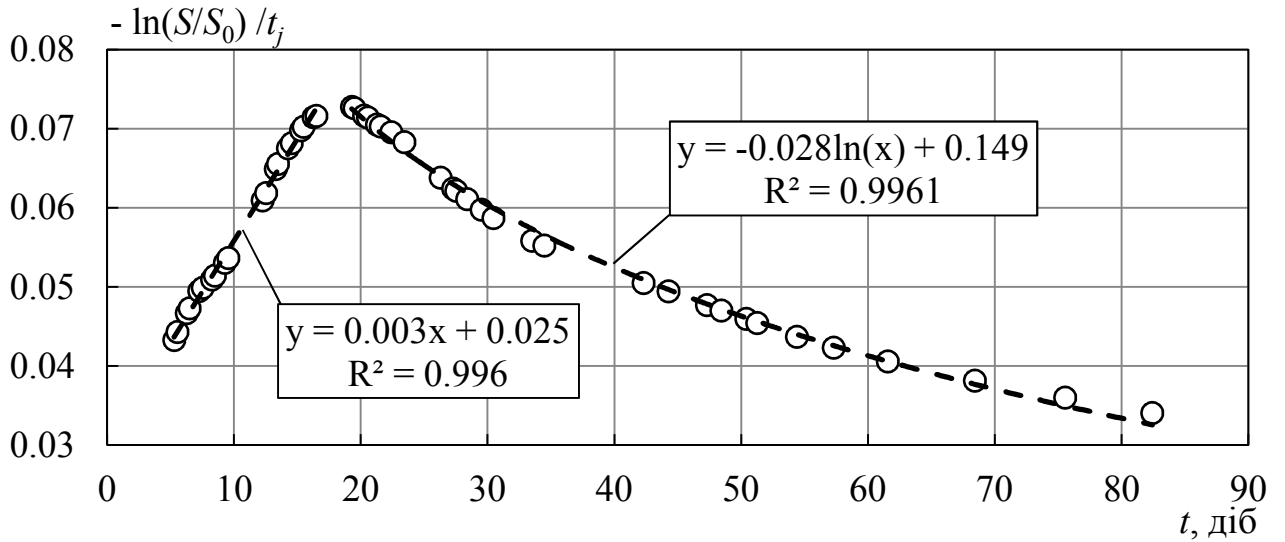


Рис. 2.21. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_30%

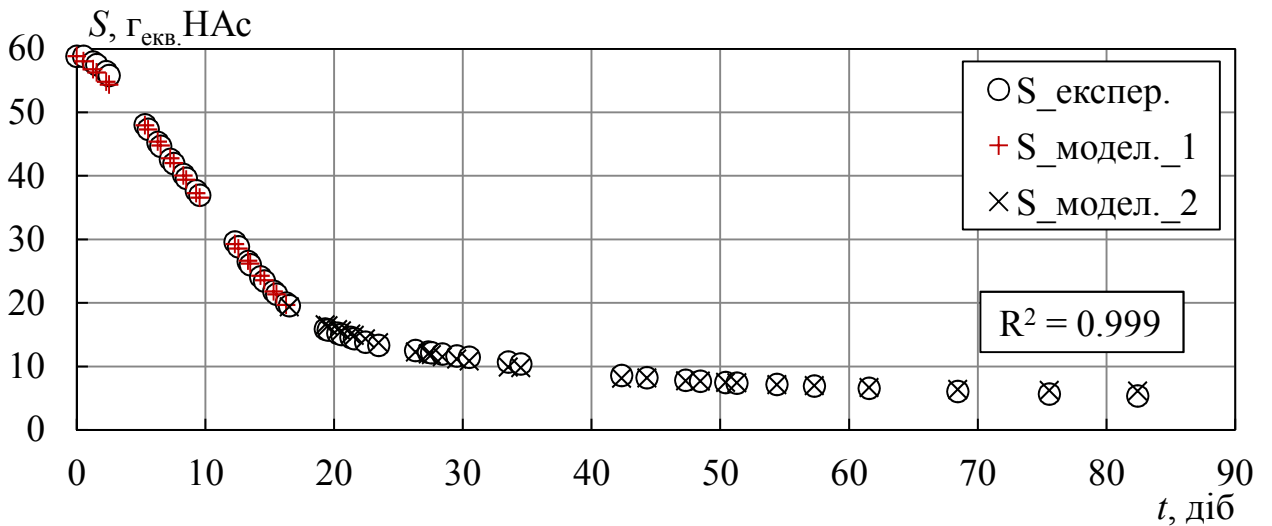


Рис. 2.22. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_30%

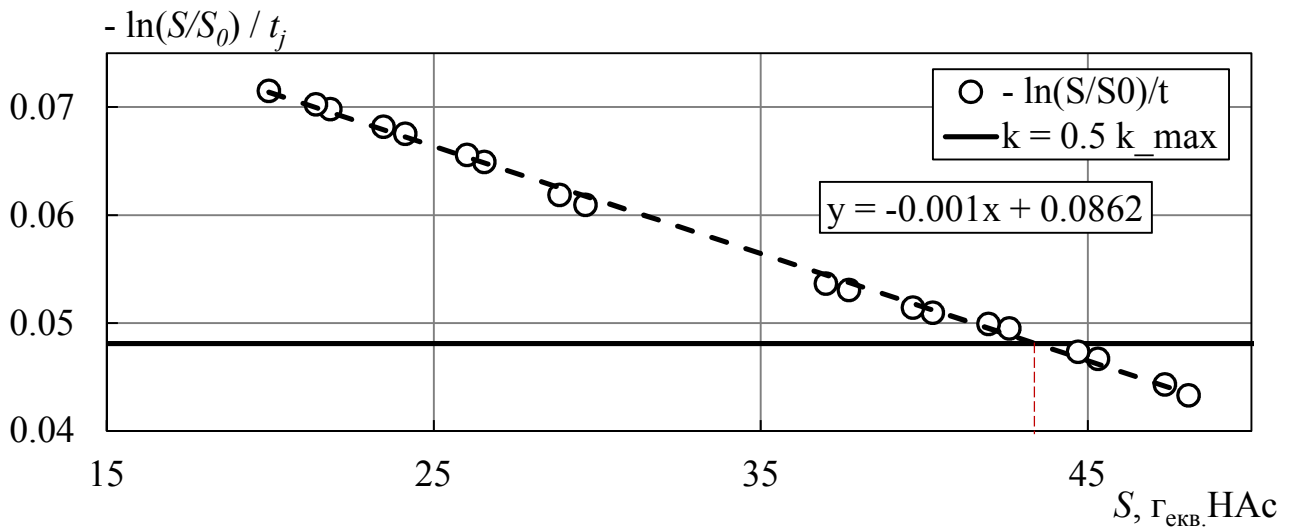


Рис. 2.23. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_30%

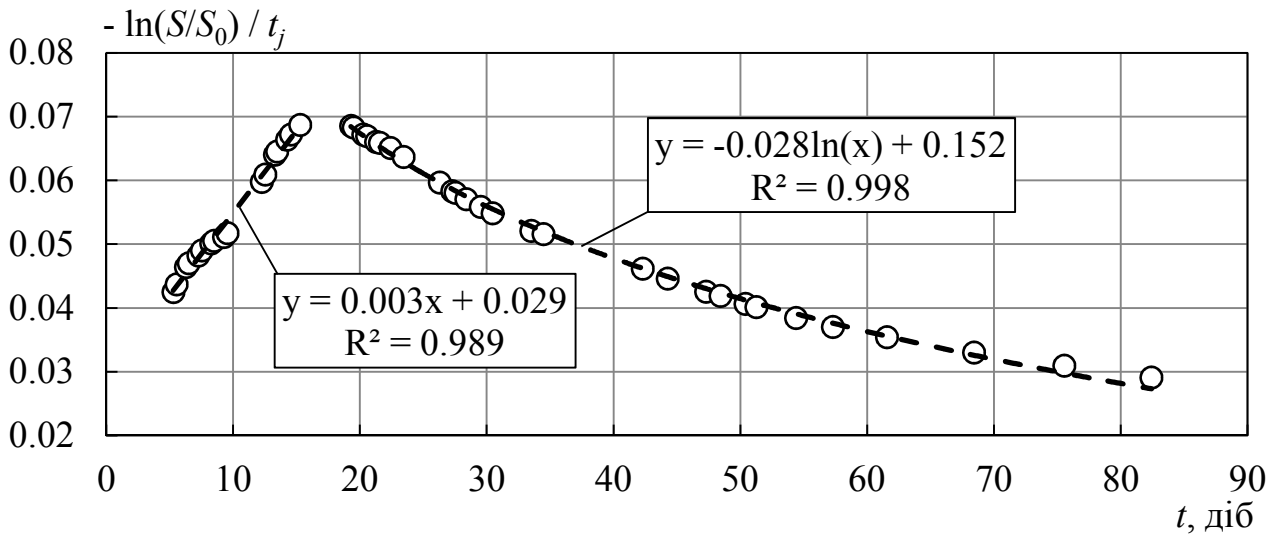


Рис. 2.24. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_50%

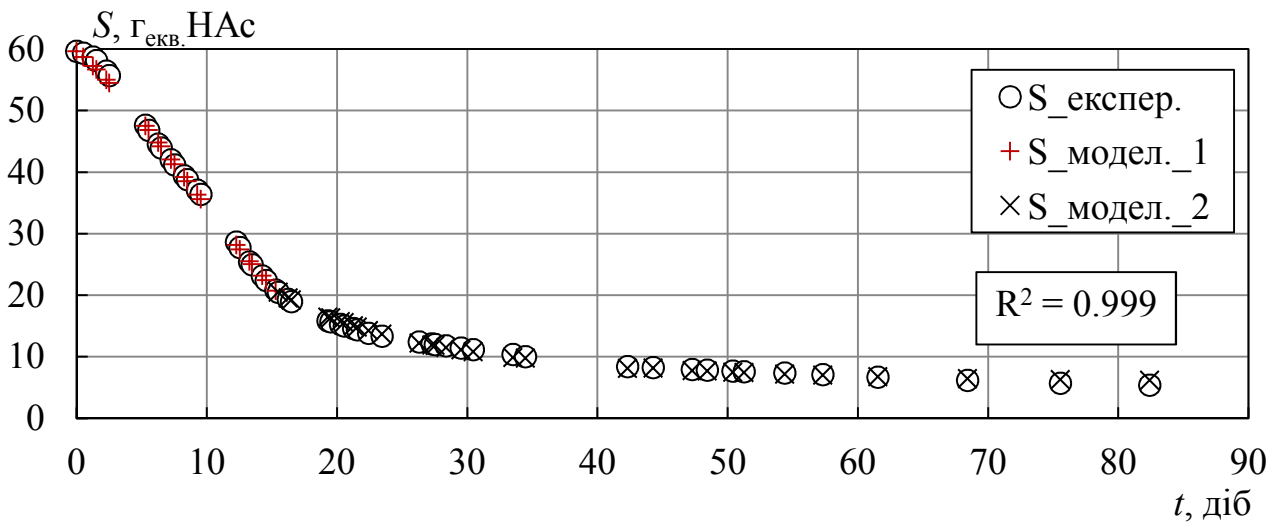


Рис. 2.25. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_50%

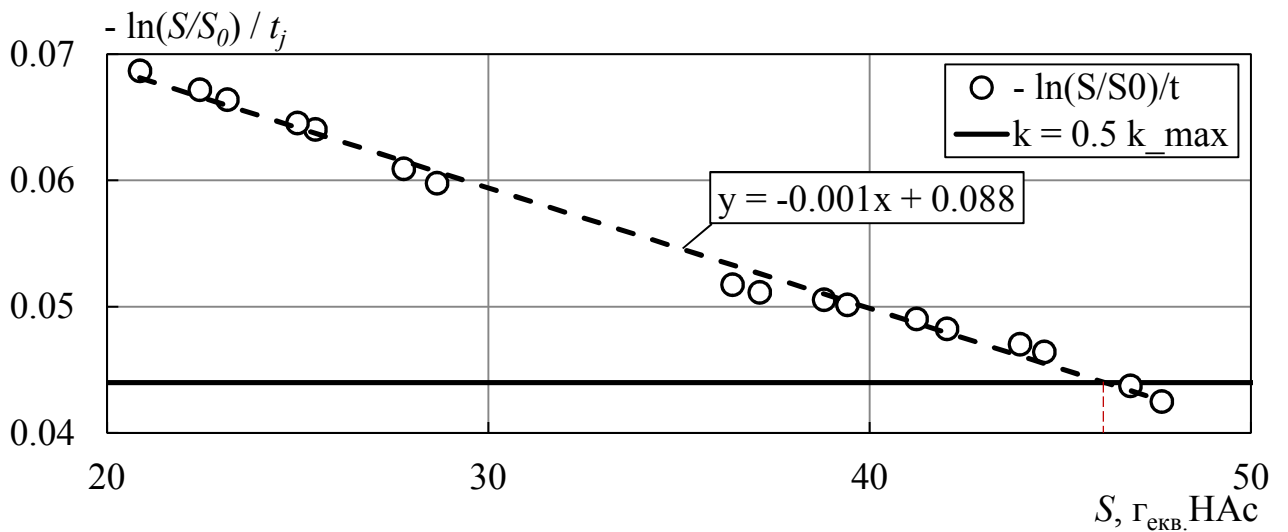


Рис. 2.26. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_50%

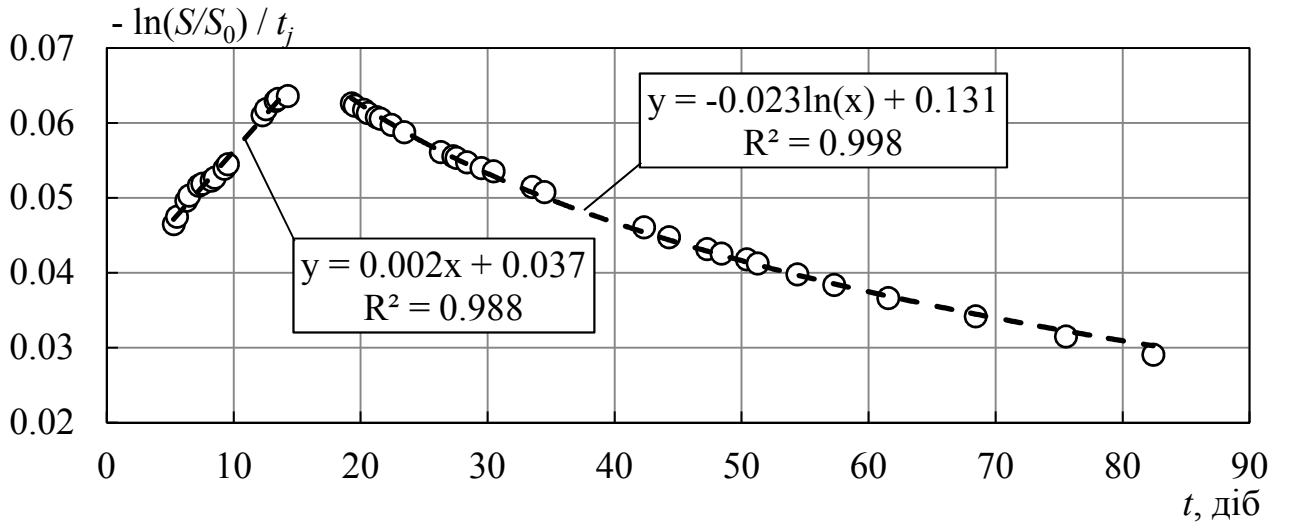


Рис. 2.27. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_75%

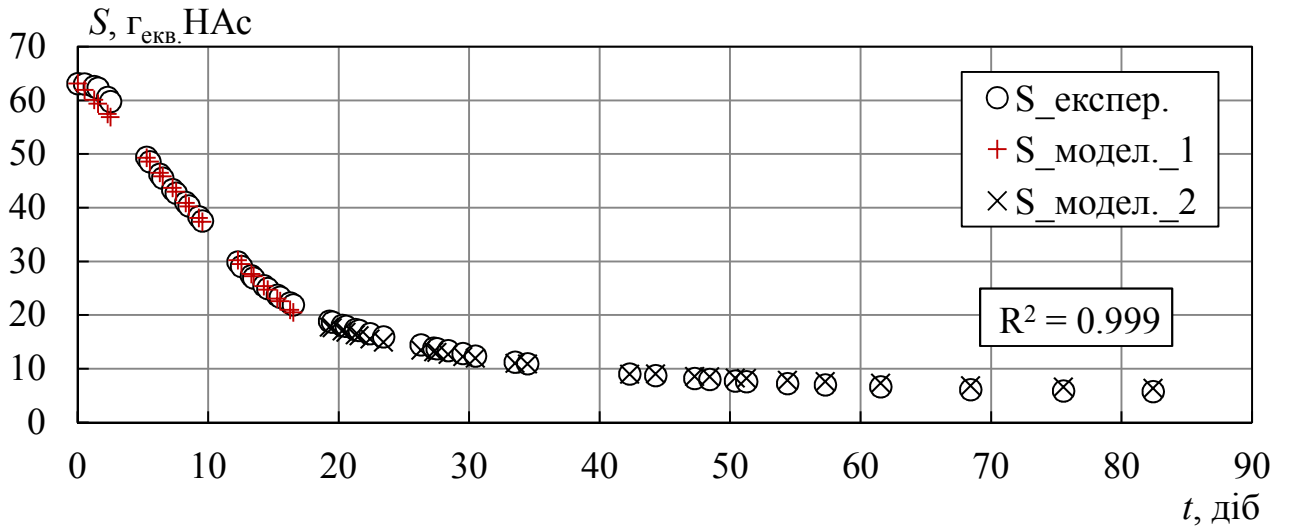


Рис. 2.28. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_75%

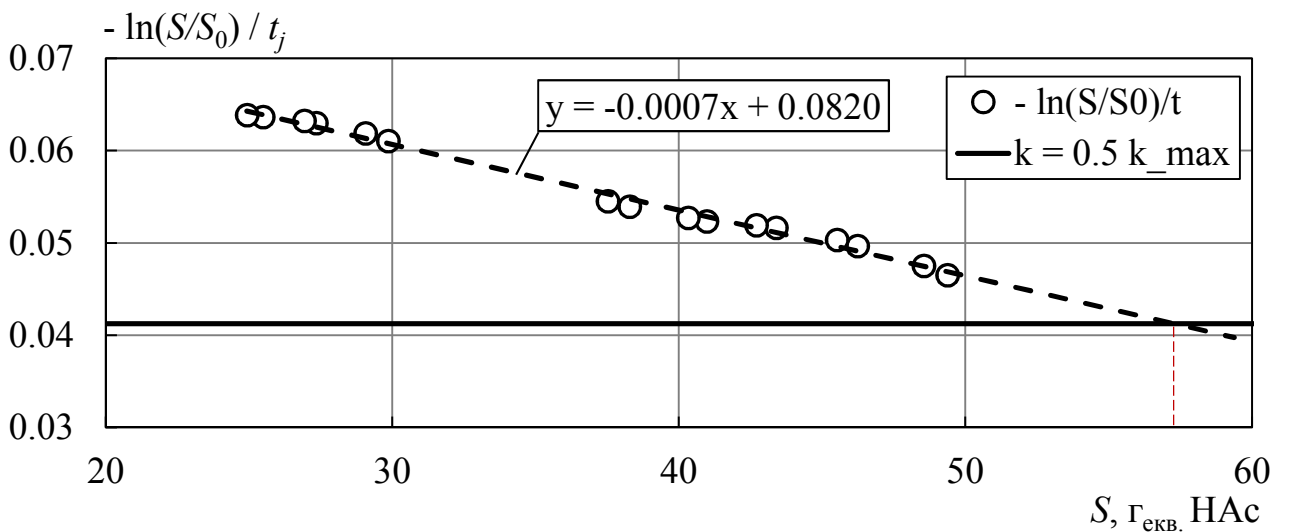


Рис. 2.29. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_75%

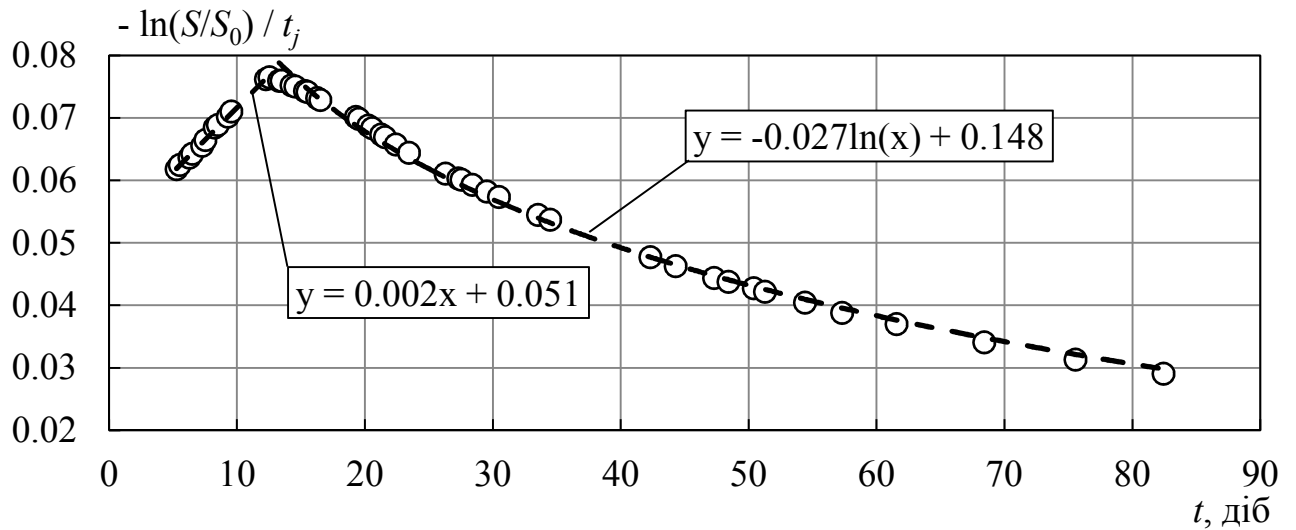


Рис. 2.30. Графічна інтерпретація залежності $k = F(t)$ для суміші R_100%

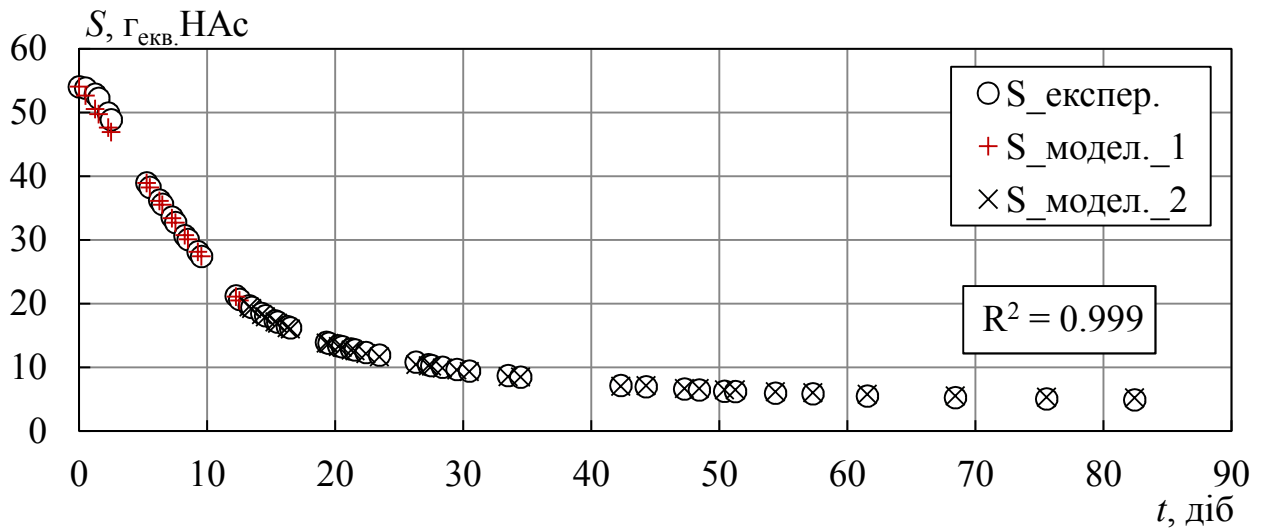


Рис. 2.31. Результат зіставлення експериментальних та розрахункових значень \tilde{S}_i для суміші R_100%

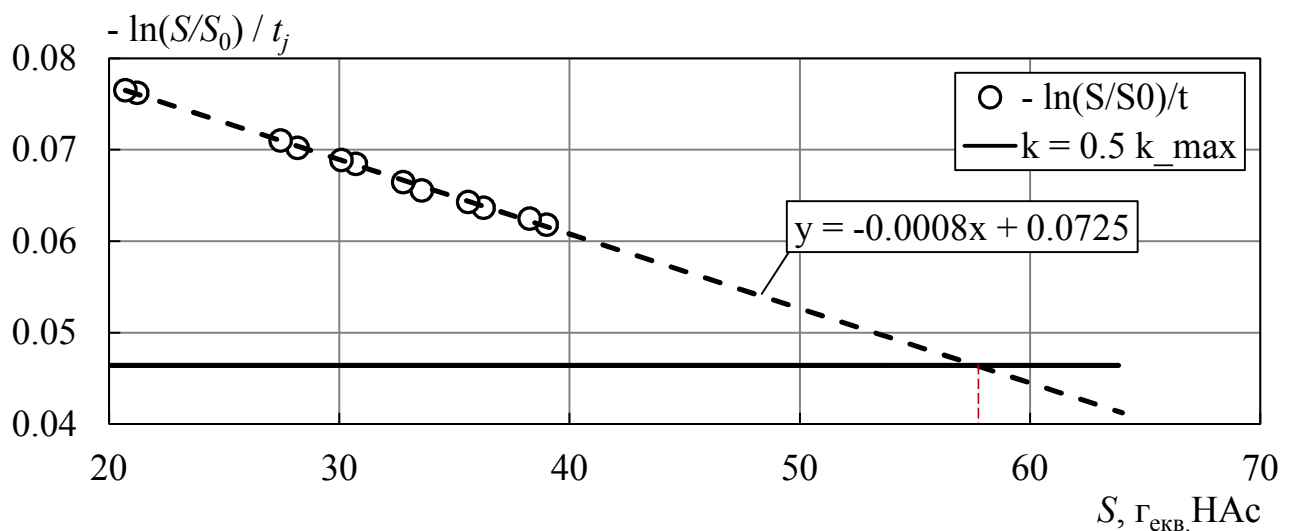


Рис. 2.32. Графічна інтерпретація залежності $k = F(\tilde{S})$ для суміші R_100%

В таблиці 2.14 наведено значення кінетичних параметрів розпаду органічної речовини в періодичному процесі метанового бродіння сумішей ГС та СК, а також значення максимальної константи швидкості реакції ацетокластичного метаногенезу k_{\max} та відповідної константи напівнасичення K_S , визначених за результатами даної серії експериментальних досліджень.

Таблиця 2.14

Кінетичні параметри процесу розпаду органічної речовини сумішей ГС з СК

Параметр	Розм.	Значення параметру для дослідженої суміші:					
		R_0%	R_15%	R_30%	R_50%	R_75%	R_100%
$\alpha 1$	-	1,79	2,39	2,58	2,57	1,93	2,06
$\beta 1$	-	3,76	17,64	25,06	29,16	36,94	51,01
$\alpha 2$	-	14,44	21,9	27,51	28,3	22,75	26,87
$\beta 2$	-	95,13	125,27	148,96	152,2	130,63	148,34
K	г _{екв.} НАс	1,38	2,12	3,46	3,26	4,51	2,72
k_{\max}	1/добу	62,25	78,51	86,21	88,04	82,0	72,50
K_S	г _{екв.} НАс/л	18,0	21,2	23,1	25,6	33,7	36,7

На рисунках 2.33-2.35 проілюстровано залежності визначених коефіцієнтів регресії та кінетичних параметрів від частки СОР СК в суміші з ГС та наведено рівняння регресії, що описують такі залежності.

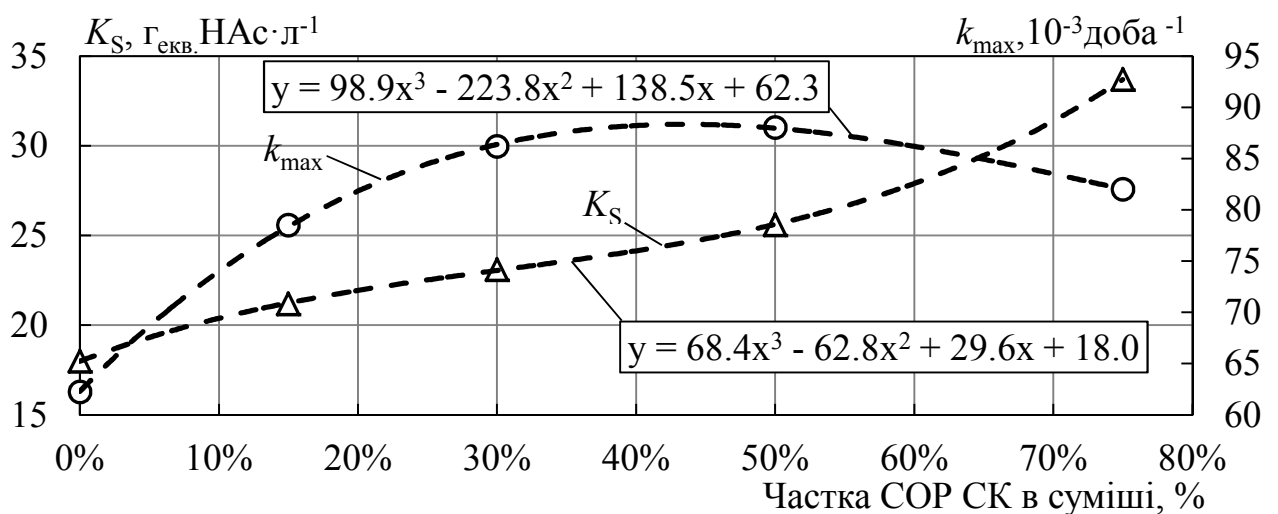


Рис. 2.33. Залежність кінетичних параметрів k_{\max} та K_S від частки СОР СК в суміші з ГС

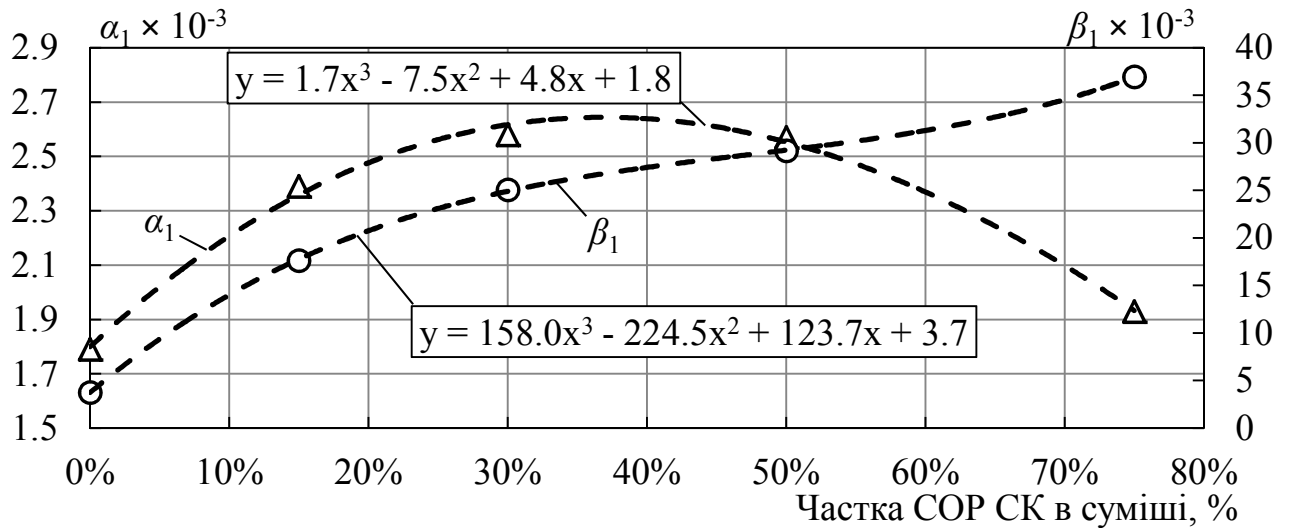


Рис. 2.34. Залежність коефіцієнтів регресії α_1 та β_1 від частки COP СК в суміші з ГС

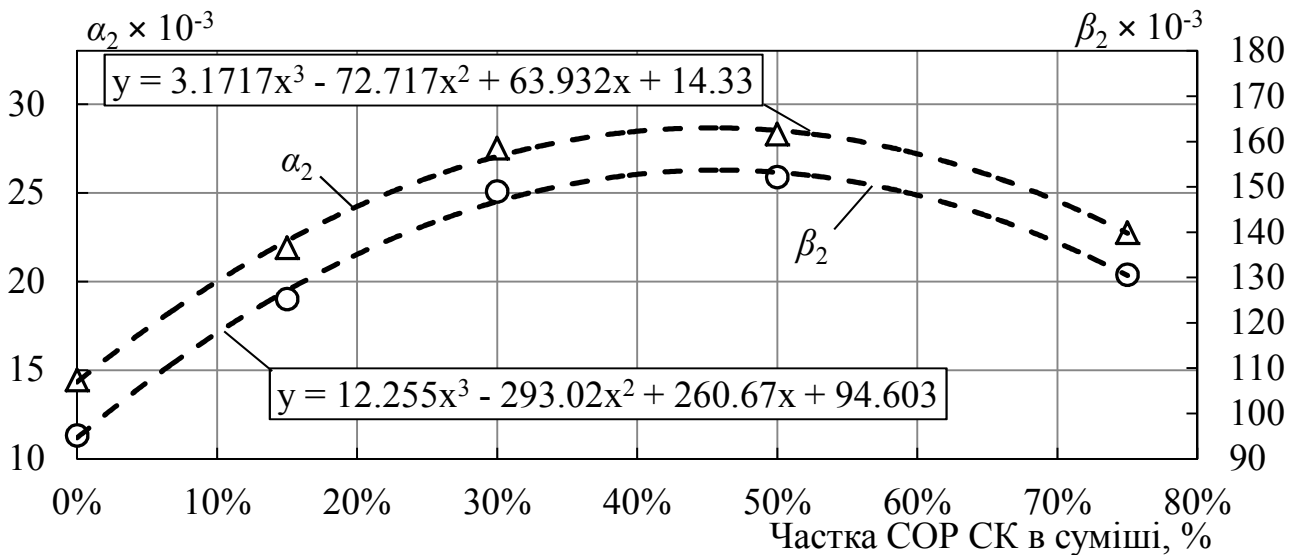


Рис. 2.35. Залежність коефіцієнтів регресії α_2 та β_2 від частки COP СК в суміші з ГС

Видно, що зі збільшенням частки COP СК зростає значення константи напівнасичення K_S , що може свідчити про нижчий ступінь спорідненості свіжої органічної речовини силосу кукурудзи та бактеріальної маси, у порівнянні з гнойовими відходами. Такий результат виглядає логічним, оскільки органічна речовина в гнойових відходах, на відміну від свіжої маси кукурудзи, уже пройшла етапи гідролізу та часткового ферментативного розкладу в системі травлення тварин.

Значення k_{\max} при зброджуванні усіх типів сумішей з додаванням СК є порівняно вищим, аніж при моно-зброджуванні ГС. При цьому, залежність величини k_{\max} від частки СОР СК має нелінійний характер, з вираженим оптимумом при зброджуванні суміші з часткою СОР СК 50%. Збільшення частки СОР СК до 50% веде до збільшення константи розпаду k_{\max} на 41,4%. Подальше збільшення частки СОР СК до 75% веде до зниження величини k_{\max} на 6,9%. Таким чином, додавання органічної речовини СК до ГС позитивно позначається на загальній кінетиці розпаду та відповідно швидкості росту лімітуючої популяції ацетокластичних метаногенів.

Слід також прийняти до уваги, що оцінені кінетичні параметри можуть бути валідними в рамках наведених умов експерименту та для субстратів, що за фізико-хімічними характеристиками є найбільш наближеними до досліджених в даній роботі. В будь-якому випадку, наведені параметри можна використовувати як оціночні при сумісному зброджуванні СК з ГС.

2.6.2 Результати дослідження періодичного процесу метанового бродіння суміші гною свиней з силосом кукурудзи при різній початковій концентрації СОР

2.6.2.1 Загальна характеристика експерименту

Загальна тривалість періоду спостережень за ходом процесу склала 62,6 доби. Всього виконано 77 заміри показів об'єму накопиченого біогазу в евідіометрах для всіх реакторів, а також відповідних показників температури та тиску. Швидкість виходу біогазу та CH_4 оцінено для 77 проміжків часу. Найменший проміжок часу між двома замірами даних склав 1,4 год, найбільший – 98,7 год. Середній проміжок часу між фіксаціями показів для періоду перших 30-ти діб спостережень склав 19,7 год.

Зведена відносна похибка при усередненні об'єму біогазу по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{V,1-2,j}$, склала: для дослідної суміші R_0.5 – 8,0%, R_1.8 – 10,2%, R_3.1 – 7,8%, R_4.5 – 20,2%, R_5.7 – 23,8%, R_7.0 – 11,8%.

Зведена відносна похибка при усередненні концентрації в біогазі CH_4 по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{\text{CH}_4,j}$, складала: для дослідної суміші R_0.5 – 5,9%, R_1.8 – 4,6%, R_3.1 – 3,3%, R_4.5 – 12,2%, R_5.7 – 19,2%, R_7.0 – 8,6%.

2.6.2.2 Показники виходу біогазу та метану

Накопичений питомий вихід біогазу з реактора з інокулятом за період спостережень склав 2,8 л_н/кг (65,6 л_н/кгСОР) при середній концентрації CH_4 64,4%.

Дослідження показало, що збільшення частки СОР субстрату у суміші з інокулятом суттєво впливає на показники виходу біогазу та CH_4 . Такий вплив проявляється у зміні динаміки виходу біогазу, зниженні питомого виходу біогазу та CH_4 за період спостережень, збільшенні періоду часу до досягнення найвищої швидкості виходу CH_4 . Встановлено також, що при деякому граничному стартовому співвідношенні СОР субстрату до СОР інокуляту процес метанового бродіння не відбувається взагалі.

Середня за період спостережень концентрація CH_4 в біогазі виділеному з реактора з дослідною сумішшю R_0.5 складала 58,6%, R_1.8 – 61,6%, R_3.1 – 58,6%, R_4.5 – 58,0%, R_5.7 – 11,6%, R_7.0 – 6,9%. Зміну концентрації CH_4 та CO_2 в біогазі, що накопичувався в евдіометрах відповідних реакторів, у ході спостережень наведено в Додатку 2.

Найбільш інтенсивно процес утворення біогазу та CH_4 протікав в реакторі з найменшим органічним навантаженням інокуляту R_0.5. Процес характеризувався практичною відсутністю лаг-фази та інтенсивним приростом накопиченого виходу біогазу (рис. 2.36, рис. 2.37) та CH_4 (рис. 2.38, рис. 2.39) починаючи з першої доби спостережень, що є ознакою мінімального впливу інгібуючих факторів на метаболізм стартової популяції бактерій в інокуляті.

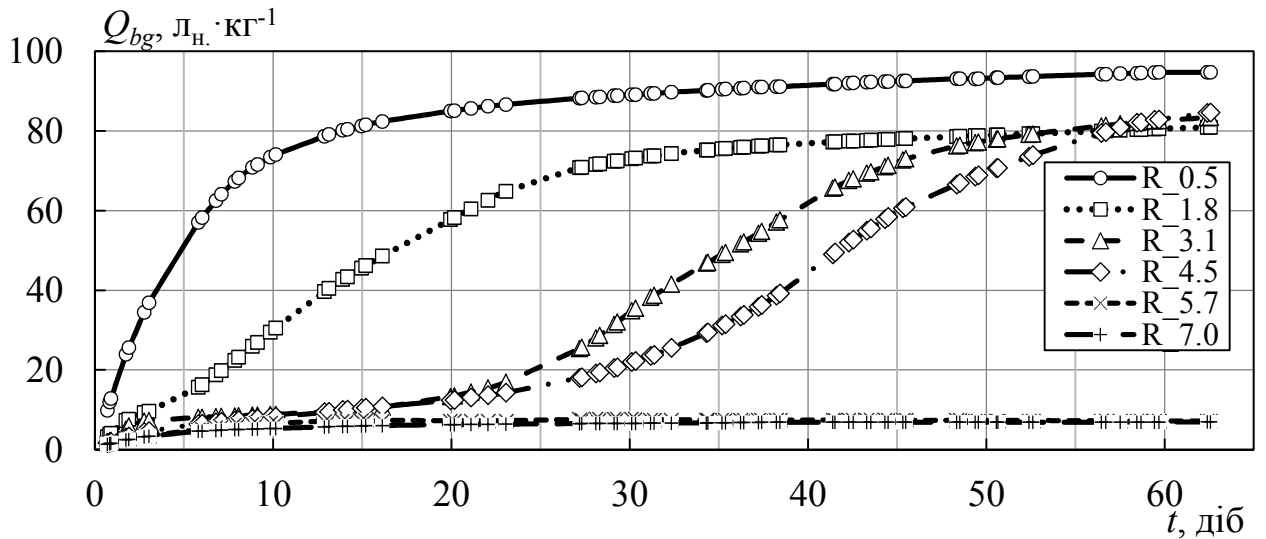


Рис. 2.36. Накопичений вихід біогазу на одиницю маси субстратів

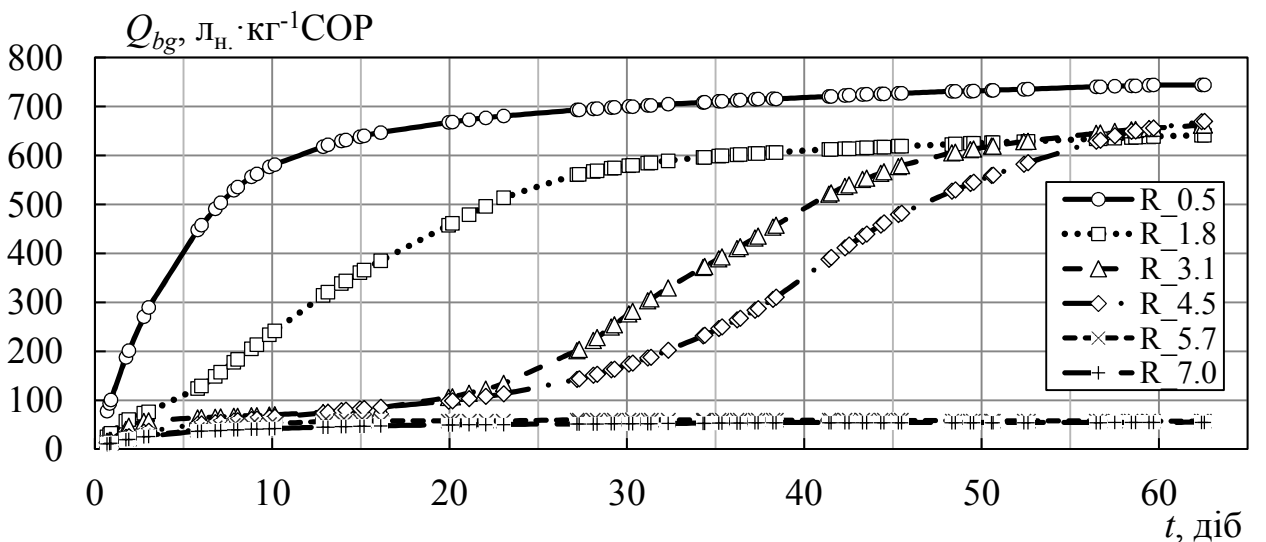
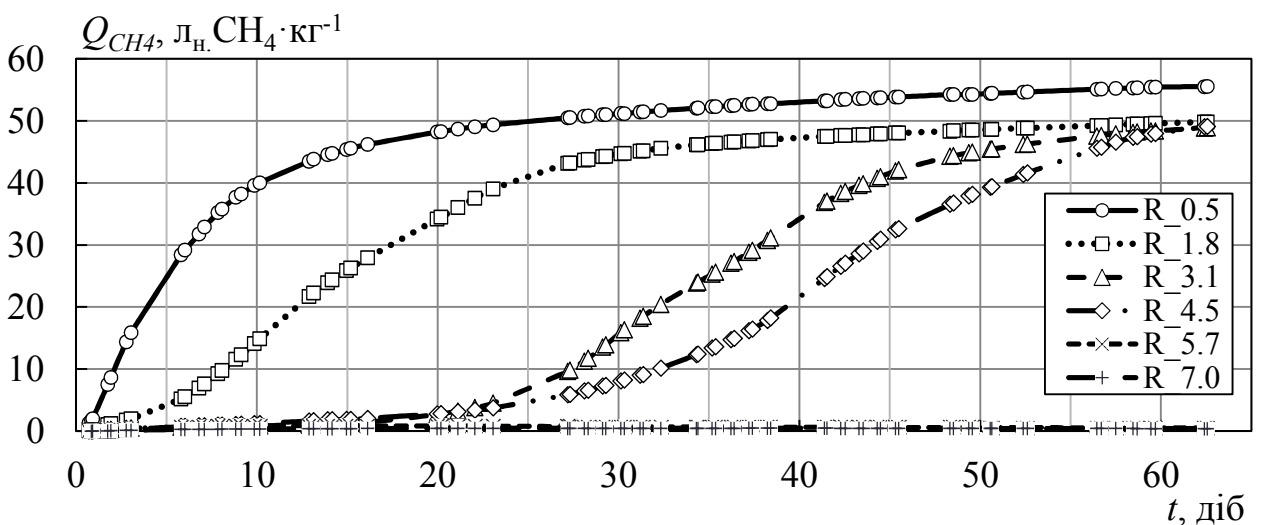


Рис. 2.37. Накопичений вихід біогазу на одиницю маси COP субстратів

Рис. 2.38. Накопичений вихід CH_4 на одиницю маси субстратів

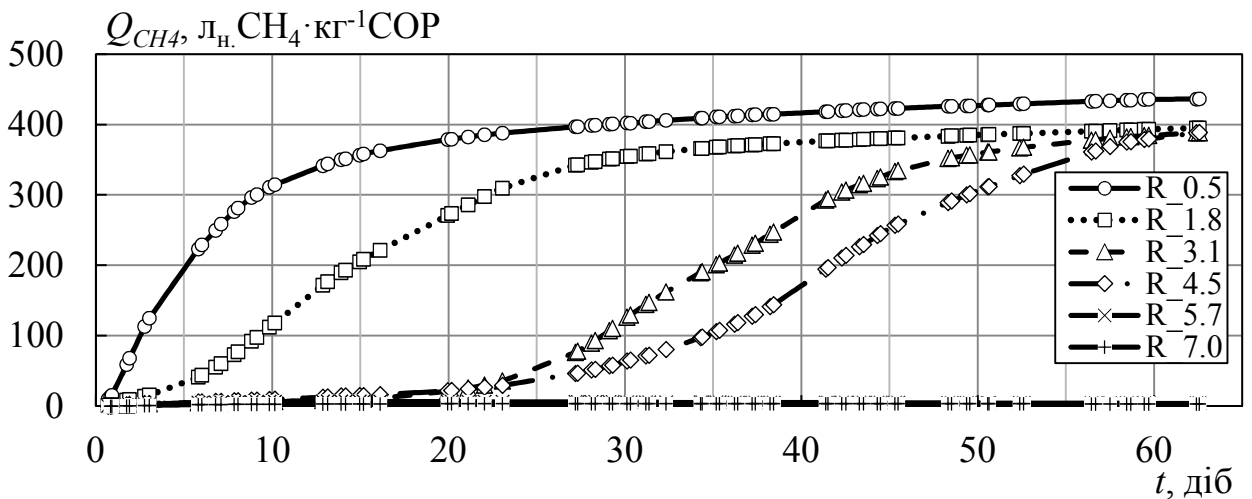


Рис. 2.39. Накопичений вихід CH_4 на одиницю маси COP субстратів

Час переходу від фази інтенсивного приросту виходу біогазу до фази сповільненого приросту припав на 10 добу спостережень.

Збільшення навантаження інокуляту з 0,5 до 1,8 гCOP/гCOP позначилось на динаміці виходу біогазу та CH_4 з появою лаг-фази тривалістю близько 5 діб. При цьому, початок фази сповільненого приросту виходу біогазу припав на 25 добу спостережень.

Подальшення збільшення стартового органічного навантаження інокуляту ще більш суттєво позначилось на динаміці виходу біогазу. Так, лаг-фаза процесу при навантаженні 3,1 гCOP/гCOP збільшилась до 23 діб, а при навантаженні 4,5 – до 25 діб. Відповідно, перехід від фази інтенсивного приросту до фази сповільнення приросту виходу біогазу та CH_4 прийшовся для суміші $R_{3.1}$ на 46 добу спостережень, а для суміші $R_{4.5}$ – на 55 добу.

При стартовому органічному навантаженні інокуляту 5,7 та 7,0 гCOP/гCOP процес метанового бродіння за період спостережень не відбувся. Після стартового накопичення біогазу до 5 доби подальшення виділення біогазу не спостерігалось. При цьому вихід CH_4 взагалі був мізерним. Це свідчить про фактично повну інтоксикацію метаногенних бактерій продуктами перших етапів перетворення органічної речовини. Тому можна вважати, що для даної суміші гною з СК (25:75 за COP) стартове органічне навантаження інокуляту 5,7 гCOP/гCOP, що відповідає початковій концентрації органічної речовини

субстратів 58,4 гСОР/л, є критичним, що веде до повного розбалансування процесу метанового бродіння.

Збільшення стартового органічного навантаження інокуляту привело до відносного зниження накопиченого виходу як біогазу (табл. 2.15, рис. 2.40) так і CH_4 (табл. 2.16, рис. 2.41) за період спостережень у порівнянні з дослідною сумішшю R_0.5.

Таблиця 2.15

Показники питомого виходу біогазу

Накопичений вихід біогазу:	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R_0.5	R_1.8	R_3.1	R_4.5	R_5.7	R_7.0
з одиниці внесеної маси субстратів	$\text{Л}_\text{н} \cdot \text{кг}^{-1}$	94,7	80,9	83,4	84,6	7,6	6,9
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-14,6	-12,0	-10,7	-92,0	-92,7
з одиниці внесеної СОР субстратів	$\text{Л}_\text{н} \cdot \text{кг}^{-1} \text{СОР}$	744,4	641,5	662,3	669,6	60,2	54,9
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-13,8	-11,0	-10,0	-91,9	-92,6

*-відносно показників для дослідної суміші R_0.5

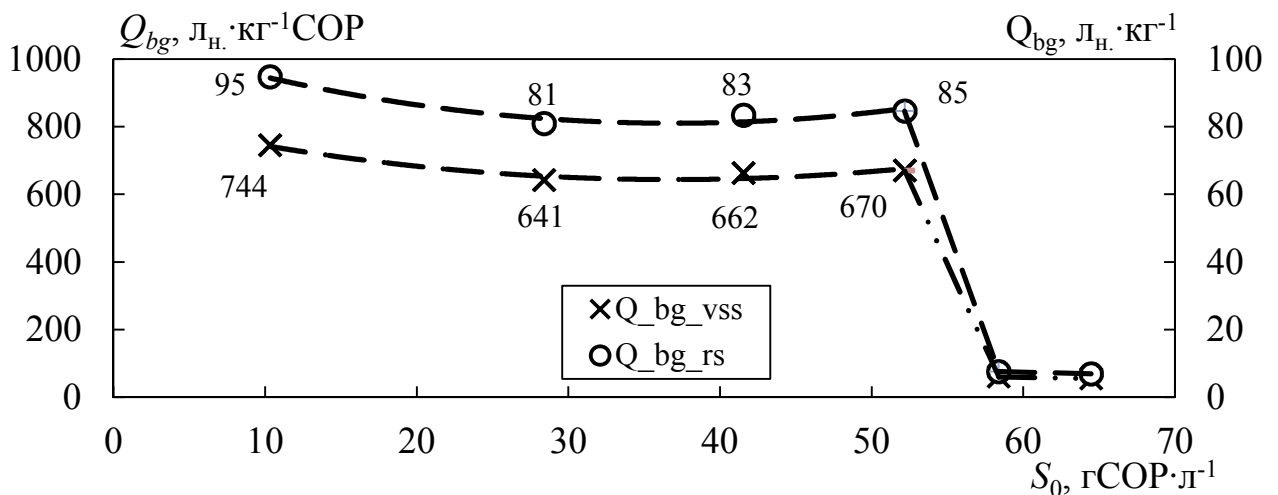


Рис. 2.42. Кумулятивна питома швидкість виходу біогазу на одиницю маси дослідної суміші

Показники питомого виходу CH_4

Накопичений вихід CH_4 :	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R_0.5	R_1.8	R_3.1	R_4.5	R_5.7	R_7.0
з одиниці внесеної маси субстратів	$\text{л}_\text{н} \cdot \text{кг}^{-1}$	53,6	49,8	48,9	49,1	0,9	0,5
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-7,1	-8,8	-8,5	-98,4	-99,1
з одиниці внесеної COP субстратів	$\text{л}_\text{н} \cdot \text{кг}^{-1} \text{COP}$	421,2	394,9	388,3	388,5	7,0	3,8
<i>відн. приріст*</i>	%	-	-6,2	-7,8	-7,8	-98,3	-99,1

*-відносно показників для дослідної суміші R_0.5

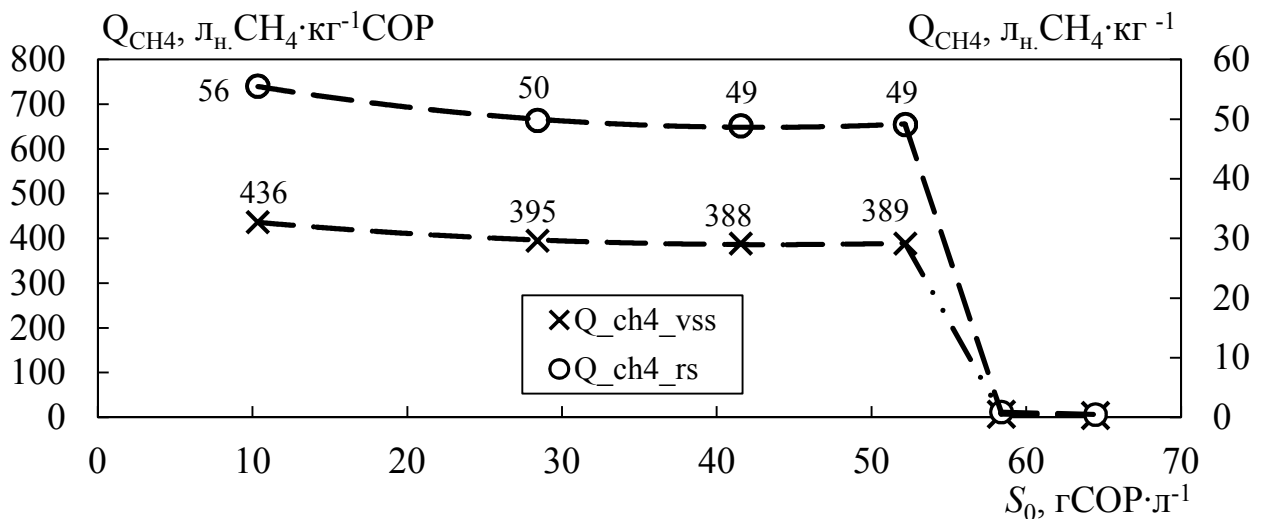


Рис. 2.41. Кумулятивна питома швидкість виходу CH_4 на одиницю маси дослідної суміші

При збільшенні навантаження до $4,5 \text{ гCOP}_\text{с} / \text{гCOP}_\text{ін}$ накопичений вихід біогазу на одиницю маси COP знизився від 10,7 до 14,6%, а накопичений вихід CH_4 – 6,2-7,8%. При подальшому збільшенні величини органічного навантаження до 5,7-7,0 $\text{гCOP} / \text{гCOP}$ питомий вихід біогазу відносно суміші R_0.5 знизився на 91,9-92,6%, а CH_4 – 98-99%.

Найбільше значення поточної швидкості виходу біогазу $1,878 \text{ л}_\text{н} / \text{кг} / \text{добу}$ зафіксовано при зброджуванні дослідної суміші R_3.1 (табл. 2.17).

Таблиця 2.17

Показники швидкості виходу біогазу

Максимальна швидкість виходу біогазу:	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R_0.5	R_1.8	R_3.1	R_4.5	R_5.7	R_7.0
поточна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	1,384	1,305	1,878	1,590	1,157	1,157
відн. приріст*	%	-	-5,7	+35,7	+14,9	-16,4	-16,4
кумулятивна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	1,365	1,220	1,152	1,149	1,155	1,167
відн. приріст*	%	-	-10,6	-15,6	-15,9	-15,4	-14,6

*-відносно показників для дослідної суміші R_0.5

У порівнянні з сумішню R_0.5 такий показник збільшився на 35,7%. Вищою на 14,9%, у порівнянні з R_0.5 виявилась швидкість виходу біогазу і для суміші R_4.5. При цьому, кумулятивна швидкість виходу біогазу при збільшенні стартового органічного навантаження інокуляту виявилась нижчою на 10,6-15,9%.

Помітно збільшилась максимальна величина поточної швидкості виходу CH₄ при збільшенні початкової концентрації органічної речовини суміші субстратів – до 73,4% (1,071 л_{н.}CH₄/кг/добу) для дослідної суміші R_4.5 у порівнянні з сумішню R_0.5 (табл. 2.18).

Таблиця 2.18

Показники швидкості виходу CH₄

Максимальна швидкість виходу CH ₄ :	Одиниця виміру	Код дослідної суміші					
		R_0.5	R_1.8	R_3.1	R_4.5	R_5.7	R_7.0
поточна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	0,618	0,619	0,852	1,071	0,101	0,047
відн. приріст*	%	-	+0,3	+37,9	+73,4	-83,7	-92,4
кумулятивна	л _{н.} ·кг ⁻¹ ·доба ⁻¹	0,456	0,412	0,324	0,356	0,080	0,040
відн. приріст*	%	-	-9,7	-29,0	-21,9	-82,5	-91,3

*-відносно показників для дослідної суміші R_0.5

При цьому, кумулятивна швидкість виходу CH_4 при збільшенні органічного навантаження виявилась для всіх типів сумішей нижчою у порівнянні з сумішшю R_0.5. Швидкість виходу CH_4 для сумішей R_5.7 не перевищувала $0,1 \text{ л}_н \cdot \text{CH}_4 / \text{кг} / \text{добу}$, для R_7.0 – $0,04 \text{ л}_н \cdot \text{CH}_4 / \text{кг} / \text{добу}$, що менше аналогічних показників для R_0.5 на 83,7 та 92,4% відповідно.

На рисунку 2.42 та рисунку 2.43 представлено графічні залежності максимальних значень швидкості виходу біогазу та CH_4 від початкової концентрації COP суміші субстратів в реакторі, відповідно.

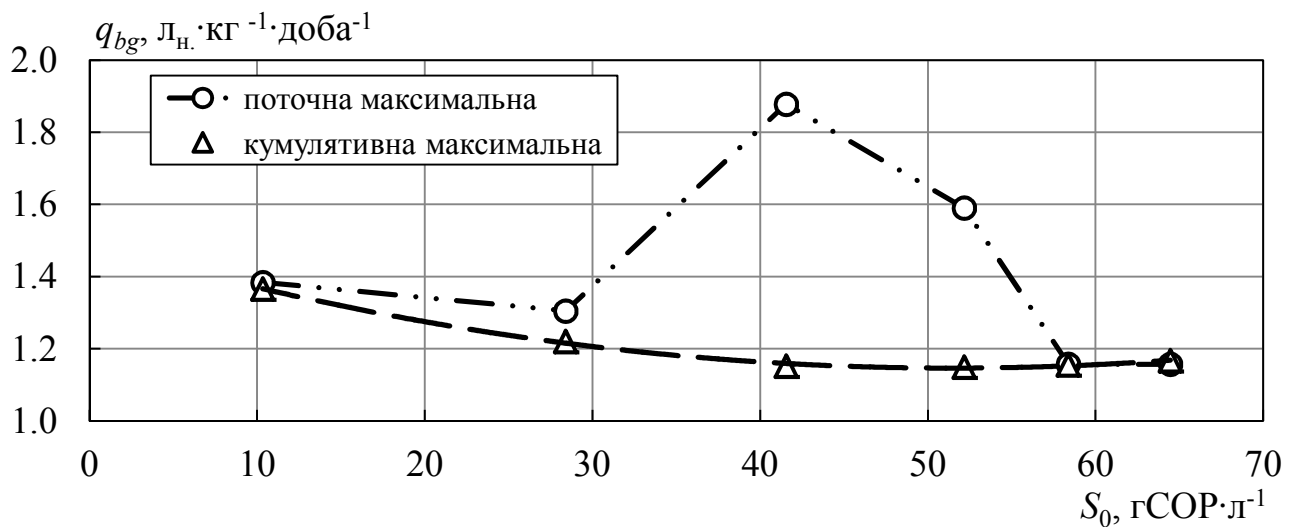


Рис. 2.42. Залежність максимальної швидкості виходу біогазу від початкової концентрації COP субстратів в реакторі

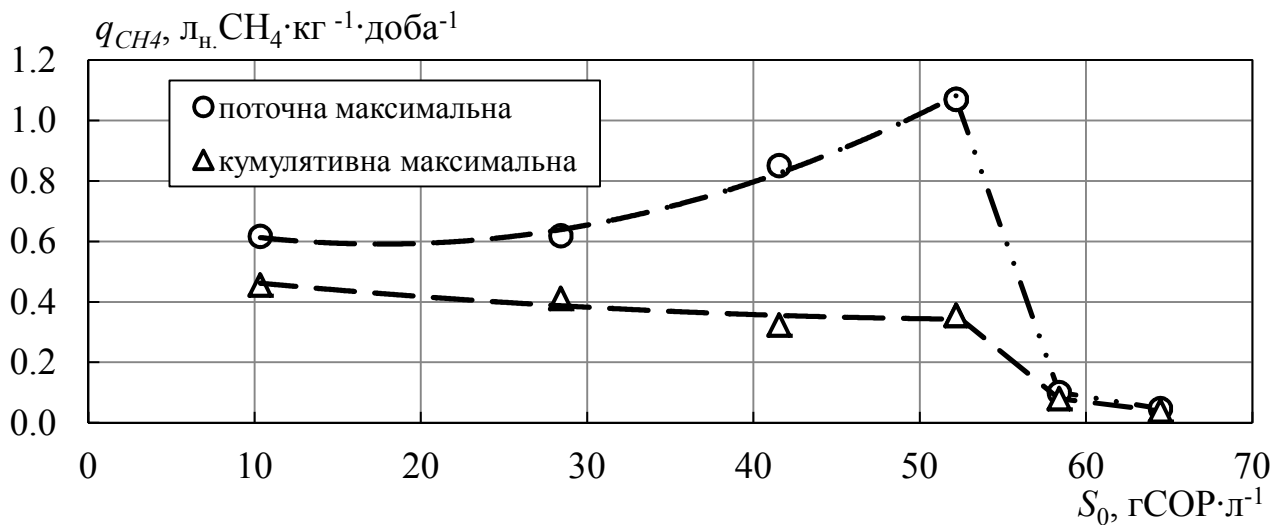


Рис. 2.43. Залежність максимальної швидкості виходу CH_4 від початкової концентрації COP субстратів в реакторі

На рисунку 2.44 показано зміну кумулятивної швидкості виходу CH_4 у часі для різних типів дослідних сумішей. Видно, що зі збільшенням початкової концентрації COP субстратів значно зростає період до досягнення найвищого значення такої швидкості.

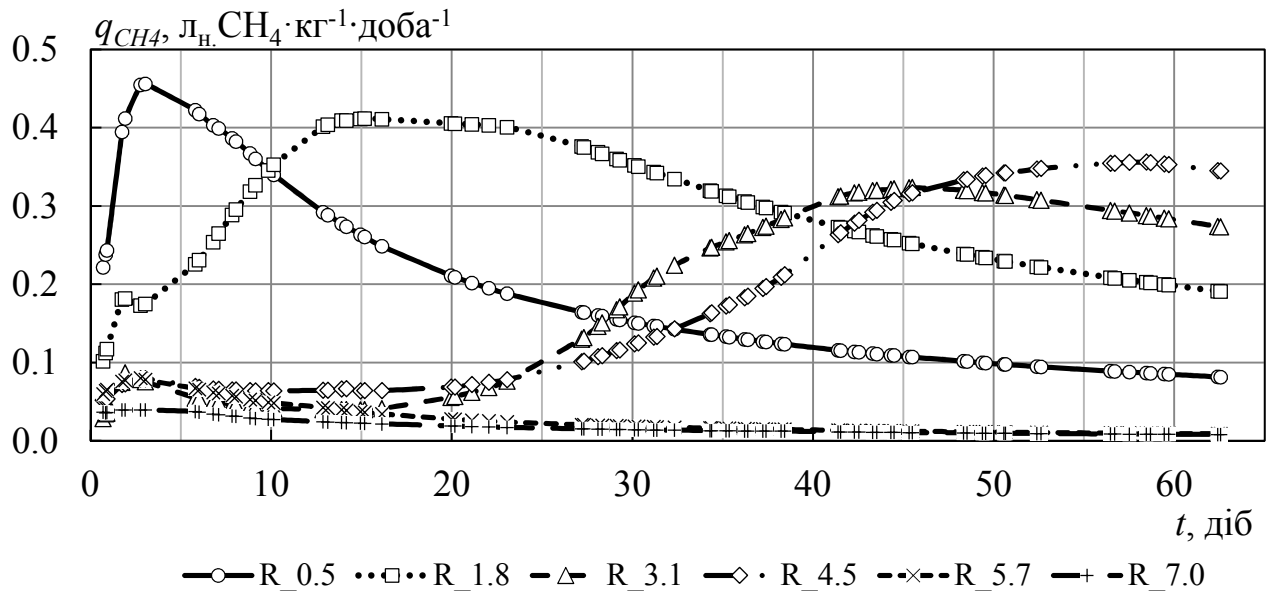


Рис. 2.44. Зміна кумулятивної швидкості виходу CH_4 на одиницю маси дослідної суміші в часі

Максимальне значення кумулятивної швидкості виходу CH_4 встановлено для суміші R_0.5 на 2 добу, для суміші R_1.8 – на 10 добу, для суміші R_3.1 – на 30 добу, суміші R_4.5 – на 42 добу спостережень.

Частка виходу CH_4 на 30 добу спостережень для дослідної суміші R_0.5 склала 92%, для R_1.8 – 90%, для R_3.1 – 31%, і для R_4.5 – лише 16% (рис. 2.45). При цьому, для суміші R_3.1 частка виходу CH_4 досягла 90% вже на 48 добу, а для суміші R_4.5 – на 55 добу спостережень.

Таким чином, при концентрації COP суміші ГС та СК в реакторі більший, ніж 10-15 гCOP/л, має спостерігатися субстратне інгібування процесу з незначною зміною швидкості розпаду органічної речовини, а при концентрації більший, ніж 25-30 гCOP/л вплив субстратного інгібування на процес метанового бродіння в умовах проточного типу біореактора може виявитись

критичним та привести до повного розбалансування процесу метанового бродіння. Втім, підтвердження чи спростування даного висновку потребує проведення додаткових експериментальних досліджень в умовах проточного типу біореактора.

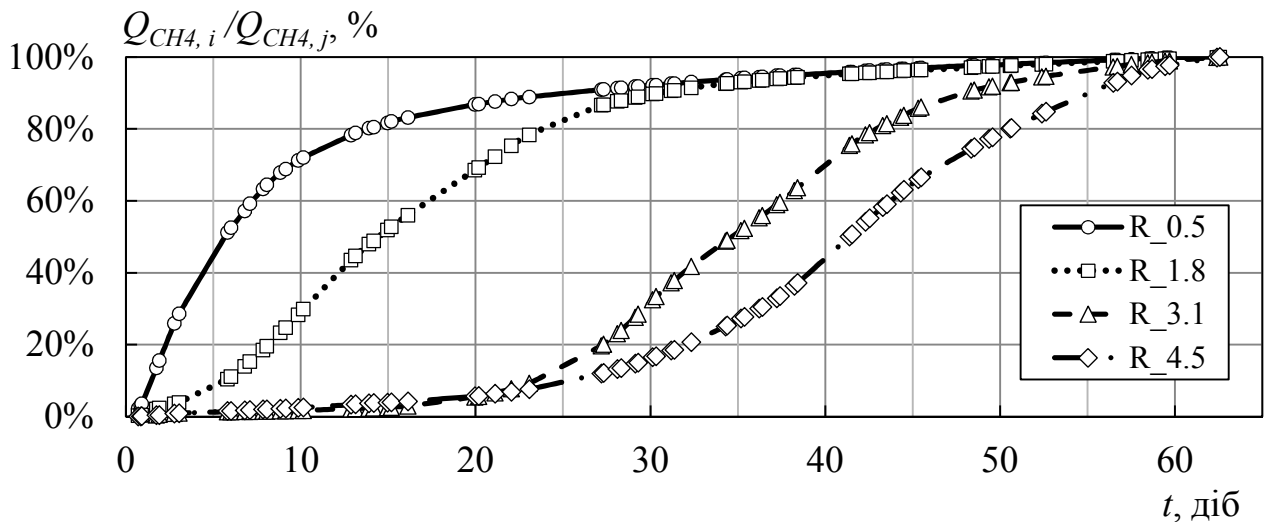


Рис. 2.45. Частка виходу CH_4 в часі

2.6.2.3 Вплив співвідношення органічної речовини субстратів до клітинної маси бактерій на швидкість виходу метану

Аналіз залежності поточної швидкості виходу CH_4 від величини співвідношення органічної речовини субстратів та клітинної маси консорціуму бактерій в ході дослідження для сумішей з різними початковими концентраціями COP (рис. 2.46) показав, що при значеннях вищих за 25...30 $\text{гCOP}/\text{г}_{\text{к.м.}}$ спостерігається критичне інгібування процесу метаногенезу, за якого швидкість виходу CH_4 не перевищує 10-15% від максимально можливої.

При аналізі, на основі проведеного літературного огляду, зроблено допущення, що початкова клітинна маса бактерій складає 7% від початкової маси COP в інокуляті, а приріст клітинної маси – 7% від маси COP субстратів, що розпалась.

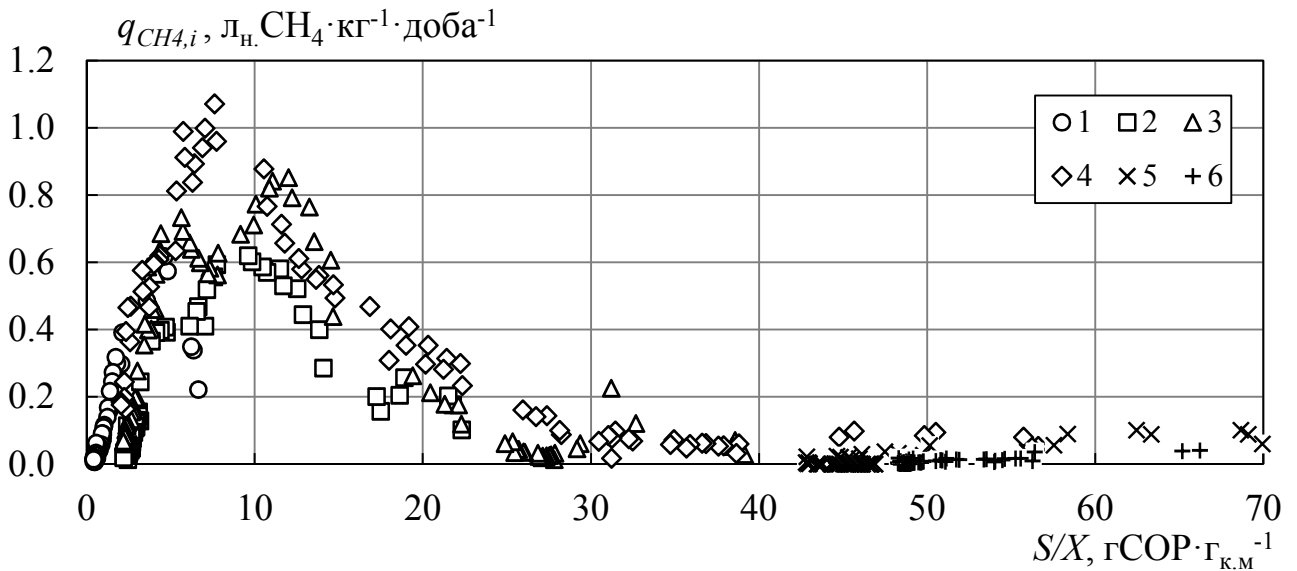


Рис. 2.46. Поточна швидкість виходу CH_4 в залежності від співвідношення органічної речовини субстратів до органічної речовини клітинної маси бактерій: 1 - $S_0=10,3$ гCOP/л; 2 - $S_0=28,4$ гCOP/л; 3 - $S_0=41,6$ гCOP/л; 4 - $S_0=52,2$ гCOP/л; 5 - $S_0=58,4$ гCOP/л; 6 - $S_0=64,5$ гCOP/л

2.6.3 Результати дослідження періодичного процесу метанового бродіння суміші гною свиней з силосом кукурудзи при різній початковій концентрації COP

2.6.3.1 Загальна характеристика експерименту

Загальна тривалість періоду спостережень за ходом процесу склала 68,7 діб. Всього виконано 75 замірів експериментальних даних. Найменший проміжок часу між двома замірами даних склав 2,0 год, найбільший – 119,6 год. Середній проміжок часу між фіксаціями показів для періоду перших 30-ти діб спостережень склав 15,8 год.

Зведена відносна похибка при усередненні об'єму біогазу по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{V,1-2,j}$, склала: для дослідної суміші R_E0 – 0% (без дублюючого реактора), R_E80-F – 6,7%, R_D50 – 34,2%, R_D50-F – 25,3%, R_C50 – 10,4%, R_C50-F – 0% (без дублюючого реактора), R_B50 – 29,2%, R_B50-F – 9,1%.

Зведена відносна похибка при усередненні концентрації в біогазі CH_4 по двом дублюючим реакторам, $\Delta_{\text{CH}_4, j}$, складала: для дослідної суміші R_E0 – 0% (без дублюючого реактора), R_E80-F – 1,5%, R_D50 – 12,2%, R_D50-F – 6,1%, R_C50 – 9,6%, R_C50-F – 0% % (без дублюючого реактора), R_B50 – 14,7%, R_B50-F – 2,2%.

2.6.3.2 Показники виходу біогазу та метану

Накопичений вихід біогазу з реактора з інокулятом за період спостережень склав 1,2 л_н/кг (55,5 л_н/кгСОР) при середній концентрації CH_4 58,3%. Накопичений вихід біогазу з ГС склав 0,42 л_н/кгСОР, метану – 0,3 л_н· CH_4 ·кг⁻¹СОР.

Дослідження показало, що гібрид кукурудзи, стадія збору урожаю та внесення добрив можуть суттєво позначатись на виході біогазу та метану. Питомий вихід біогазу на одиницю внесеної маси силосу кукурудзи для різних гібридів склав 120-170 л_н·кг⁻¹, а на одиницю маси СОР – 408-541 л_н·кг⁻¹СОР (табл. 2.19, рис. 2.47).

Таблиця 2.19

Показники питомого виходу біогазу

Накопичений вихід біогазу:	Одиниця виміру	Гібрид кукурудзи							
		E0	E80-F	D50	D50-F	C50	C50-F	B50	B50-F
з одиниці внесеної маси СК	л _н ·кг ⁻¹	120,1	154,4	132,9	120,6	137,7	143,4	169,6	142,9
з одиниці внесеної СОР СК	л _н ·кг ⁻¹ СОР	408,3	512,2	431,7	418,2	501,0	540,8	381,1	509,4

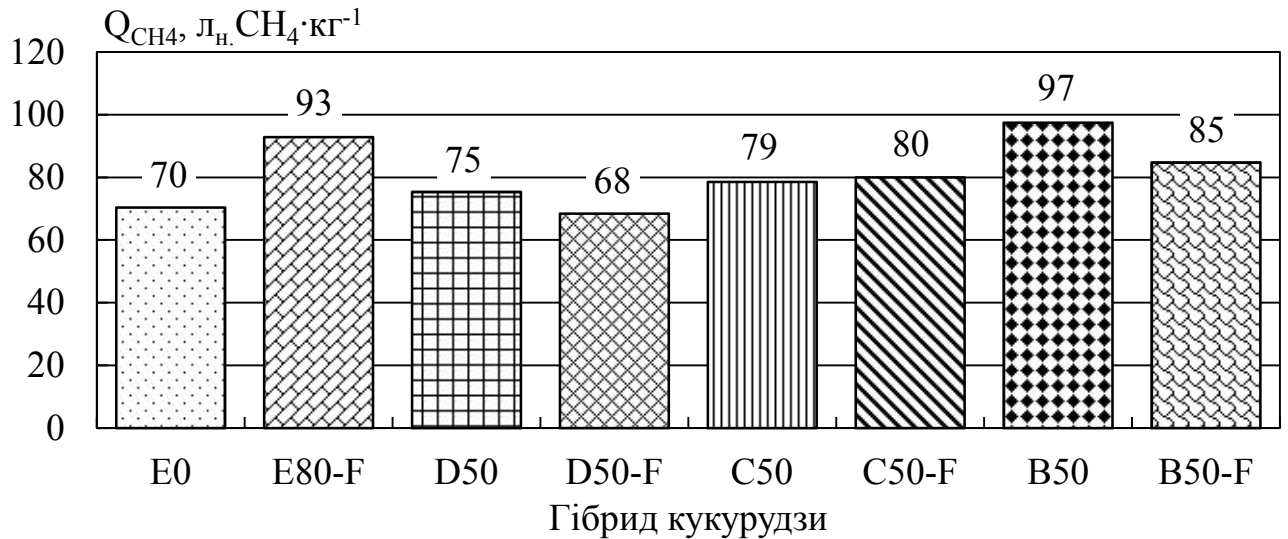


Рис. 2.47. Питомий вихід біогазу з одиниці маси СОР для різних гібридів кукурудзи

Питомий вихід CH₄ на одиницю внесеної маси склав 70-98 л_н.CH₄·кг⁻¹, а на одиницю маси СОР – 233-312 л_н.CH₄·кг⁻¹СОР (табл. 2.20, рис. 2.48).

Таблиця 2.20

Показники питомого виходу CH₄

Накопичений вихід CH ₄ :	Одиниця виміру	Гібрид кукурудзи							
		E0	E80-F	D50	D50-F	C50	C50-F	B50	B50-F
з одиниці внесеної маси СК	л _н .·кг ⁻¹	70,4	92,9	75,4	68,5	78,6	80,0	97,5	84,8
з одиниці внесеної СОР СК	л _н .·кг ⁻¹ СОР	239,3	312,3	250,6	239,7	277,7	284,5	232,8	291,9
Середня концентрація CH ₄ в біогазі	%	58,6	60,1	56,7	56,8	57,0	55,8	57,5	59,3

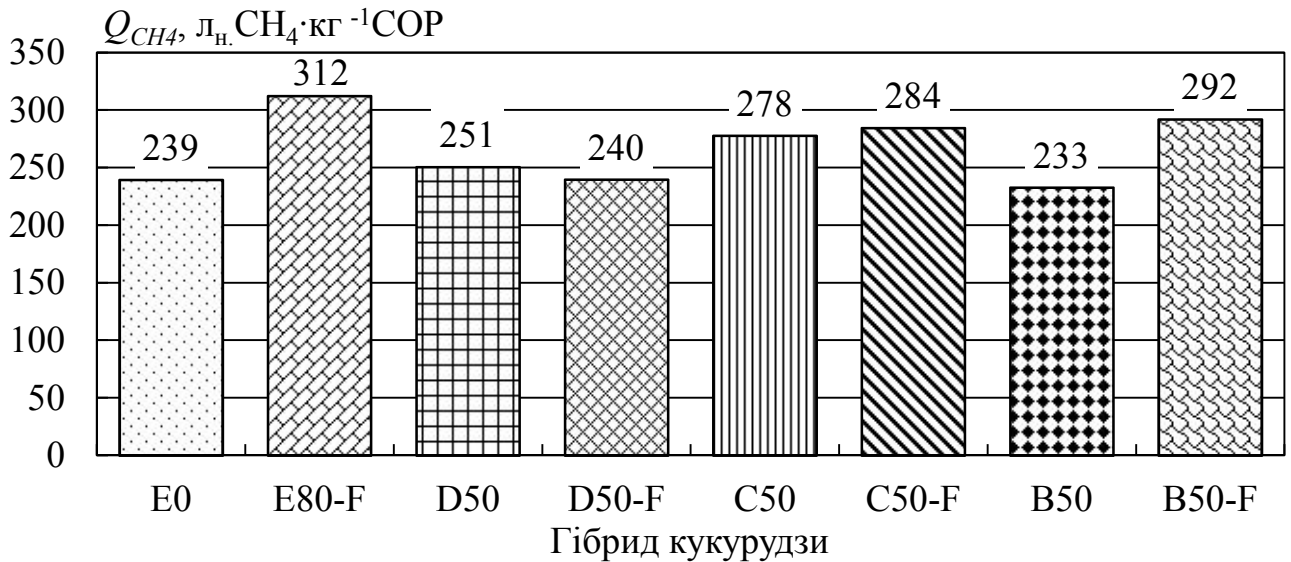


Рис. 2.48. Питомий вихід CH_4 з одиниці маси COP для різних гібридів кукурудзи

За виходом біогазу на одиницю свіжої маси найбільш продуктивним виявився гібрид сорту Любава (B50), за виходом біогазу на одиницю маси COP – Моніка (C50-F). За виходом CH_4 відповідні показники виявились найбільшими при зброджуванні СК сорту Любава (B50) та Венілія (E80-F).

Середня концентрація CH_4 в біогазі за період спостережень для різних дослідних сумішей не перевищувала 60%. Найменше значення такого показника (55,8%) зафіксовано при зброджуванні дослідної суміші з СК сорту Моніка (C50-F). Зміну концентрації CH_4 та CO_2 в біогазі, що накопичувався в евідіометрах відповідних реакторів, у ході спостережень наведено в Додатку 3.

Як видно з рисунку 2.49, зі зменшенням величини співвідношення C:N у кукурудзі практично пропорційно зростає питомий вихід CH_4 на одиницю маси COP. Певним виключенням стала дослідна суміш з гібридом D50-F, хоча величина питомого вихід CH_4 в даному випадку також знаходилась в нижньому діапазоні значень.

На величині питомого виходу CH_4 також позначається співвідношення C:P. З рисунку 2.50 видно, що для ряду сортів D50, C50, C50-F, B50-F та E80-F зі зменшенням співвідношення C:P пропорційно зростає вихід CH_4 .

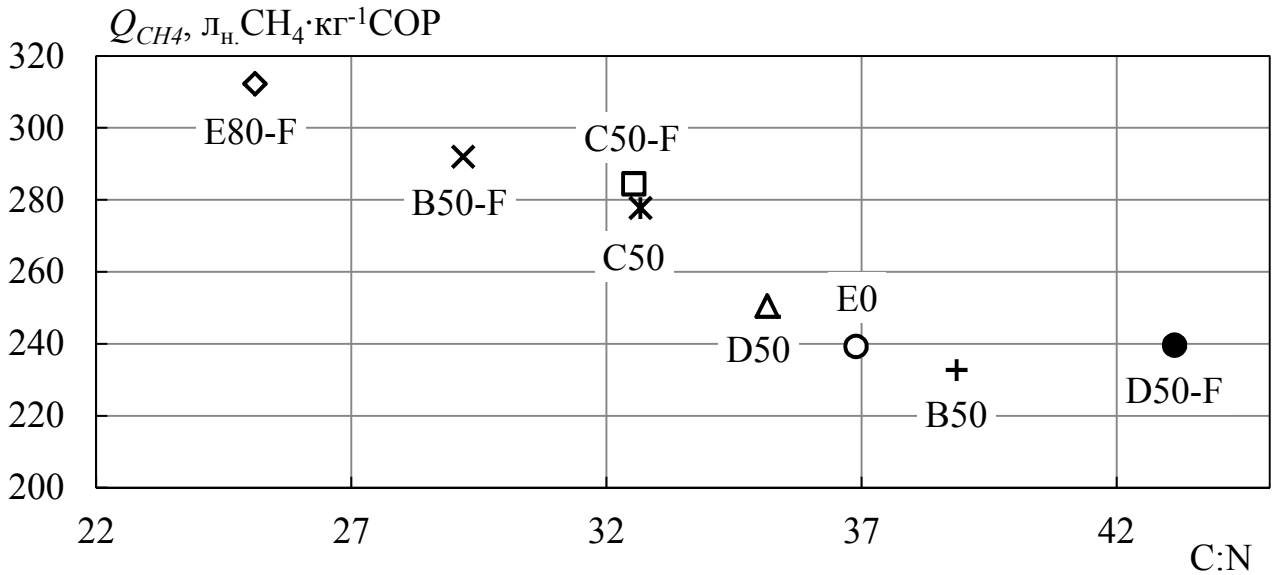


Рис. 2.49. Питомий вихід CH_4 в залежності від співвідношення C:N в досліджених гібридах кукурудзи

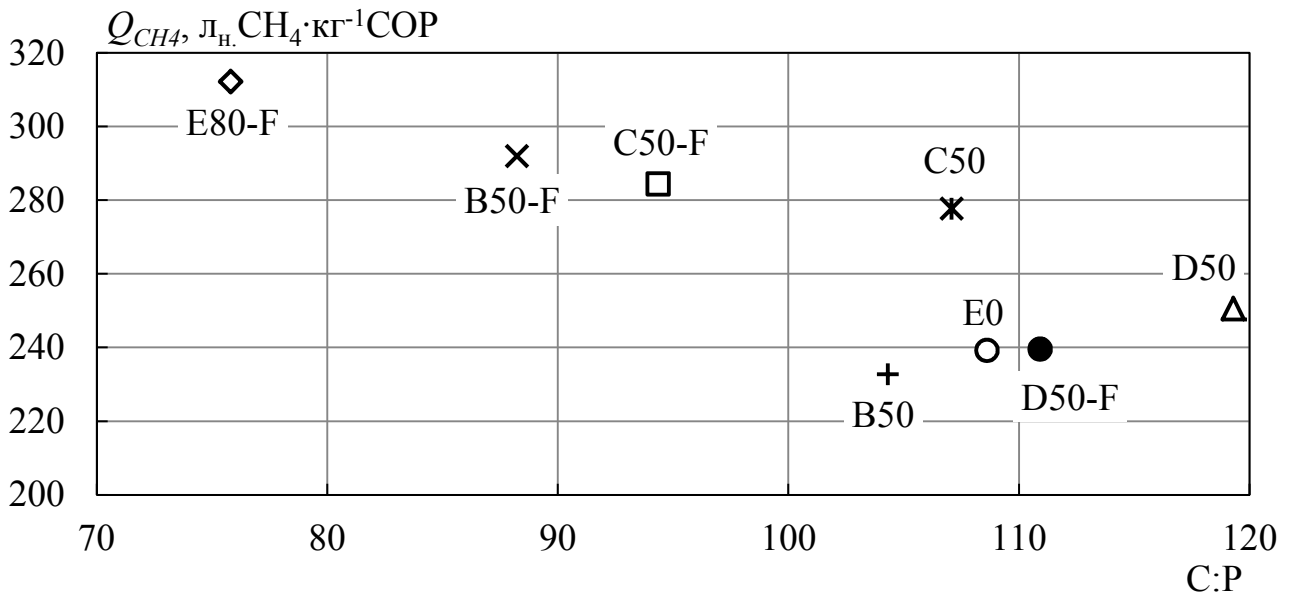


Рис. 2.50 – Питомий вихід CH_4 в залежності від співвідношення C:P в досліджених гібридах кукурудзи

Характерним є також те, що для гібридів кукурудзи E0, D50-F та B50 величини співвідношення C:P знаходяться у верхньому діапазоні значень, при цьому величина питомого виходу CH_4 – у нижньому діапазоні.

Таким чином, можна зробити висновок, що, з точки зору вмісту органічного вуглецю, азоту та фосфору, найбільш оптимальними для

виробництва біогазу, серед досліджених, є гібриди кукурудзи, в яких співвідношення С:N складає 25-33, а співвідношення С:P – 75-95.

2.6.3.3 Потенціал виробництва метану з вітчизняних гібридів кукурудзи з розрахунку на 1 га землі

Потенціал виробництва метану з досліджених гібридів кукурудзи на 1 га землі складає 3,74...5,73 тис. $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{га}/\text{рік}$ (рис. 2.51).

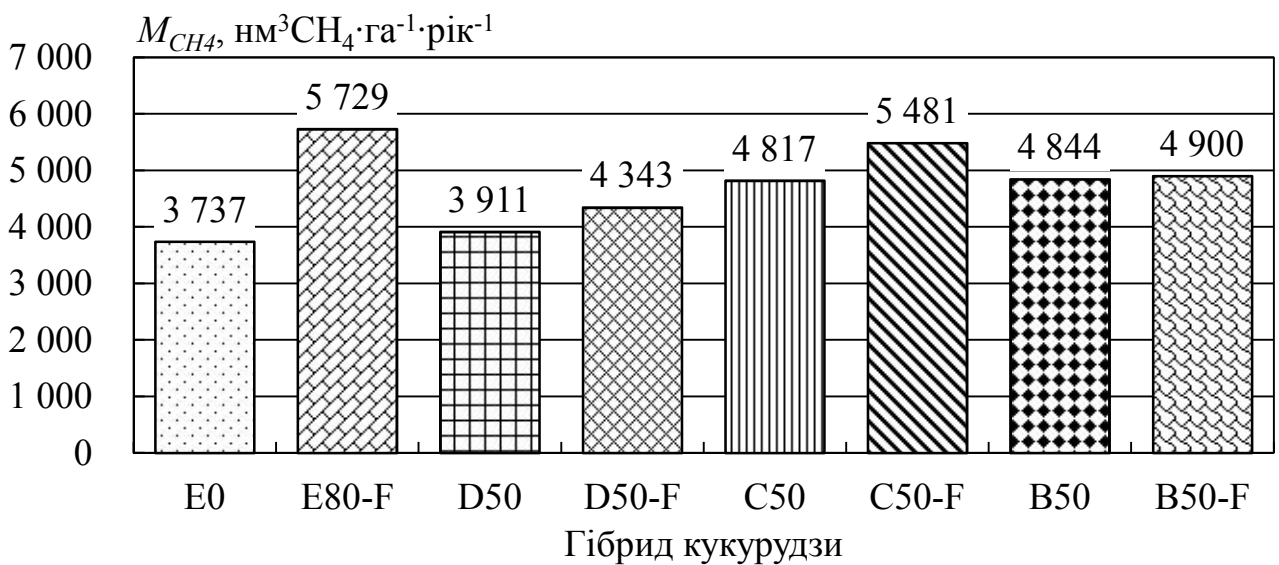


Рис. 2.51 – Потенціал виробництва CH_4 при вирощуванні вітчизняних гібридів кукурудзи на 1 га землі

Такі показники є співставними і знаходяться в середньому діапазоні значень у порівнянні із закордонними гібридами кукурудзи, для яких потенціал виробництва біогазу встановлено рядом дослідників в діапазоні 2,9...9,3 тис. $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{га}/\text{рік}$. Найбільш продуктивними за даним показником є гібриди кукурудзи Венілія E80-F (5,73 тис. $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{га}/\text{рік}$) та Моніка C50-F (5,48 тис. $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{га}/\text{рік}$). Найменш продуктивним виявився гібрид Венілія E0 (без внесення добрив). Загалом, прослідковується позитивний вплив додавання добрив на потенціал виробництва метану з кукурудзи. Найбільш суттєво такий вплив проявляється при вирощуванні гібриду Венілія, де внесення добрив

підвищує продуктивність за виходу CH_4 на 34,7%. Внесення добрив під гібрид Моніка підвищує продуктивність за CH_4 на 13,8%, під гібрид Бистриця – на 11,0%. Внесення ж добрив під гібрид Любава практично не позначилось на потенціалі виробництва CH_4 .

2.7 Висновки до розділу 2

1. Обраний метод експериментальних досліджень та розроблена методика дослідження показників виходу біогазу в періодичному процесі метанового бродіння дозволили дослідити ряд важливих питомих показників виходу біогазу та визначити кінетичні параметри процесу розпаду органічної речовини.
2. Додавання силосу кукурудзи до гнойових відходів підвищує швидкість виходу CH_4 кратно від 1,4 (15% СОР СК) до 2,0 (75% СОР СК).
3. Зі збільшенням частки СОР СК в суміші з ГС має місце нелінійне зростання питомого виходу біогазу/метану на одиницю внесеної маси субстратів. Разом з тим, питомий вихід біогазу/метану на одиницю маси СОР прямопропорційно зменшується.
4. Зі збільшенням частки СОР СК в суміші з ГС суттєво знижується період часу до досягнення найвищої питомої швидкості виходу CH_4 в біореакторах періодичної дії – від 20,6 діб при моно-зброджуванні ГС до 2,5 діб при моно-зброджуванні СК. Це вказує на позитивну роль СК в оптимізації компонентного складу зброджуваної суміші та покращення умов метаболізму метаногенних бактерій.
5. Вихід 95% CH_4 при періодичному метановому бродінні усіх типів сумішей ГС та СК досягається за 40-45 діб, а тому подальше збільшення тривалості процесу є нераціональним.
6. Аналіз кінетики розпаду органічної речовини для усіх типів досліджених сумішей показав, на основі рівняння розпаду 1-го порядку, наявність двох виражених фаз в загальному періоді протікання періодичного процесу метанового бродіння, в першій з яких значення кінетичного параметра

швидкості розпаду k_1 лінійно збільшується до пікового, а в другій фазі – k_2 зменшується за логарифмічною залежністю.

7. З використанням встановлених коефіцієнтів регресії, що входять в емпіричні залежності $k_1=F(t)$ та $k_2=F(t;S,K)$, проведено зіставлення даних експерименту з даними, отриманими при використанні моделі розпаду 1-го порядку з відповідними значення k_1 та k_2 , що показало задовільну збіжність, з коефіцієнтом детермінації на рівні 0,99. Таким чином використання кінетичної моделі розпаду 1-го порядку дозволяє адекватно описувати процес періодичного метанового бродіння. На основі даної моделі визначено кінетичні параметри росту популяції ацетокластичних метаногенів k_{\max} та K_S . При цьому, залежність k_{\max} від величини частки СОР СК в суміші з ГС має нелінійний характер, з вираженим оптимумом при зброджуванні суміші з часткою СОР СК 50%.

8. Початкова концентрація органічної речовини субстратів в реакторі незначно позначається на величині питомого виходу біогазу/метану в періодичному процесі метанового бродіння. При цьому, однакові значення величини накопиченого виходу біогазу/метану досягаються, при збільшенні такої концентрації, за більш тривалий проміжок часу. Збільшення початкової концентрації СОР суттєво позначається на тривалості лаг-фази процесу метанового бродіння. Окрім цього, існує гранична величина концентрації СОР субстратів в суміші з інокулятом, за якої процес метаногенезу не відбувається, що свідчить про критичне інгібування метаболізму метаногенних бактерій.

9. Величина питомого виходу CH_4 з 1 кг СОР для різних вітчизняних гібридів кукурудзи на силос, досліджених в роботі, варіюється в межах $\pm 14,6\%$, що свідчить на істотний вплив гібриду та фактору внесення удобрення під вирощування кукурудзи, причому внесення добрив в більшості випадків позитивно позначається на збільшенні цього показника. Істотний вплив на питомий вихід CH_4 мають також співвідношення С:Н та С:Р в кукурудзі. Такий вплив проявляється у підвищених показниках виходу CH_4 для гібридів з більш

високими значеннями співвідношення C:N (більш виражена закономірність впливу) та C:P (закономірність впливу є менш вираженою).

10. Потенціал виробництва CH_4 при вирощуванні досліджених гібридів кукурудзи на 1 га землі складає від 3,7 до 5,7 тис. $\text{nm}^3\text{CH}_4/\text{рік}$ і є порівнюваним за величиною зі спеціальними енергетичними гібридами кукурудзи, що використовується для виробництва біогазу в країнах ЄС.

РОЗДІЛ 3

ЧИСЛОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ВИХОДУ МЕТАНУ ПРИ СУМІСНОМУ МЕТАНОВОМУ БРОДІННІ ГНОЙОВИХ ВІДХОДІВ ТА СИЛОСУ КУКУРУДЗИ В БІОРЕАКТОРІ ПОВНОГО ЗМІШУВАННЯ ПРОТОЧНОГО ТИПУ

3.1 Математична модель біореактора повного змішування проточного типу та її застосування для чисельного дослідження показників виходу метану

В даній роботі, виконується числове дослідження показників виходу метану при роботі біореактора метанового бродіння проточного типу, що працює за принципом повного змішування (типу SCTR). В ідеалізованому випадку, робота такого типу біореактора описується відомою математичною моделлю хемостата [35, 98, 99]. Принцип дії хемостата (рис. 3.1) полягає в наступному.

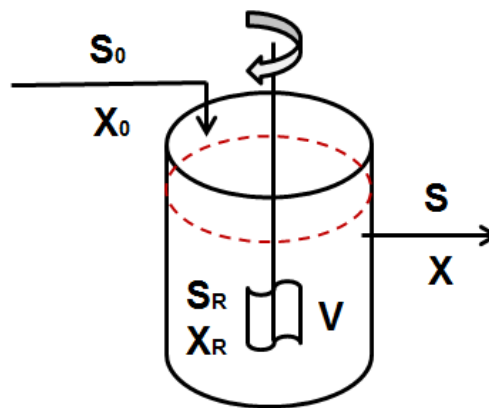


Рис. 3.1. Схематична модель роботи хемостата

Свіжа порція субстрату об'ємом Q , що містить масу органічної речовини S_0 субстрату та клітинної маси бактерій X_0 , подається в резервуар об'ємом V , де повністю змішується з умістом реактора, що містить масу органічної речовини субстрату S_R та клітинної маси бактерій X_R , що характеризується кінетичними параметрами росту k та K_S . Одночасно порція суміші зброженої маси та

свіжого субстрату, що містить масу органічної речовини субстрату S та біомаси бактерій X , рівним об'ємом Q видаляється за межі реактора. При цьому, якщо незмінними у часі залишаються величини Q , S_0 та X_0 , величини V , S_R , X_R , S , X також залишаються незмінними.

В даній роботі чисельне дослідження роботи біореактора типу CSTR виконується стосовно однієї популяції ацетокластичних метаногенів, нехтуючи ростом популяцій бактерій, що обумовлюють проміжні етапи перетворення органічної речовини. Вибір такого підходу обґрунтовується тим, що ацетокластичні метаногени характеризуються найменшими швидкостями росту, а відтак є найбільш чутливими до вимивання з біореактора. При цьому вони обумовлюють домінуючу частку (до 70%) продуктивності біореактора за виходом метану. В математичній моделі біореактора в подальшому використовуються кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу, визначені на основі аналізу даних експериментальних досліджень.

Запишемо відому модель хемостата в диференційній формі для лімітуючої реакції ацетокластичного метаногенезу та відповідного росту популяції ацетокластичних метаногенів:

$$VS'_{R,HAc} = Q(S_{HAc,0} - S_{R,HAc}) - \frac{1}{Y_{X_{ac}/S_{HAc}}} VX_{R,ac} k_{max} \frac{S_{R,HAc}}{K_S + S_{R,HAc}}, \quad (3.1)$$

$$VX'_{R,ac} = VX_{R,ac} k_{max} \frac{S_{R,HAc}}{K_S + S_{R,HAc}} - QX_{R,HAc},$$

де $S_{R,HAc}$ – концентрація біодоступної органічної речовини субстрату в реакторі, $\text{г}_{\text{екв.}} \text{Нас/л}$; $S_{HAc,0}$ – концентрація біодоступної органічної речовини в свіжому субстраті, що подається в біореактор, $\text{г}_{\text{екв.}} \text{Нас/л}$; $X_{R,ac}$ – концентрація клітинної маси ацетокластичних метаногенів в реакторі, $\text{г}_{\text{к.м.}}/\text{л}$; $Y_{X_{ac}/S_{HAc}}$ – вихід клітинної маси ацетокластичних метаногенів при розпаді одиниці еквівалентної маси ацетату, $\text{г}_{\text{к.м.}}/\text{г}_{\text{екв.}} \text{Нас}$; k_{max} – максимальна питома швидкість реакції

ацетокластичного метаногенезу, 1/добу; K_S – константа напівнасичення, $\Gamma_{\text{екв. НAc/л}}$.

Концентрація біодоступної органічної речовини в свіжому субстраті визначається згідно залежності:

$$S_{\text{HAc},0} = K_{\text{HAc/VS}} \cdot S_0 \quad (3.2)$$

де $K_{\text{HAc/VS}}$ – коефіцієнт пропорційності, що дорівнює співвідношенню сумарної еквівалентної маси \tilde{S}_0 , визначеної за результатами експериментальних досліджень, до початкової маси СОР в субстраті S_0 , $\Gamma_{\text{екв. НAc/гСОР}}$.

Розділивши обидві частини в системі рівнянь 3.1 на об'єм V , запишемо:

$$S'_{R,\text{HAc}} = D(S_{\text{HAc},0} - S_{R,\text{HAc}}) - \frac{1}{Y_{X_{ac}/S_{\text{HAc}}}} X_{R,ac} k_{\text{max}} \frac{S_{R,\text{HAc}}}{K_S + S_{R,\text{HAc}}}, \quad (3.3)$$

$$X'_{R,ac} = X_{R,ac} \left(k_{\text{max}} \frac{S_{R,\text{HAc}}}{K_S + S_{R,\text{HAc}}} - D \right),$$

де $D = Q/V$ – коефіцієнт розбавлення або гідравлічне навантаження реактора, 1/добу.

Оберненою величиною до гідравлічного навантаження є тривалість зброджування T , діб, що показує середній час перебування частки речовини в реакторі.

Для системи рівнянь 3.3 початковими умовами є $S_R(t=0) = S_0$ та $X_R(t=0) = X_0$. З урахуванням початкових умов та нехтуючи початковим вмістом клітинної маси бактерій в субстраті X_0 , що вноситься в реактор, для стаціонарного режиму роботи біореактора система рівнянь 3.3 записується:

$$D(S_{\text{HAc},0} - S_{R,\text{HAc}}) - \frac{1}{Y_{X_{ac}/S_{\text{HAc}}}} k_{\text{max}} \frac{S_{R,\text{HAc}}}{K_S + S_{R,\text{HAc}}} X_{R,ac} = 0, \quad (3.4)$$

$$X_{R,ac} \left(\frac{k_{\text{max}} S_{R,\text{HAc}}}{K_S + S_{R,\text{HAc}}} - D \right) = 0.$$

З інженерної точки зору, при розробці технологічного режиму роботи біореактора, доцільним є пошук таких вхідних параметрів, за яких потік клітинної маси ацетокластичних метаногенів DX_{ac} буде найбільшим, а відтак вихід цільового продукту CH_4 буде сягати свого максимуму.

З урахуванням відповідних перетворень, запишемо систему рівнянь 3.4 у вигляді:

$$F = DX_{R,ac} = \frac{D(K_S + S_{HAc,0})}{Y_{X_{ac}/S_{HAc}} (k_{max} - D)} \left[\frac{k_{max} S_{HAc,0}}{K_S + S_{HAc,0}} - D \right]. \quad (3.5)$$

Аналіз рівняння 3.5 показує наявність двох характерних точок на кривій, що описує дану залежність, а саме:

- точку, що відповідає граничному гідравлічному навантаженню, коли $(DX_R) \rightarrow 0$. Значення граничного гідравлічного навантаження можна визначається як:

$$D_{lim} = \frac{k_{max}}{1 + \frac{K_S}{S_{HAc,0}}}; \quad (3.6)$$

- точку, що відповідає гідравлічному навантаженню, при якому $DX_{ac} \rightarrow \max$. Значення гідравлічного навантаження, що відповідає даній точці можна визначити як:

$$D_{(P_{CH_4} \rightarrow \max)} = k_{max} \left[1 - \sqrt{\frac{K_S}{K_S + S_{HAc,0}}} \right]. \quad (3.7)$$

Числовий аналіз рівняння 3.5 також дозволяє визначити ряд важливих технологічних параметрів, а саме:

- розрахункову величину органічного навантаження $R = DS_0$, кгСОР/м³/добу, та гідравлічного навантаження D , 1/добу;
- розрахунковий об'єм біореактора V , м³, та необхідний час зброджування T , діб;
- питому швидкість виходу CH_4 з одиниці об'єму біореактора P_{CH_4} , м³CH₄/м³/добу;

- розрахунковий ступінь розпаду СОР субстрату E , %.

Розрахунковий об'єм біореактора V можна визначити за залежністю:

$$V = \frac{QS_0}{R_{VS}}. \quad (3.8)$$

Питома швидкість виходу метану P_{CH_4} , $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{м}^3/\text{добу}$, визначається згідно залежності:

$$P_{CH_4} = \frac{1.43 \cdot D \cdot X_{ac,R} \cdot Y_{CH_4/S}}{\rho_{CH_4} \cdot Y_{X_{ac}/S}}, \quad (3.9)$$

де 1,43 – коефіцієнт, що враховує додаткових 30% виходу CH_4 в результаті водневотрофного метаногенезу; ρ_{CH_4} – густина метану, рівна $0,717 \text{ кг}/\text{нм}^3$; $X_{ac,R}$ – концентрація ацетокластичних метаногенів в біореакторі, $\text{г}_{\text{к.м.}}/\text{л}$, яка оцінюється з використанням наступної залежності:

$$X_{R,ac} = Y_{X_{ac}/S_{HAc}} \left[S_{HAc,0} - \frac{D \cdot K_s}{k_{\max} - D} \right]. \quad (3.10)$$

Питомий вихід CH_4 з одиниці маси СОР субстрату $Q_{CH_4,T}$, $\text{нм}^3\text{CH}_4/\text{кгСОР}$, внесеної в реактор, можна визначити згідно р-ння 2.43:

$$Q_{CH_4,T} = \frac{P_{CH_4}}{R_{VS}} \quad (3.11)$$

Для оцінки матеріального балансу органічної речовини субстратів та клітинної маси бактерій в біореакторі використано наступні залежності:

- при визначенні концентрації клітинної маси консорціуму бактерій в біореакторі X_R , $\text{г}_{\text{к.м.}}/\text{л}$:

$$X_R = Y_{X/S} (S_{HAc,0} - S_{HAc,T}) \quad (3.12)$$

де $Y_{X/S}$ – питома швидкість виходу клітинної маси консорціуму бактерій при розпаді одиниці маси органічної речовини в процесі метанового бродіння, приймається $0,07 \text{ г}_{\text{к.м.}}/\text{г}_{\text{екв.Нас}}$; $S_{HAc,T}$ – концентрація біодоступної органічної речовини в біореакторі при тривалості процесу $T = 1/D$, $\text{г}_{\text{екв.Нас}}/\text{л}$;

- при визначенні концентрації біодоступної органічної речовини субстрату $S_{HAc,T}$, $\Gamma_{екв.НAc/л}$:

$$S_{HAc,T} = \frac{D \cdot K_S}{k_{max} - D} \quad (3.13)$$

- при визначенні концентрації органічної речовини субстрату (за СОР) S_T , $\Gamma_{екв.НAc/л}$:

$$S_T = S_0 - (S_{HAc,0} - S_{HAc,T}) \cdot K_{VS/HAc} \quad (3.14)$$

де $K_{VS/HAc}$ – коефіцієнт пропорційності, що визначається як:

$$K_{VS/HAc} = \frac{S_0 E_{VS,період}}{S_{HAc,0}} \quad (3.15)$$

де $E_{VS,період}$ – ступінь розпаду органічної речовини субстрату, встановлений за результатами періодичного метанового бродіння, %.

- при визначенні ступеня виходу метану за період T , E_{CH_4} , %:

$$E_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4,T}}{Q_{CH_4,період}} \quad (3.16)$$

де $Q_{CH_4,період}$ – максимальний питомий вихід метану на одиницю маси СОР, встановлений за результатами періодичного метанового бродіння, $нм^3CH_4/кгСОР$.

- при визначенні ступеня розпаду СОР субстрату за період T , E_{VS} , %:

$$E_{VS} = 1 - \frac{1}{S_0} \cdot \frac{D \cdot K_S}{k_{max} - D}. \quad (3.17)$$

3.2 Вихідні дані для числового дослідження

При чисельному дослідженні як базові субстрати використовуються гній свиней з вмістом СР 5,7% та зольністю 15,9%, а також силос кукурудзи з вмістом СР 30,0% та зольністю 5,0%. При моделюванні конверсії органічної

речовини в метан в умовах проточного режиму роботи біореактора типу CSTR використовувались суміші з аналогічними пропорціями СОР ГС та СОР СК, що досліджувались в періодичному процесі метанового бродіння, а саме ГС100%, ГС85%:СК15%, ГС70%:СК30%, ГС50%:СК50%, ГС25%:СК75%, СК100%.

В таблиці 3.1 наведено прийняті до розрахунку величини початкових концентрацій СОР суміші субстратів S_0 , ступеня розпаду органічної речовини $E_{VS,період}$, максимального питомого виходу метану $Q_{CH_4,період}$, початкових еквівалентних концентрацій ацетату $S_{HAc,0}$, коефіцієнтів пропорційності $K_{VS/HAc}$ та $K_{HAc/VS}$ та кінетичних параметрів k_{max} та K_S , що встановлені за результатами експериментальних досліджень періодичного процесу метанового бродіння сумішею ГС та СК. Вихід клітинної маси ацетокластичних метаногенів прийнято $0,04 \text{ г}_{к.м.}/\text{г}_{екв.НAc}$.

Таблиця 3.1

Вихідні дані для числового дослідження показників виходу CH_4 в біореакторі проточного типу CSTR

Показник		Значення показника при частці СОР СК у суміші з ГС, %					
Позначення	Розмірність	0	15	30	50	75	100
S_0	гСОР/кг	47,6	61,0	79,2	108,0	159,6	279,3
$E_{VS,період}$	%	61,7	57,2	56,2	56,4	54,4	45,1
$Q_{CH_4,період}$	нм ³ CH ₄ /кгСОР	0,4227	0,4032	0,3755	0,3514	0,3399	0,2699
$K_{VS/HAc}$	гСОР/г _{екв.} НAc	0,7322	0,7154	0,7612	0,8169	0,8144	0,8689
$K_{HAc/VS}$	г _{екв.} НAc/гСОР	0,8423	0,8	0,7378	0,6904	0,6679	0,5183
$S_{HAc,0}$	г _{екв.} НAc/кг	44,1	53,7	64,3	82,0	117,3	159,2
k_{max}	1/добу	0,0623	0,0785	0,0862	0,088	0,082	0,0725
K_S	г _{екв.} НAc/кг	18,0	21,2	23,1	25,6	33,7	36,7

3.3 Результати числових досліджень

3.3.1 Вплив величини органічного та гідравлічного навантаження на показники виходу метану

На рисунку 3.2 та рисунку 3.3 представлено графічні залежності питомої швидкості виходу CH_4 від величини органічного та гідравлічного навантаження, відповідно, при зброджуванні сумішей ГС та СК в біореакторі типу CSTR.

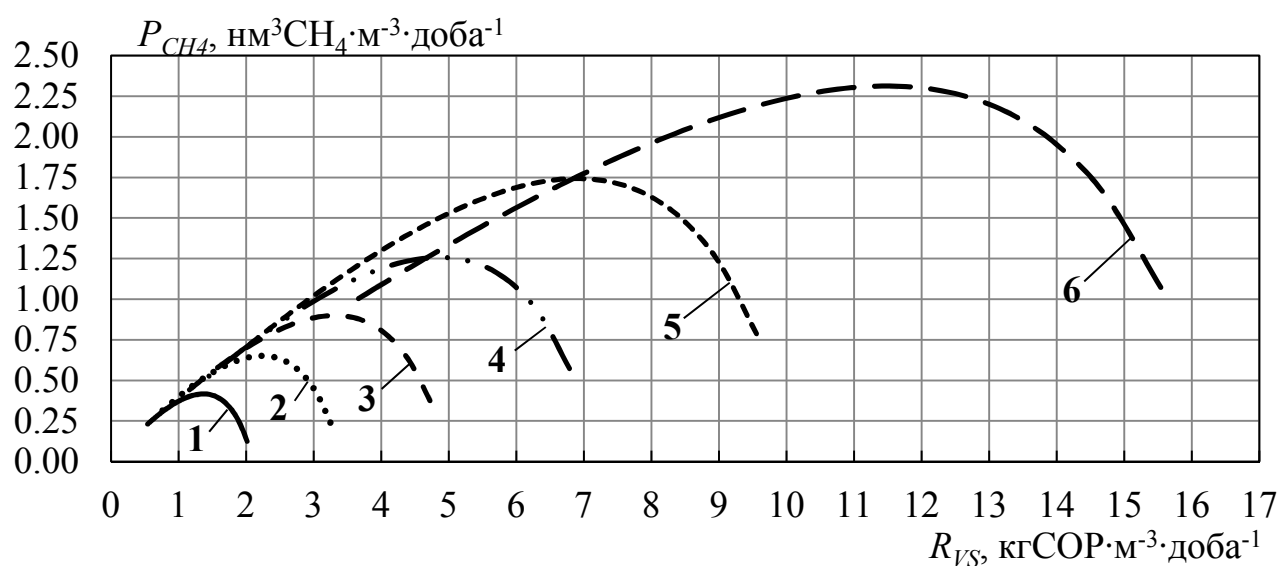


Рис. 3.2. Залежність питомої швидкості виходу CH_4 від R_{VS} : 1 - ГС100%; 2 - ГС85%:СК15%; 3 - ГС70%:СК30%; 4 - ГС50%:СК50%; 5 - ГС25%:СК75%; 6 - СК100%

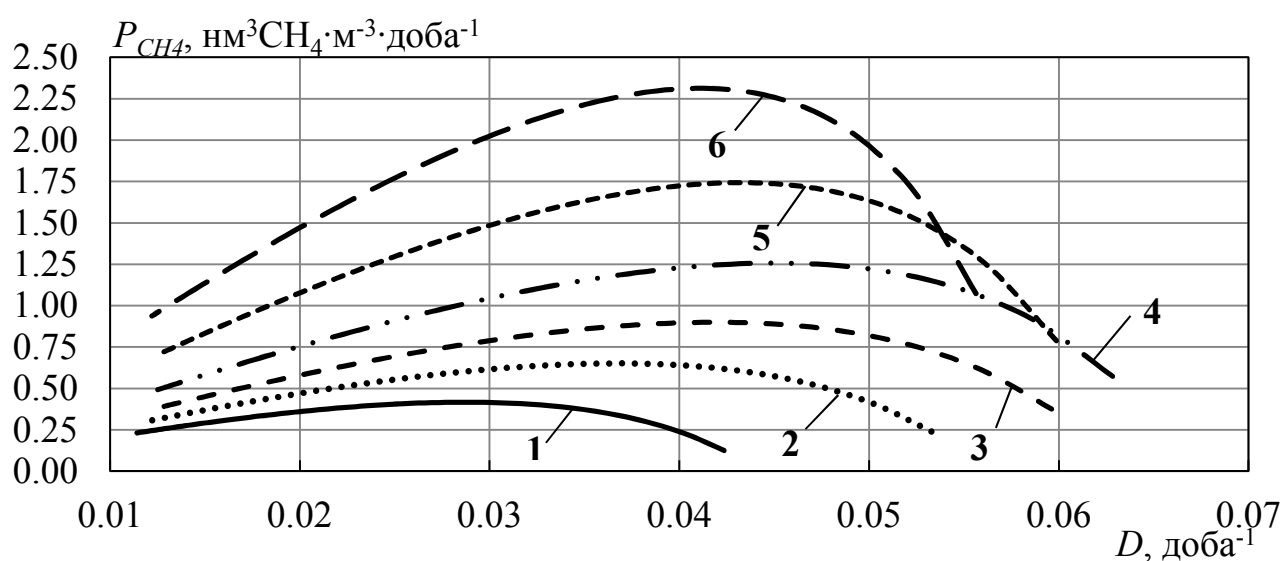


Рис. 3.3. Залежність питомої швидкості виходу CH_4 від D : 1 - ГС100%; 2 - ГС85%:СК15%; 3 - ГС70%:СК30%; 4 - ГС50%:СК50%; 5 - ГС25%:СК75%; 6 - СК100%

Видно, що при збільшенні частки СОР СК в суміші, значно зростає величина питомої швидкості виходу CH_4 , що добре корелюється з результатами експериментальних досліджень в періодичному процесі метанового бродіння.

Так, при моно-зброджуванні ГС найвище значення цього показника складе $0,417 \text{ нм}^3\text{CH}_4/\text{м}^3/\text{добу}$ і буде досягнуто при тривалості процесу 34,8 діб та відповідному органічному навантаженні $1,37 \text{ кгСОР}/\text{м}^3/\text{добу}$. Такий показник виходу CH_4 не можна вважати достатньо ефективним, оскільки для прийнятної економічної ефективності БГУ він повинен складати не менше $0,5 \text{ нм}^3\text{CH}_4/\text{м}^3/\text{добу}$ [151]. Збільшення концентрації органічної речовини в гнойових стоках в 1,5 рази до $71,4 \text{ гСОР}/\text{кг}$ дозволило б підвищити питому швидкість виходу CH_4 на 83,7% до $0,766 \text{ нм}^3\text{CH}_4/\text{м}^3/\text{добу}$ (без урахування фактору інгібування підвищеним вмістом амонійного азоту), що вказує на доцільність, з точки зору виробництва біогазу, запобігання потрапляння надмірної кількості води в гнойові відходи. Розбалансування процесу метанового бродіння внаслідок повного вимивання метаногенів може спостерігатись при гідравлічному навантаженні $0,049 \text{ л}/\text{добу}$, що відповідає органічному навантаженню $3,495 \text{ кгСОР}/\text{м}^3/\text{добу}$.

При додаванні до ГС 15% СК (за СОР) найбільше значення питомої швидкості виходу CH_4 зросте на 56,1% до $0,651 \text{ нм}^3\text{CH}_4/\text{м}^3/\text{добу}$ при органічному навантаженні $2,28 \text{ кгСОР}/\text{м}^3/\text{добу}$. Подальше збільшення частки СОР СК до 30% дозволяє підвищити швидкість виходу CH_4 , у порівнянні з моно-зброджуванням ГС, на 115,7%, до 50% – у 2 рази, і до 75% - у 3,2 рази.

За результатами числового дослідження виявлено, що різниця в значеннях питомої швидкості виходу CH_4 між різними типами сумішей є тим більшою, чим більшою є величина гідравлічного навантаження. Втім, приріст такої різниці, при величинах D , близьких до D_{lim} , стає помітно меншим, особливо при порівнянні сумішей з більш високим вмістом СК.

До таблиці 3.2 зведено розраховані значення $P_{\text{CH}_4, \text{max}}$, та відповідні їм значення показників R_{VS} , D , Q_{CH_4} , E_{CH_4} а також мінімальні терміни процесу

зброджування, що відповідають D_{lim} та відповідні величини органічного навантаження.

Таблиця 3.2

Технологічні режими та показники виходу CH_4 при $P_{CH_4} = \max$ та $P_{CH_4} = 0$

Показник		Значення показника при частці СОР СК у суміші з ГС, %					
Позначення	Розмірність	0	15	30	50	75	100
$P_{CH_4, \max}$	нм ³ CH ₄ /м ³ /добу	0,417	0,651	0,899	1,257	1,741	2,312
$D_{(P_{CH_4} \rightarrow \max)}$	1/добу	0,0288	0,0367	0,0419	0,0451	0,0432	0,0411
$Q_{CH_4(P_{CH_4} \rightarrow \max)}$	нм ³ CH ₄ /кгСОР	0,303	0,286	0,27	0,255	0,248	0,1984
E_{CH_4}	%	71,7	70,9	71,9	72,6	72,9	75,2
$R_{VS(P_{CH_4} \rightarrow \max)}$	кгСОР/м ³ /добу	1,37	2,28	3,33	4,93	7,03	11,65
D_{lim}	1/добу	0,0442	0,0563	0,0634	0,067	0,6368	0,0589
$R_{VS(D=D_{lim})}$	кгСОР/м ³ /добу	2,1	3,43	5,02	7,24	10,16	16,46

З даних, наведених в таблиці 3.2 видно, що при досягненні найвищих показників питомої швидкості виходу CH_4 ступінь конверсії біодоступної органічної речовини субстратів в біогаз складає лише 70,9-72,9%. Це означає, що забезпечення найвищої питомої продуктивності одиниці об'єму біореактора не дозволяє в повній мірі використати потенціал виробництва біогазу з внесених субстратів. Відтак, критерій для вибору технологічного режиму, за яким питома швидкість виходу CH_4 з одиниці об'єму біореактора сягає можливого максимуму, може бути не оптимальним. Подібні спостереження та висновки наводяться також в роботі [35].

При збільшенні концентрації СОР СК в суміші помітно збільшується величина граничного гідравлічного навантаження D_{lim} . Це вказує на позитивну роль додавання СК до рідких гнойових відходів в забезпеченні стійкого процесу метаногенезу в більш широкому діапазоні величин гідравлічних навантажень.

Збільшення ступеня конверсії органічної речовини досягається при збільшенні тривалості процесу та відповідному зниженні органічного навантаження (рис. 3.4, рис. 3.5).

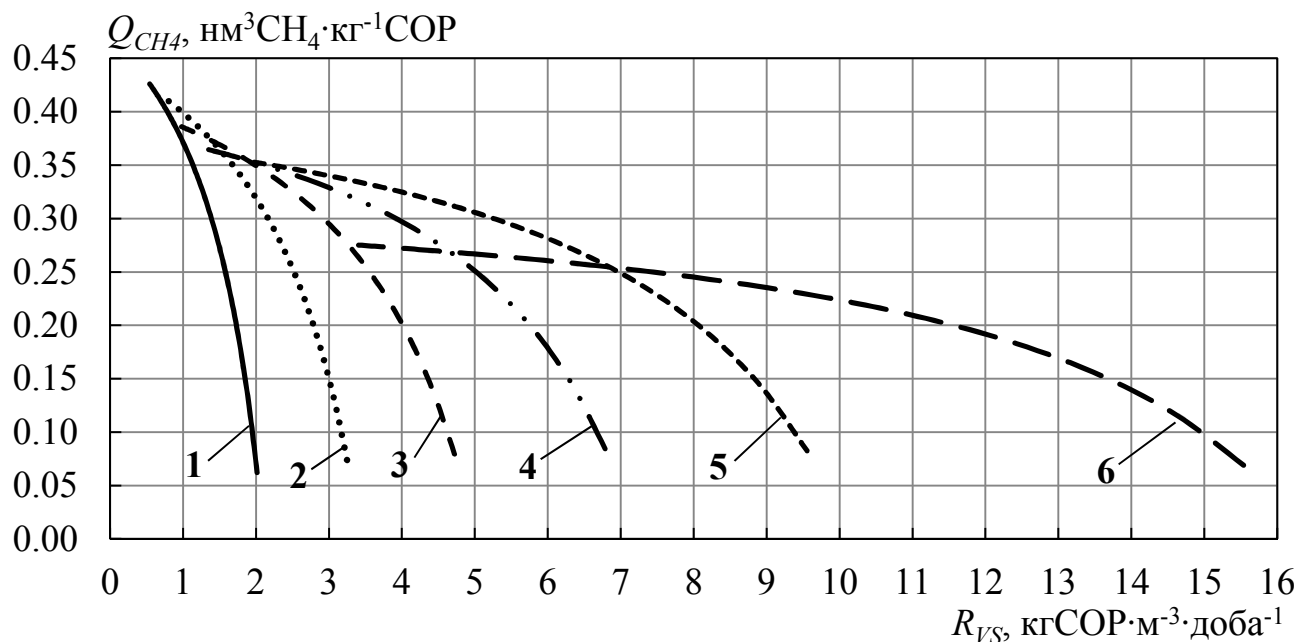


Рис. 3.4. Залежність питомого виходу CH_4 на 1 кг СОР від R_{VS} : 1 - ГС100%; 2 - ГС85%:СК15%; 3 - ГС70%:СК30%; 4 - ГС50%:СК50%; 5 - ГС25%:СК75%; 6 - СК100%

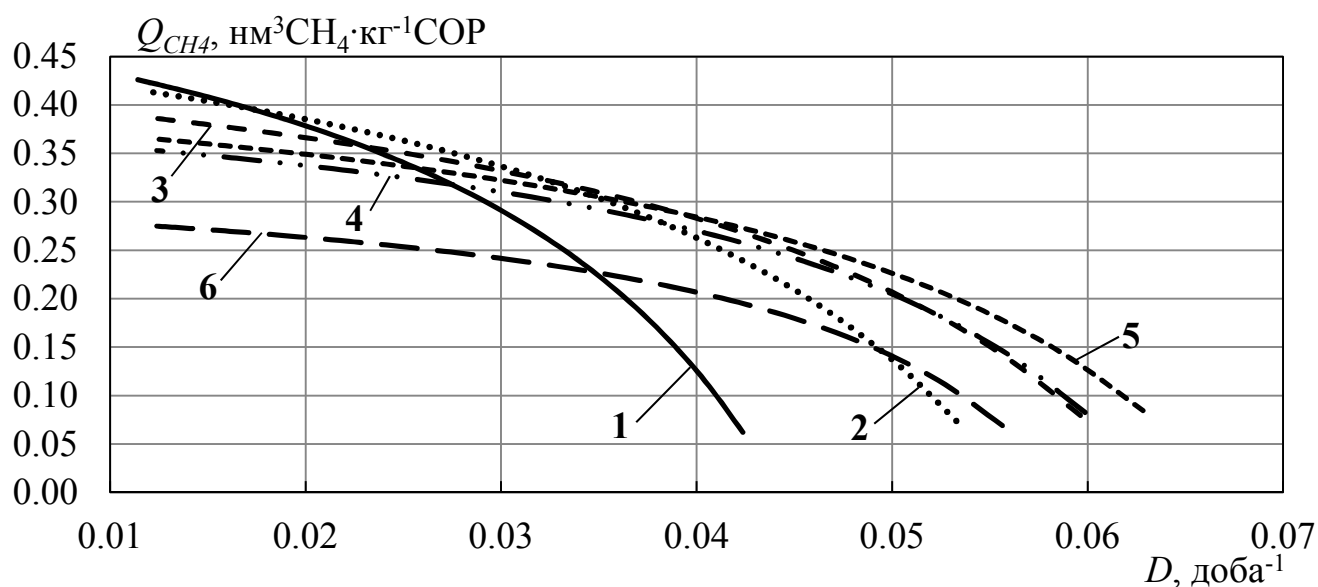


Рис. 3.5. Залежність питомого виходу CH_4 на 1 кг СОР від D : 1 - ГС100%; 2 - ГС85%:СК15%; 3 - ГС70%:СК30%; 4 - ГС50%:СК50%; 5 - ГС25%:СК75%; 6 - СК100%

Втім, збільшення тривалості процесу після досягнення максимального значення показника швидкості виходу CH_4 веде до пропорційного зменшення останнього, а тому може бути доцільним лише до певної межі.

3.3.2 Матеріальні баланси

Складення матеріального балансу органічної речовини субстрату та клітинної маси консорціуму бактерій в реакторі дозволяє визначити граничний режим органічного навантаження біореактора, при якому може спостерігатись критичне субстратне інгібування процесу метанового бродіння.

В ході експериментальних досліджень (*серія 2*) було виявлено, що граничним співвідношенням органічної речовини суміші ГС25%:СК75%, при якому швидкість утворення CH_4 є близькою до нульової, є $30 \text{ гСОР/г}_{\text{к.м.}}$. З певним допущенням, можна прийняти дану величину як граничну для всіх досліджуваних типів сумішей.

На рис. 3.6-3.11 представлено результати числового дослідження матеріального балансу органічної речовини субстрату та клітинної маси консорціуму бактерій в реакторі при зброджуванні різних типів сумішей ГС та СК.

Виявлено, що зі збільшенням частки СОР СК в суміші з ГС збільшується величина органічного навантаження R_{VS} , при якій величина співвідношення S/X досягає граничного значення $30 \text{ гСОР/г}_{\text{к.м.}}$. Так, при моно-зброджуванні ГС гранична величина R_{VS} складає $1,6 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$, при зброджуванні суміші ГС85%:СК15% - $2,6 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$, ГС70%:СК30% - $3,6 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$, ГС50%:СК50% - $5,2 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$, ГС25%:СК75% - $7,1 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$, СК100% - $8,2 \text{ кгСОР/м}^3/\text{добу}$.

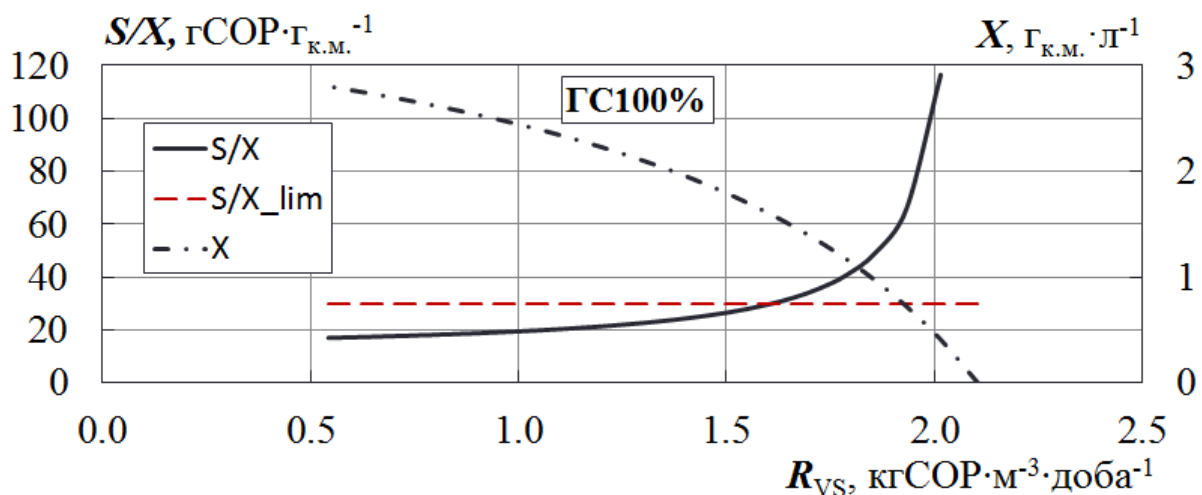


Рис. 3.6. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні моно-субстрату ГС100%

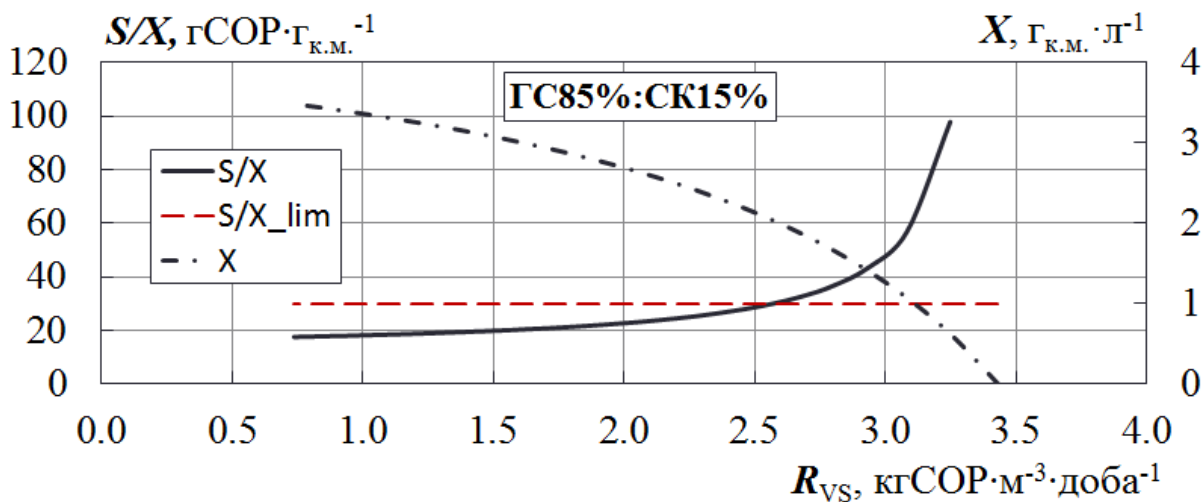


Рис. 3.7. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні суміші ГС85%СК15%

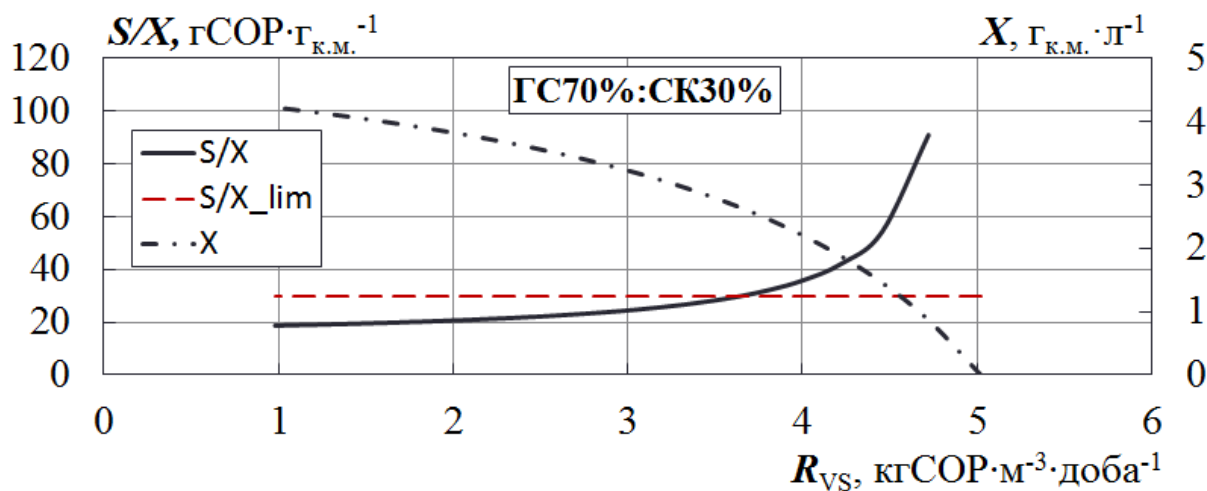


Рис. 3.8. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні суміші ГС70%СК30%

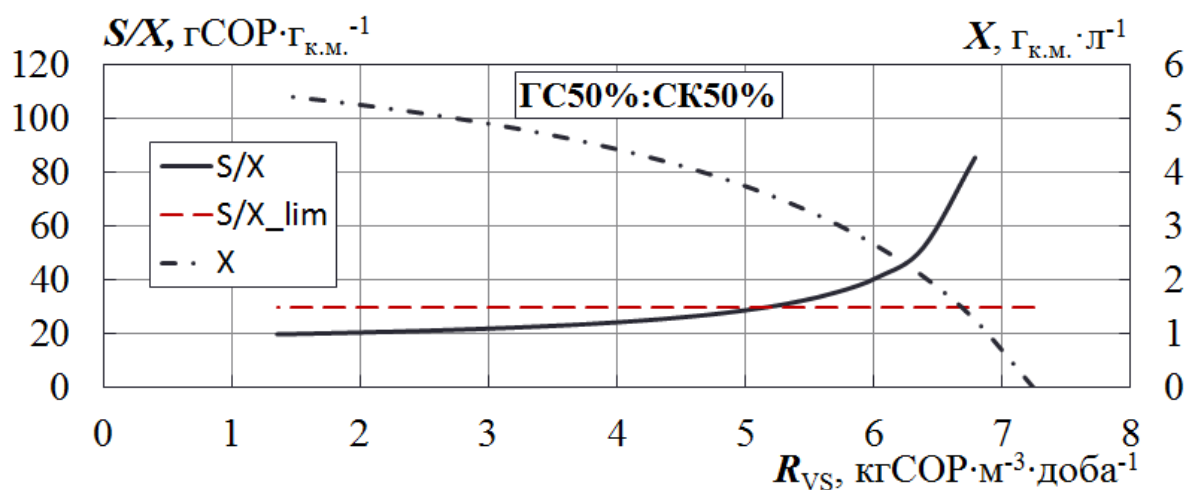


Рис. 3.9. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні суміші ГС50%СК50%

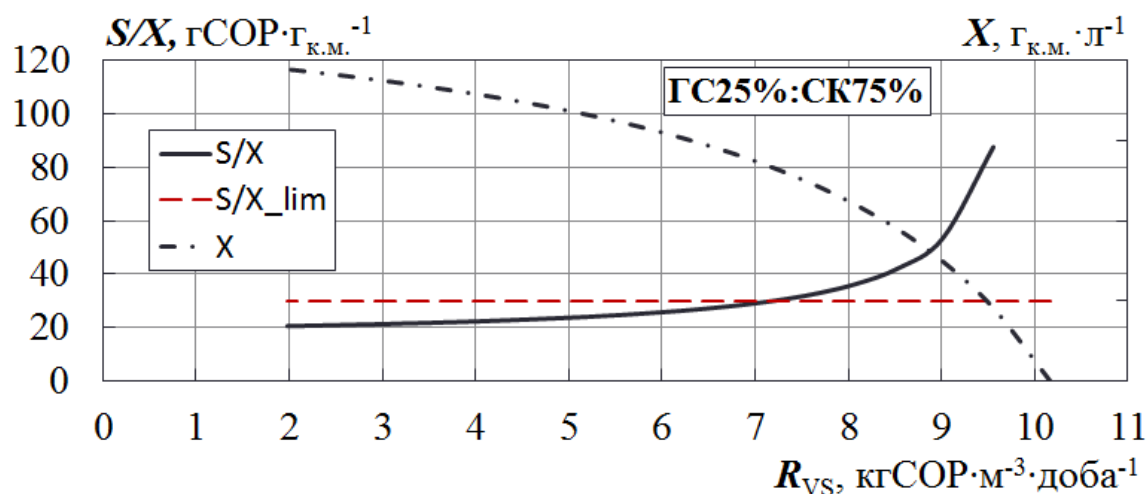


Рис. 3.10. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні суміші ГС25%СК75%

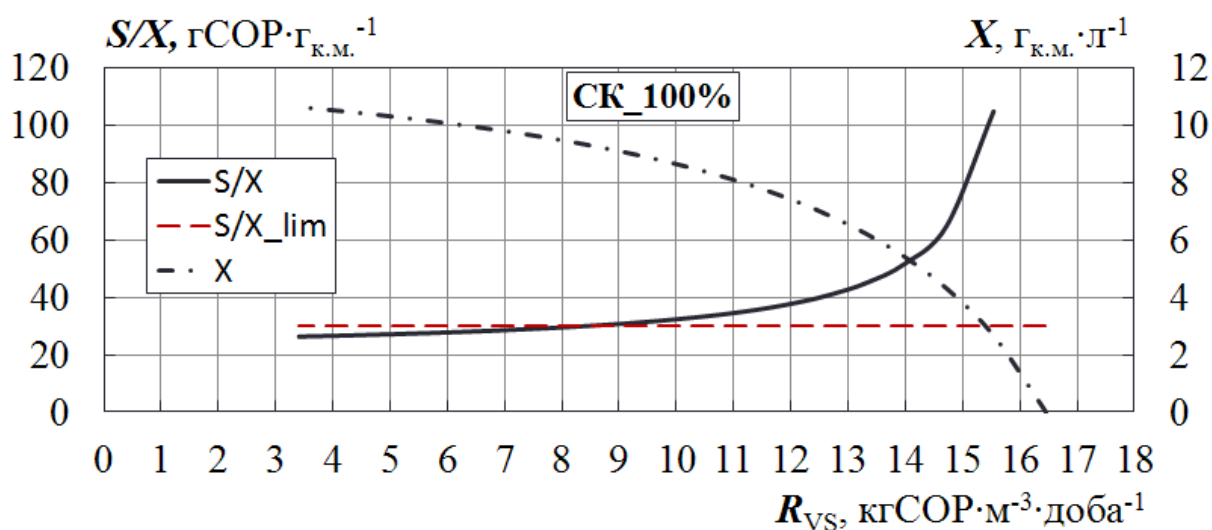


Рис. 3.11. Матеріальний баланс органічної речовини та клітинної маси бактерій при зброджуванні СК100%

Додавання СОР СК в суміші з ГС дозволяє також підтримувати в біореакторі вищі концентрації клітинної маси консорціуму бактерій. Якщо при моно-зброджуванні ГС з вмістом СР 5,7% концентрація клітинної маси бактерій в реакторі, навіть при тривалому періоді зброджування, не перевищує 3 г_{к.м.}/л, то при додаванні 75% СК (за СОР), така концентрація може сягати 8 г_{к.м.}/л.

3.3.3 Порівняння результатів чисельного дослідження з результатами експериментальних досліджень, показниками роботи промислових біогазових установок та результатами досліджень інших авторів

Адекватність величин показників виходу CH_4 при зброджуванні сумішею ГС з СК в біореакторі проточного типу CSTR, визначених шляхом числового дослідження, перевіряється в роботі шляхом їх зіставлення з результатами власних експериментальних досліджень, показниками роботи діючих промислових біогазових реакторів, проектними даними провідної німецької компанії в сфері будівництва БГУ для сумісного зброджування гнойових відходів з силосом кукурудзи, а також даними експериментальних досліджень інших авторів. Також, для перевірки адекватності використаних в роботі методик дослідження показників біогазу з періодичному процесі метанового бродіння, методу визначення кінетичних параметрів та методу чисельного дослідження показників виходу біогазу в біореакторі проточного типу CSTR були проведені аналітичні та експериментальні дослідження, на основі яких було надано рекомендації з вибору оптимальних технологічних режимів та оцінено показники виходу біогазу для двох діючих біогазових установок в Україні.

Зіставлення показників ступеня виходу CH_4 та ступеня розпаду СОР субстратів в часі, оцінених за результатами чисельного дослідження для реактора типу CSTR, та аналогічних показників при зброджуванні досліджуваних сумішей в періодичному процесі метанового бродіння представлено на рис. 3.12-3.17.

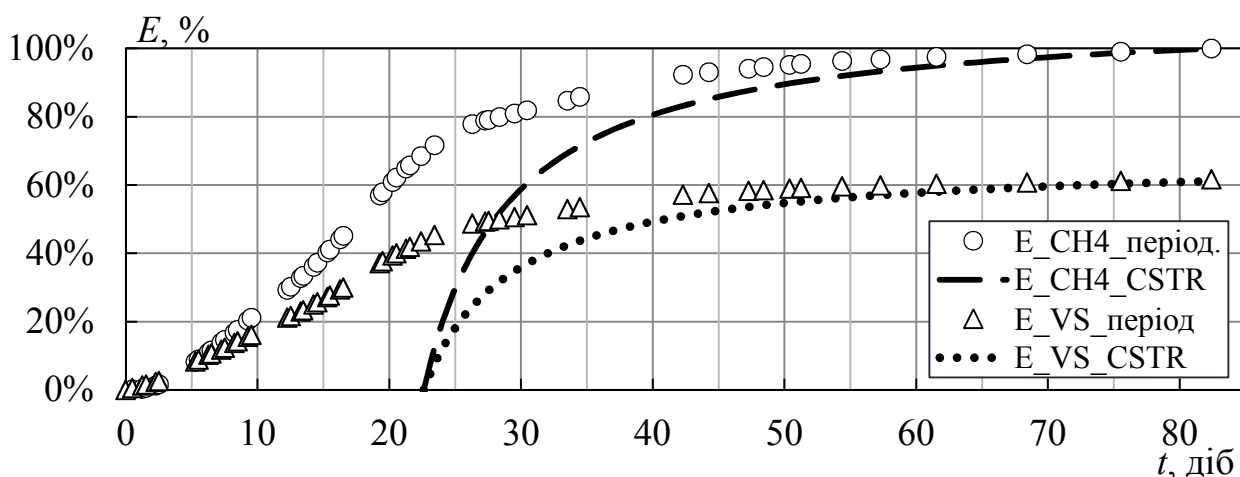


Рис. 3.12. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні моно-субстрату ГС100%

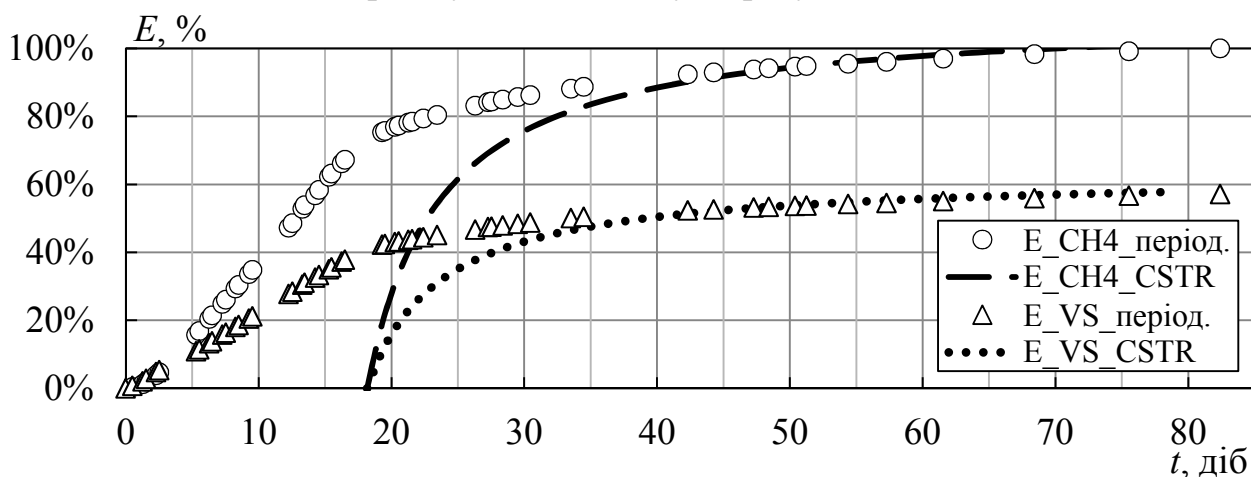


Рис. 3.13. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні суміші ГС85%:СК15%

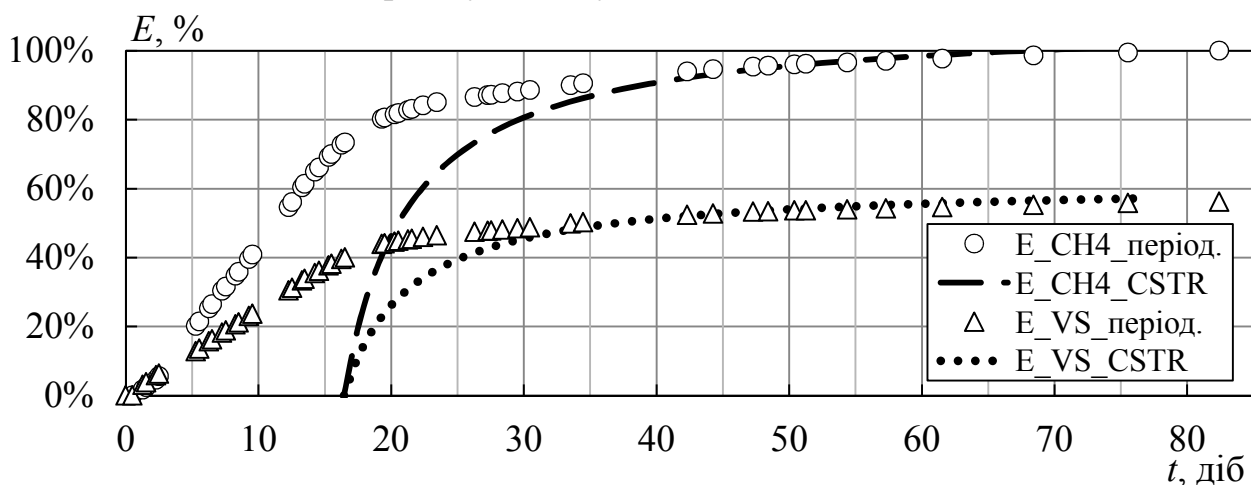


Рис. 3.14. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні суміші ГС70%:СК30%

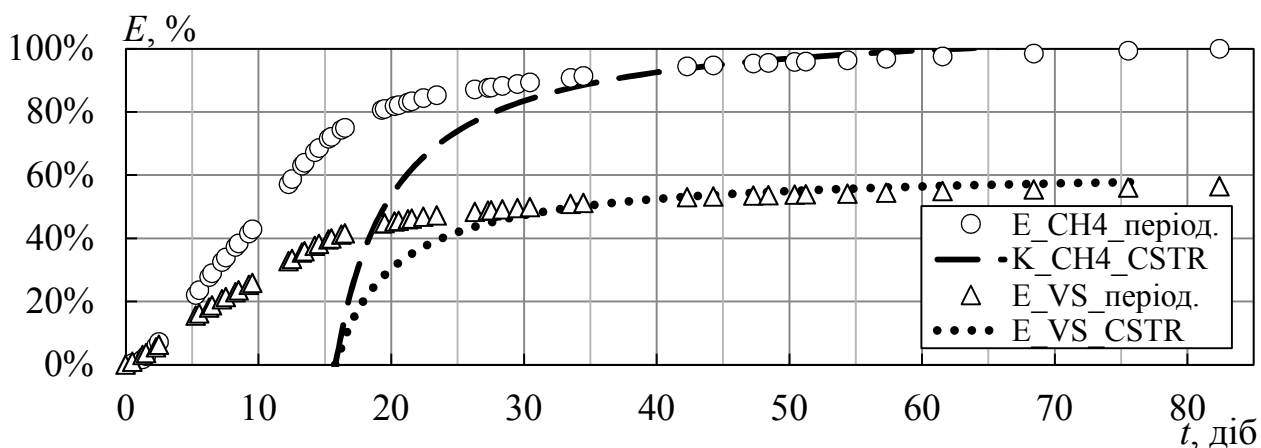


Рис. 3.15. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні суміші ГС50%:СК50%

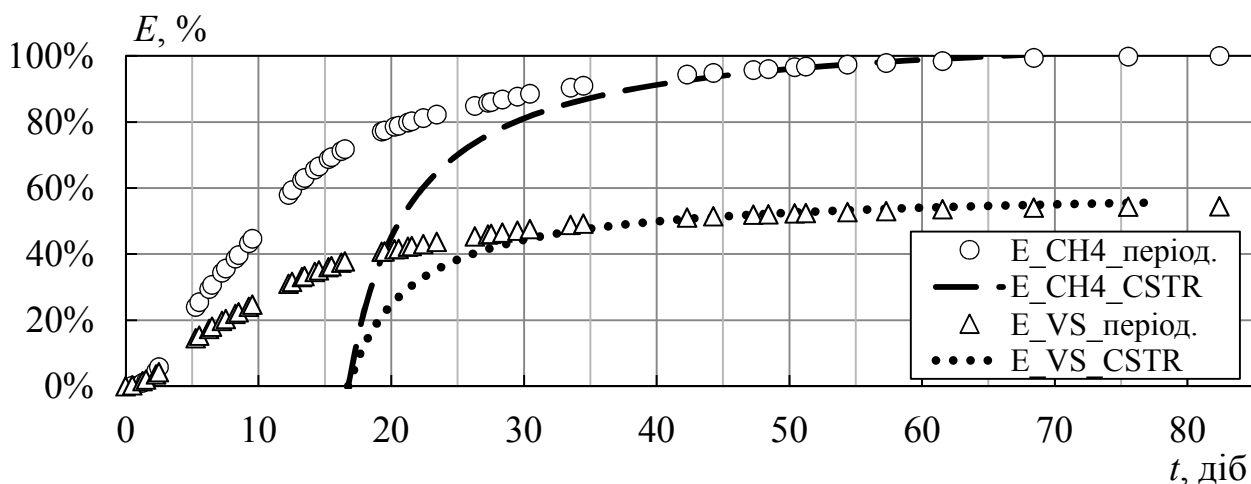


Рис. 3.16. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%

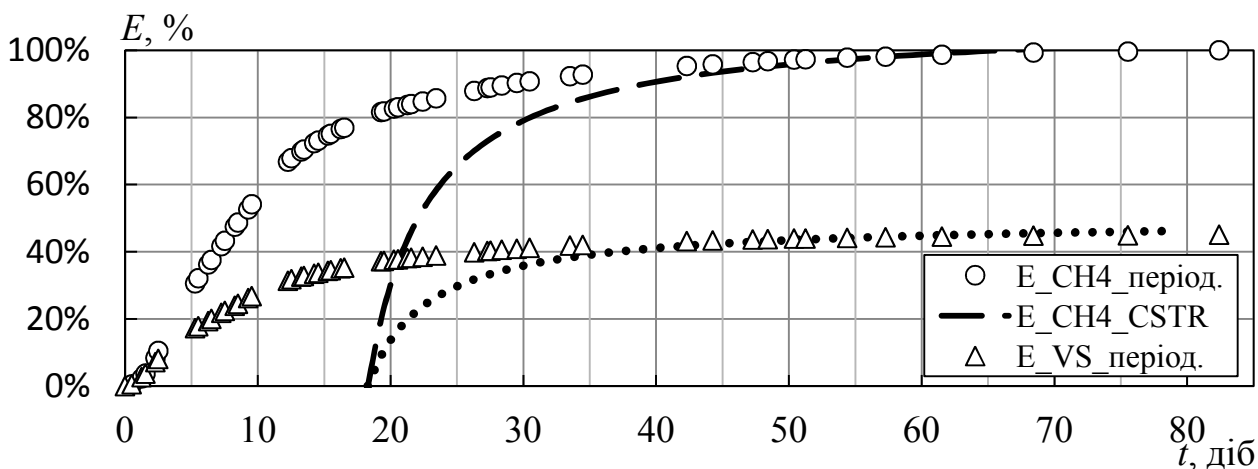


Рис. 3.17. Графічне зіставлення показників ефективності розпаду органічної речовини та виходу CH_4 в часі в періодичному та проточному режимах при зброджуванні суміші СК100%

Результати зіставлення показали, що при зброджуванні всіх досліджених типів сумішей ГС та СК протягом періоду, за який досягається найвищий показник конверсії біодоступної органічної речовини субстратів в біогаз, розбіжність показників E_{CH_4} та E_{VS} не перевищує 3% (табл. 3.3) і може вважатись задовільною.

Таблиця 3.3

Збіжність значень показників E_{CH_4} та E_{VS} при $T=T_{(Q_{ch4} \rightarrow max)}$ для періодичного та проточного процесу метанового бродіння сумішей ГС та СК

Показник		Збіжність показників при частці СОР СК у суміші з ГС, %					
Позначення	Розмірність	0	15	30	50	75	100
Збіжність E_{CH_4}	%	0,8	1,9	1,8	2,4	2,1	2,3
Збіжність E_{VS}	%	-0,1	1,5	2,4	3,0	2,7	2,9

Видно, що задовільна збіжність значень показників E_{CH_4} та E_{VS} спостерігається починаючи з деякої тривалості процесу, що в випадку, наприклад, моно-зброджування ГС складає 50-60 діб. При збільшенні частки СК задовільна збіжність досягається при помітно менших тривалостях процесу – 30-40 діб. Розбіжність показників при тривалостях зброджування до 30 діб пояснюється постійним відведенням порції зброженої маси, що містить частину свіжого субстрату та частину клітинної маси бактерій. Такий результат є закономірним, оскільки при збільшенні гідравлічного навантаження зменшується концентрація бактерій в реакторі, аж до повного вимивання критичної для процесу метанового бродіння популяції ацетокластичних метаногенів. В періодичному режимі зброджування виніс бактеріальної маси з реактора не відбувається, а тому активний розпад органічної речовини відбувається фактично з моменту завершення акліматизації бактерій до умов реакційного середовища.

Для порівняння результатів числових досліджень з показниками роботи діючих промислових БГУ використано дані Спеціального агентства з відновлюваних ресурсів Німеччини (FNR) [120].

На більшості розглянутих БГУ використовуються рослинні ко-субстрати в суміші з гнойовими відходами (як свиней так і ВРХ), а серед рослинних субстратів найбільш часто використовується силос кукурудзи. Переважно використовуються три та більше субстратів одночасно. Наведені показники роботи БГУ характеризують вихід біогазу, вміст в ньому CH_4 , тривалість процесу та органічне навантаження біореакторів.

На рисунку 3.18 показано результати зіставлення показників питомої швидкості виходу CH_4 на діючих БГУ та даних числового дослідження для різних типів сумішей ГС з СК, в залежності від величини органічного навантаження R_{VS} . Для порівняння вибрано діапазон даних числового дослідження, що відповідають найбільш повному ступеню конверсії органічної речовини субстратів.

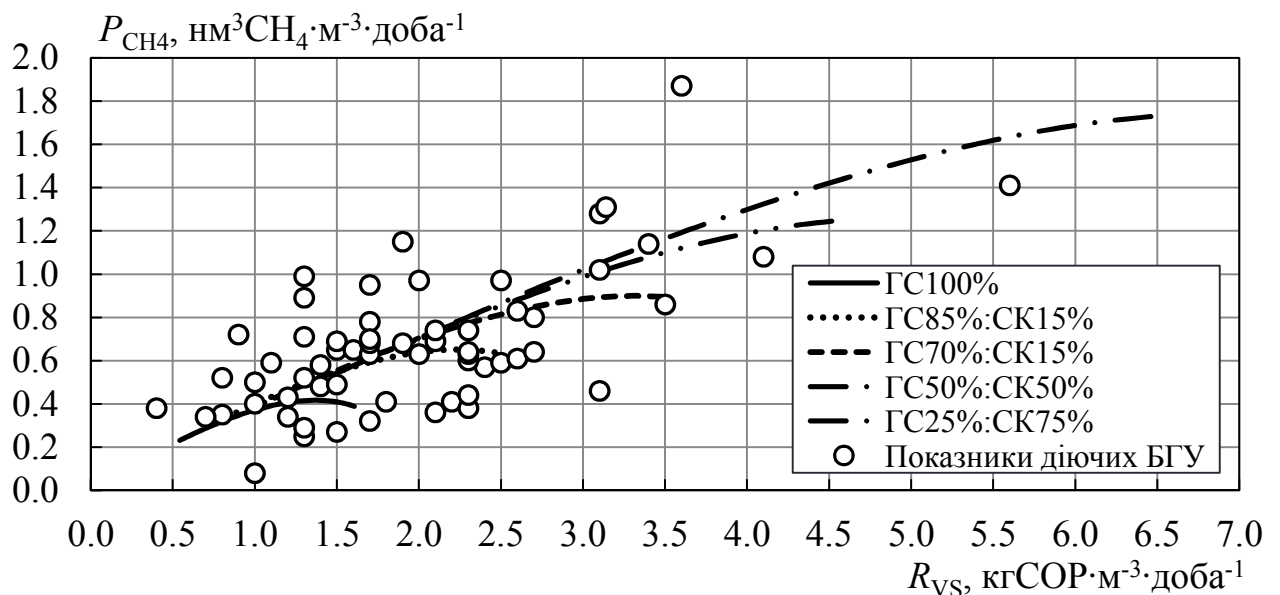


Рис. 3.18. Графічне зіставлення показників роботи діючих БГУ в Німеччині та результатів числового дослідження

Видно, що масив розрахункових значень P_{CH_4} для різних типів сумішей СК з ГС є співставним з показниками роботи БГУ і характеризується схожою

тенденцією до збільшення значень P_{CH_4} при збільшенні величини органічного навантаження.

Адекватність отриманих результатів числового моделювання перевірено також шляхом співставлення їх з проектними даними при зброджуванні найближчих аналогів сумішей ГС з СК з часткою СОР СК 75% та 56%, наведеними в проектно-комерційних пропозиціях однієї з провідних німецьких компаній (*Envitec Biogas AG*), що спеціалізується на технології зброджування силосу кукурудзи. Дані проектні пропозиції будівництва БГУ на базі свиноферм розроблено для умов України.

Так, згідно проектних даних, при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%, за технологічного режиму, що відповідає величинам $R_{VS} = 3,15$ кгСОР/м³/добу та $D = 0,0219$ 1/добу, інтенсивність виходу СН₄ складає 1,126 м³СН₄/м³/добу, а при зброджуванні суміші ГС44%:СК56%, при $R_{VS} = 2,3$ кгСОР/м³/добу та $D = 0,0215$ 1/добу, інтенсивність виходу СН₄ складає 0,758 м³СН₄/м³/добу (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Розрахункові параметри біогазових установок компанії *Envitec Biogas AG*

Показник	Розмірність	БГУ 1	БГУ 2
Витрата гною свиней	т/рік	19500	36300
	тСОР/рік	1479	2779
Витрата силосу кукурудзи	т/рік	15000	12000
	тСОР/рік	4410	3528
Витрата води	т/рік	6600	10500
Концентрація СОР субстратів, S_0	гСОР/л	143,3	107,3
Частка СОР СК в суміші	%	75	56
Робочий об'єм реакторів	м ³ _{роб}	5120	7500
Добовий вихід СН ₄	нм ³ /добу	5765	5687
Органічне навантаження, R_{VS}	кгСОР/м ³ /добу	3,15	2,30
Швидкість виходу СН ₄ , P_{CH_4}	нм ³ СН ₄ /м ³ _{роб} /добу	1,13	0,76
Питомий вихід СН ₄ , Q_{CH_4}	нм ³ СН ₄ /кгСОР	0,357	0,329

Розбіжність цих показників з відповідними показниками, отриманими в результаті числового моделювання, складає: для суміші ГС25%:СК75% - (-3,9%) за показником P_{CH_4} та (-5,6%) за показником Q_{CH_4} ; для суміші ГС44%:СК56% - (+4,9%) за показником P_{CH_4} та (+4,9%) за показником Q_{CH_4} . Графічне зіставлення даних проілюстровано на рисунку 3.19 та рисунку 3.20.

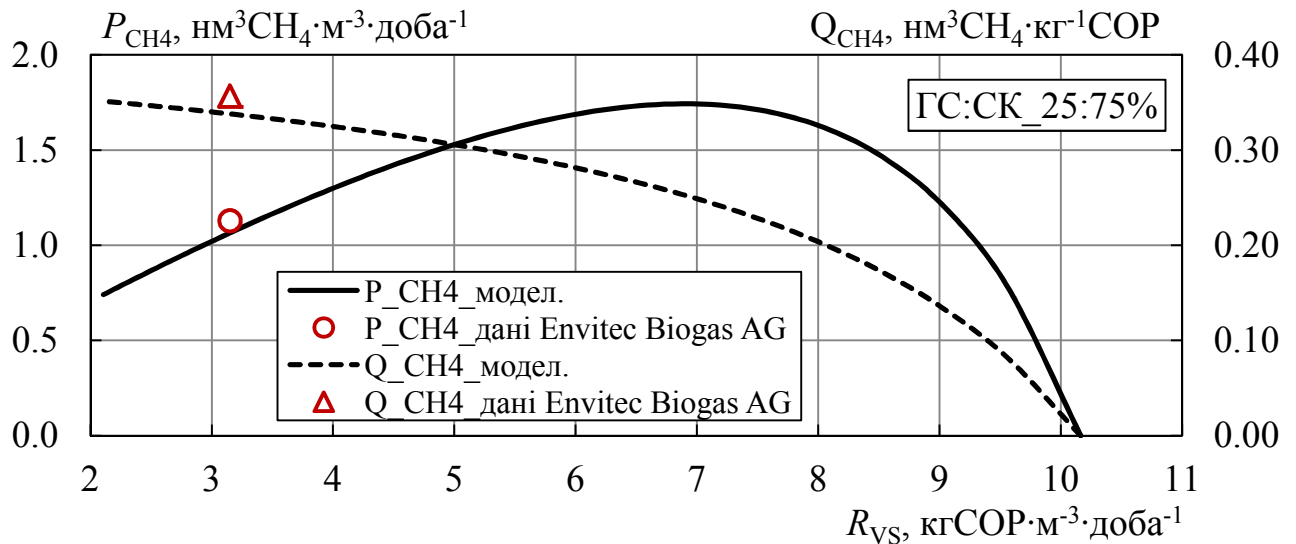


Рис. 3.19. Графічне зіставлення проектних показників роботи БГУ Envitec Biogas AG та результатів числового дослідження для суміші ГС25%:СК75%

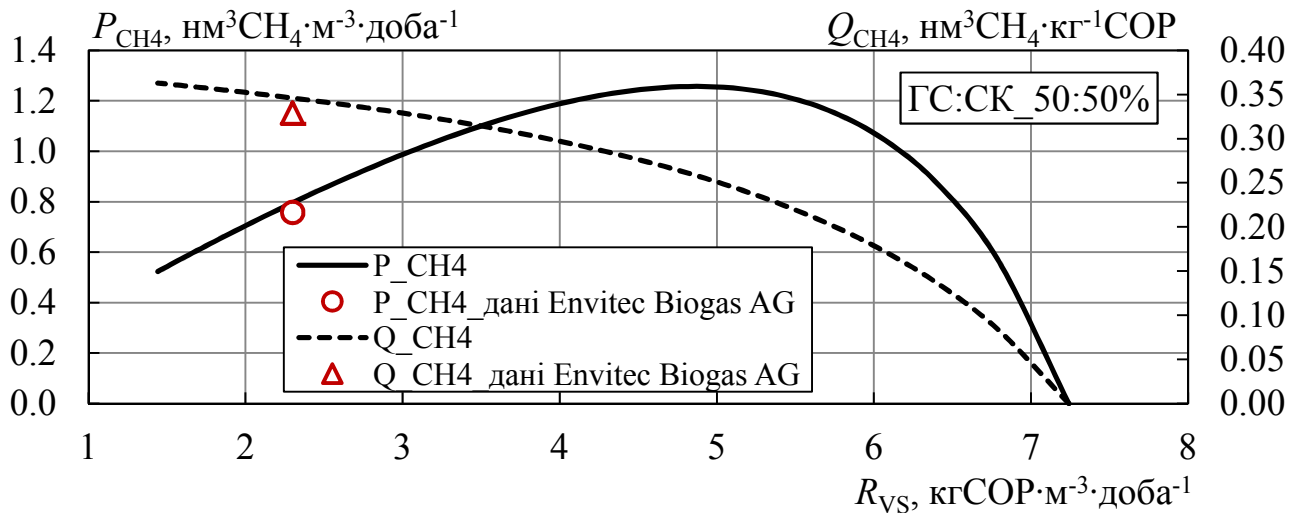


Рис. 3.20. Графічне зіставлення проектних показників роботи БГУ Envitec Biogas AG та результатів числового дослідження для суміші ГС50%:СК50%

За результатами проведених в роботі досліджень, для ТОВ «Екотенк» (м. Слов'янськ, Україна) було надано рекомендації для відпрацювання робочих

режимів дослідно-промислової установки, де встановлено, що додавання силосу кукурудзи (50% за СОР) до гнойових відходів свиноферми підвищує інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора в 1,9-2,0 рази до 1,9-2,1 м³/м³/добу при органічному навантаженні 3,8 кгСОР/м³/добу. Розбіжність отриманих даних з наданими розрахунковими значеннями складає 8,6-12,4%, що підтверджено відповідним актом впровадження (Додаток 4).

З використанням описаних в роботі методик було проведено дослідження показників виходу біогазу та кінетичних параметрів процесу при періодичному метановому бродінні деяких видів відходів промислових виробництв, що зокрема використовуються для виробництва біогазу на Глобинському біоенергетичному комплексі, що входить до структури агрохолдингу «Астарта-Київ». Результати даного наукового дослідження використано для підвищення ефективності виробництва біогазу. Фактичні показники роботи установки (питомий вихід біогазу з 1 кг органічної речовини, інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора за добу) підтверджують правильність наданих розрахункових значень, з достатнім рівнем достовірності, що підтверджено відповідним Актом впровадження (Додаток 5).

3.4 Рекомендації щодо вибору раціональних режимів роботи біореактора

За результатами числового дослідження встановлено 5 характерних режимів роботи CSTR біореактора (рис. 3.21), що відповідають значенням гідравлічного навантаження D та органічного навантаження R_{VS} , за яких: 1 – швидкість виходу CH_4 падає до нуля внаслідок критичного вимивання популяції метаногенів; 2 – швидкість виходу CH_4 є найвищою і відповідає максимальному потоку метаногенів DX (без урахування факторів інгібування процесу); 3 – значення критеріального комплексу $[P_{CH_4} \times Q_{CH_4}]$ є найвищим; 4 – співвідношення S/X є граничним (30 гСОР/г_{к.м.}), що може призвести до

субстратного інгібування процесу; 5 – частка виходу CH_4 складає 95%, а подальше збільшення тривалості процесу є нераціональним.

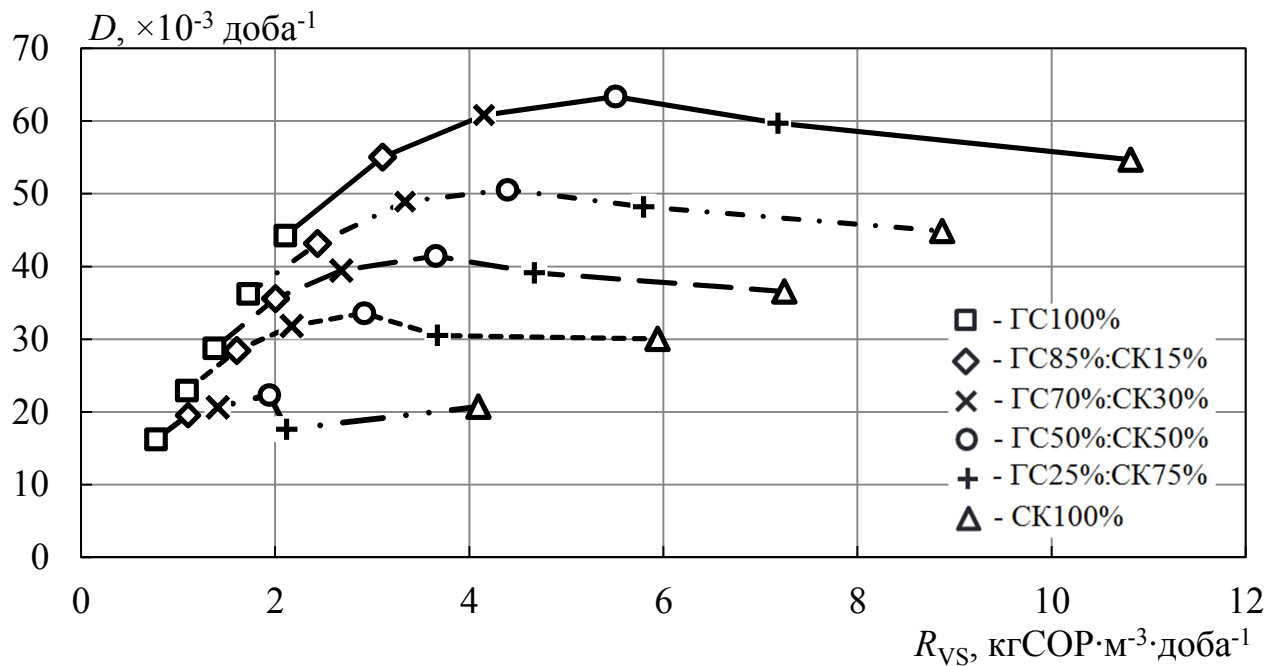


Рис. 3.21. Технологічні режими роботи біореактора типу CSTR при сумісному метановому бродінні ГС та СК

Вибір оптимального режиму може виконуватись з урахуванням встановлених критеріїв ефективності роботи біореактора, зокрема терміну окупності проекту, дотримання екологічних та агротехнічних нормативів. З точки зору оптимальної комбінації ефективності використання потенціалу виходу CH_4 з сировини та ефективності використання об'єму біореактора можна рекомендувати вибір технологічних параметрів в межах режимів 3 та 5.

3.5 Висновки до розділу 3

1. Адаптовану для визначення показників виходу CH_4 математичну модель реактора хемостата, в якій використовуються кінетичні параметри росту ацетокластичних метаногенів, що визначені на основі результатів періодичного метанового бродіння, можна вважати цілком адекватною, що підтверджується

зіставленням результатів числового дослідження як з результатами проведеного експерименту, так і з розрахунковими даними відомої європейської компанії та, вцілому, з показниками роботи цілого ряду діючих БГУ. Адекватність методик дослідження показників виходу біогазу підтверджено також двома актами впроваджень для вітчизняних компаній.

2. При зброджуванні субстратів в біореакторі повного змішування проточного типу ступінь конверсії біодоступної частини органічної речовини ГС та СК, при досягненні найвищих показників швидкості виходу CH_4 з одиниці об'єму реактора, не перевищує 71-73% для всіх типів сумішей, що не дозволяє в повній мірі використати потенціал виходу CH_4 . Тому, показник питомої швидкості виходу CH_4 з одиниці об'єму біореактора не є однозначним та вирішальним критерієм вибору технологічного режиму зброджування.

3. Аналіз результатів числового дослідження дозволив виявити 5 характерних режимів роботи біореактора типу CSTR та рекомендувати вибір оптимальних режимів в межах величин гідравлічного та відповідного органічного навантаження, що, з однієї сторони, відповідають найвищому значенню критеріального комплексу $[\text{DX}] \rightarrow \text{max}$, а з іншої – відповідають частці виходу CH_4 на рівні 95% від потенціалу.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ ШЛЯХОМ СУМІСНОГО МЕТАНОВОГО БРОДІННЯ ГНОЙОВИХ ВІДХОДІВ ТА СИЛОСУ КУКУРУДЗИ

4.1 Аналіз рентабельності проекту виробництва біогазу з гнойових відходів та силосу кукурудзи в Україні

4.1.1 Технологічна схема типової біогазової установки для сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи

Кожна біогазова установка є індивідуальним комплексом інженерно-технічних споруд та обладнання. Тим не менш, при виробництві біогазу з субстратів, які можна віднести до певної окремої категорії, технологічні схеми БГУ, за основними вузлами, що входять в неї, можна наближено вважати типовими.

При виробництві біогазу з гнойових відходів та рослинної сировини з наступною утилізацією його для виробництва електричної та теплової енергії в КГУ, типова технологічна схема БГУ включає в себе такі основні вузли:

- 1) приймальна ємність для гнойових відходів; є обов'язковим компонентом як для БГУ для сумісного зброджування з СК так і при моно-зброджуванні гною;
- 2) силосні кагати для зберігання річного запасу силосу (в схемі моно-зброджування гною відсутні); типово виконуються у вигляді відкритих майданчиків облаштованих боковими бетонними стінками;
- 3) приймальна ємність з дозуючо-подаючим механізмом для сипучих типів субстратів (силос, зернові, тощо) (в схемі моно-зброджування гною відсутні);
- 4) насосна станція для подачі рідких субстратів в біореактор;

- 5) герметичний біореактор, обладнаний системами перемішування, обігріву, засобами автоматизації та контролю, де організовується вихід основної частини біогазу; в більшості випадків підкупольний простір біореактора використовується як буферний простір для накопичення та попередньої десульфуризації біогазу;
- 6) ємність для накопичення перебродженої в біореакторі маси (доброджувач); ємність слугує резервним джерелом інокуляту для біореактора, а також дозволяє, при герметичному її виконанні, зібрати залишковий біогаз;
- 7) газова інфраструктура;
- 8) система теплових мереж для забезпечення обігріву та контролю температури в біореакторі;
- 9) когенераційна установка;
- 10) установка для резервного спалювання біогазу (факел);
- 11) контрольно-вимірювальні прилади і апаратура (КВПіА);
- 12) сепаратор для розділення збродженої маси та тверду та рідку фракції;
- 13) лагуна для накопичення рідкої фракції збродженої маси з розрахунку на зберігання протягом 180 діб.

На рисунку 4.1 показано принципову технологічну схему типової БГУ для сумісного збродження гнойових відходів та рослинної сировини.

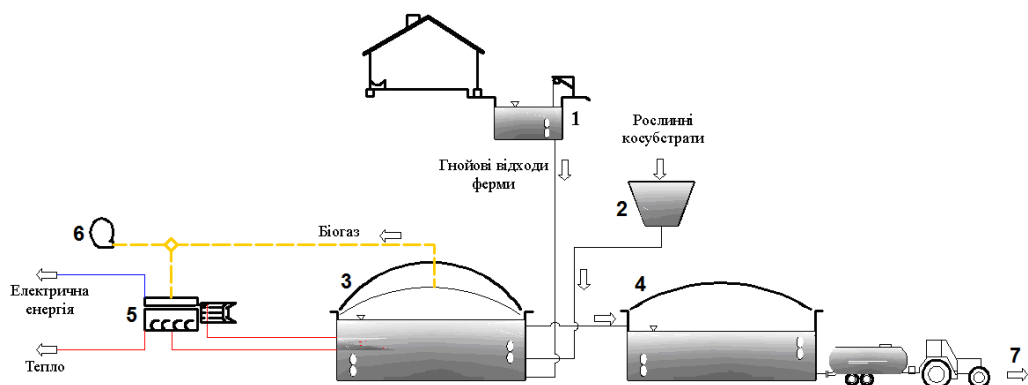


Рис. 4.1. Технологічна схема типової біогазової установки для переробки гнойових відходів та рослинної сировини, з виробництвом електричної та теплової енергії в КГУ [124]: 1 – приймальна ємність гнойових відходів; 2 – приймально-дозуюча ємність для силосу кукурудзи; 3 – біореактор; 4 – доброджувач; 5 – КГУ; 6 – факел; 7 – видалення збродженої маси (лагуни, поля).

4.1.2 Вихідні дані для техніко-економічного обґрунтування. Методика розрахунку

В роботі аналізується рентабельність проектів БГУ в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС (ГС100%; ГС85%:СК15%; ГС70%:СК30%; ГС50%:СК50%; ГС25%:СК75%). Характеристики розглянутих субстратів відповідають наступним: для ГС - вміст СР 7% до свіжої маси, вміст СОР 84,1% до маси СР; для СК - вміст СР 30% до свіжої маси, вміст СОР 96,5% до маси СР.

Проект прив'язується до умовного об'єкту – тваринницького комплексу (свиноферми), що має власну інфраструктуру гноєвидалення, в т.ч. автотранспорт з ємностями для транспортування гною. Проектом передбачається будівництво нових лагун для зберігання рідкої рідкої фракції зброженої маси після БГУ.

Розглядається бізнес модель проекту, де основним окупним продуктом є електрична енергія, вироблена з біогазу в когенераційній установці на базі газопоршневого двигуна внутрішнього згорання. Можливість продажу електроенергії, виробленої з біогазу, в мережу за фіксованим («зеленим») тарифом закріплена в Законі України «Про електроенергетику» (стаття 17) [152]. На електричну енергію з біогазу встановлено тариф в розмірі 0,1239 євро за 1 кВт·год (без ПДВ), в гривневому еквіваленті за курсом Національного банку України. Як додатковий окупний продукт розглядається тепла енергія, вироблена в КГУ. Тариф на реалізацію теплової енергії приймається на рівні тарифу на теплову енергію для промислових споживачів (1550 грн за Гкал, без ПДВ).

Ще одним потенційним джерелом доходу може бути зброжена маса при реалізації/використанні її як органічного добрива. Цінність такого добрива підтверджена цілим рядом польових досліджень та досвідом використання в країнах, де набули поширення БГУ. Проте гнойові відходи, без перероблення їх шляхом метанового бродіння, так чи інакше будуть використані на полях для

удобрення, а для вирощування кукурудзи фактично необхідно повертати зброджену масу для часткового поновлення родючості земель, де вона вирощувалась. Окрім того, на сьогодні в Україні не існує ринку органічних добрив, як і стандартів на органічні добрива після переробки шляхом метанового бродіння в біогазових установках, що не дозволяє обґрунтовано приймати ціну на такі добрива. Відтак, додатковий дохід від корисної утилізації збродженої маси як органічного добрива в роботі не розглядається.

Розглянуті проекти БГУ включають всі вузли типової технологічної схеми, описаної в п. 4.1.1, з врахуванням особливостей при моно-зброджуванні гнойових відходів.

Аналіз інвестиційних та експлуатаційних затрат виконано на основі комерційних пропозицій провідних європейських компаній (Envitec Biogas AG (Німеччина), Thecogas Biogastechnick BV (Голандія)), даних з літературних джерел [124] та власних оцінок автора.

Техніко-економічні показники проектів БГУ оцінюються для сумішей з різною часткою СОР СК, при роботі основного біореактора в різних технологічних режимах. Величини органічного R_{VS} та гідравлічного навантаження D та відповідні їм величини питомої швидкості виходу метану P_{CH_4} прийнято на основі результатів числових досліджень, наведених в розділі 3 роботи.

В проекті БГУ технічні характеристики частини компонентів приймаються незмінними, а саме: об'єм біореактора V_R ($5200 \text{ м}^3_{\text{роб.}}$); об'єм доброджувача ($5200 \text{ м}^3_{\text{роб.}}$); склад та характеристики обладнання та матеріалів для біореактора, КВПіА, теплової та газової інфраструктури; продуктивність факела та сепаратора. Змінними приймаються характеристики наступних компонентів: добове завантаження ГС та СК; об'єм приймальної ємності для ГС; ємність силосних кагатів; ємність лагун; потужність КГУ.

Зміну характеристик окремих компонентів, в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС, розраховано за наступними залежностями:

- *добове завантаження СГ та СК М, т/добу:*

$$M = 0.1 \frac{\eta_{VS} \cdot R_{VS} \cdot V_R}{CP \cdot (1 - 3)}, \quad (4.1)$$

де η_{VS} – частка СОР ГС або СОР СК в суміші, %; R_{VS} – розрахункове органічне навантаження основного біореактора, кгСОР/м³/добу; CP – вміст сухих речовин у свіжому субстраті, %; 3 – вміст золи, % до CP ;

- об'єм приймальної ємності V_{GC} , м³:

$$V_{GC} = T_{GC} \cdot M_{GC} \cdot 1,15 \quad (4.2)$$

де T_{GC} – середній час перебування порції ГС в ємності, приймається 10 діб; 1,15 – коефіцієнт будівельного запасу; M_{GC} – розрахункове добове завантаження ГС, т/добу;

- ємність силосних кагатів V_{CK} , м³:

$$V_{CK} = 365 \cdot M_{CK} \quad (4.3)$$

де M_{CK} – розрахункове добове завантаження СК, т/добу;

- об'єм лагун $V_{ЛАГ}$, м³:

$$V_{GC} = 180 \cdot (M_{GC} + M_{CK} - \frac{P_{CH4} \cdot V_R}{1000 \cdot v_{ch4}} \cdot \rho_{БГ}) \cdot \eta_{СЕП} \quad (4.4)$$

де v_{ch4} – розрахункова концентрація СН₄ в біогазі, приймається в межах від 60% (для ГС100%) до 55% (для ГС25:СК75%); $\rho_{БГ}$ – питома вага біогазу в залежності від величини v_{ch4} , кг/нм³; 180 – проектна тривалість перебування збродженої маси в лагуні, діб; $\eta_{СЕП}$ – частка виходу рідкої фракції після розділення збродженої маси на сепараторі, ч.о;

- встановлена електрична потужність КГУ N_E , м³:

$$N_E = \frac{P_{CH4} \cdot V_R \cdot q_{n,ch4} \cdot \eta_{ел}}{24 \cdot 3.6} \quad (4.5)$$

де $q_{n,ch4}$ – нижча теплота згоряння СН₄, рівна 35,9 МДж/нм³; $\eta_{ел}$ – електричний коефіцієнт корисної дії двигуна на біогазі, прийнято рівним 0,38.

4.1.3 Інвестиційні затрати

Інвестиційні затрати, прийняті до розгляду, складаються з вартості основних споруд, обладнання та матеріалів біогазової установки, вартості підключення до електромережі, будівельних, монтажних, пуско-налагоджувальних робіт, вартості проектно-кошторисної документації, вартості інфраструктурних робіт по облаштуванню майданчика, а також вартості доставки обладнання. В проектах з сумісного зброджування СК та ГС додатково враховується вартість трактора-навантажувача силосу кукурудзи. В таблиці 4.1 наведено повну та питому вартість окремих компонентів проекту БГУ, що розглядається.

Таблиця 4.1

Показники інвестиційних затрат в проект БГУ

№	Позиція інвестиційних затрат	Вид затрат	Величина	Розмірність
1	2	3	4	5
1	Біореактор + Доброджувач	Обладнання	122,5	євро/м ³
2	Ємність біореактора та доброджувача	Матеріали + Робота	40	євро/м ³
3	Ємність для гною	Матеріали + Робота	50	євро/м ³
4	КГУ	Обладнання	1 000	євро/кВт _{ел}
5	Лагуни	Матеріали + Робота	5	євро/м ³
6	Силосні кагати	Матеріали + Робота	20	євро·рік/т
7	Ємність для силосу	Обладнання	50 000	євро
8	Трактор-навантажувач	Обладнання	70 300	євро
9	Насосна станція	Обладнання	20 300	євро
10	КВПіА	Обладнання	26 750	євро
11	Газоаналізатор	Обладнання	5 350	євро
12	Газова інфраструктура	Обладнання	9 630	євро

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5
13	Факел	Обладнання	10 000	євро
14	Сепаратор	Обладнання	38 000	євро
15	Інфраструктура теплова	Обладнання	23 450	євро
16	Підключення до мережі	Матеріали + Робота	15 000	євро
17	Монтаж + пусконаладка	Робота	35 000	євро
18	Транспортування	Робота	15 000	євро
19	Проект + Навчання	Робота	50 000	євро
20	Облаштування майданчика	Матеріали + Робота	30 000	євро

Загальна сума інвестицій в проект розраховується для різних варіантів режимів подачі сумішей СК та ГС.

Виявлено, що найбільші частки в загальних інвестиціях в БГУ припадають на 5-6 позицій, а саме: обладнання біореактора (п. 1) – в середньому від 19,5% (при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%) до 32,3% (при моно-зброджуванні ГС); ємності біореактора та доброджувача (п. 2) – в середньому від 14,1% (при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%) до 23,5% (при моно-зброджуванні ГС); приймальна ємність гнойових відходів (п. 3) – в середньому 1,8-3,7%; КГУ (п. 4) – в середньому від 19,7% (при моно-зброджуванні ГС) до 33,1% (при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%); лагуни (п. 5) – в середньому від 4,4-5,9%; силосні кагати (п. 6) – в середньому від 1,7 (при зброджуванні суміші ГС85%:СК15%) до 13,9 (при зброджуванні суміші ГС25%:СК75%). При цьому, зі збільшенням частки СОР СК в проекті БГУ, зростає усереднена частка інвестицій в КГУ (за рахунок збільшення загального обсягу біогазу, м³/добу, а відтак і збільшення встановленої потужності КГУ, кВт_{ел}) та силосні кагати (за рахунок збільшення маси використовуваного СК), як показано на рисунку 4.2. Натомість, частка інвестицій в обладнання та ємності біореактора та доброджувача, відповідно, зменшується.

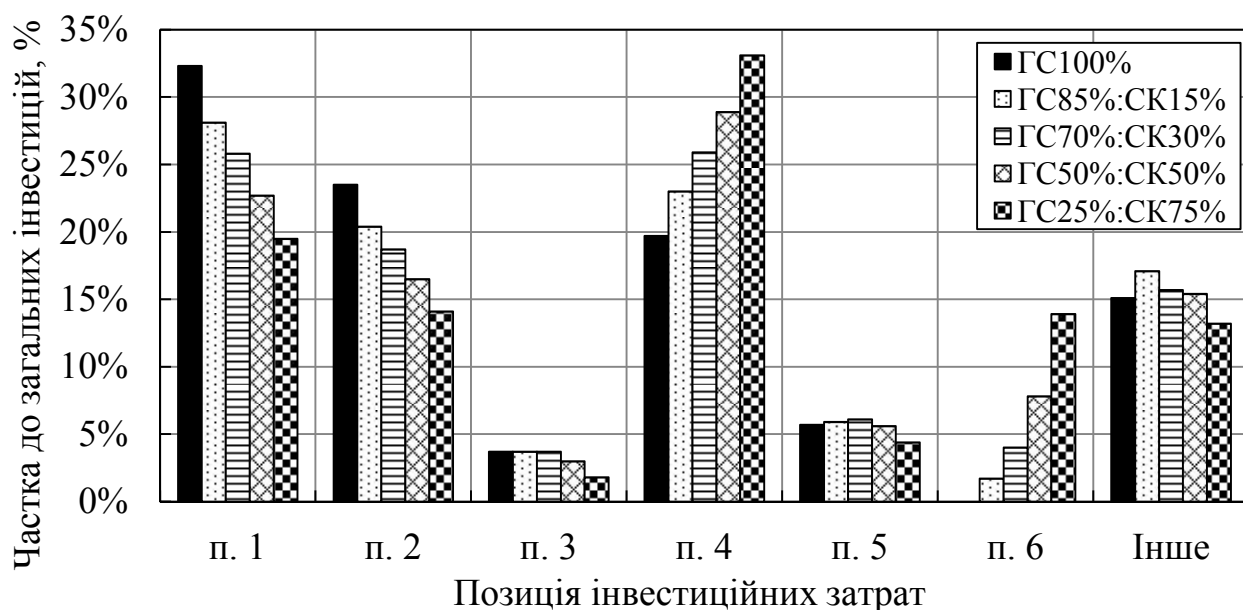


Рис. 4.2. Середньозважені частки позицій інвестиційних затрат для проектів БГУ з різною часткою СОР СК

При використанні СК 50% та більше, зменшується також частка інвестицій в приймальну ємність гнойових відходів.

В таблицях 4.2–4.6 наведено діапазон значень часток інвестицій в основні компоненти БГУ, оцінених для усього ряду вхідних параметрів технологічних режимів.

Таблиця 4.2

Структура інвестиційних затрат в БГУ (ГС100%)

Номер позиції інвестиційних затрат (згідно табл. 4.1)	Вид затрат	Частка затрат до загальних інвестицій		
		найменша	середня	найбільша
1	Обладнання біореактора	29,0%	32,3%	35,7%
2	Ємність біореактора + доброджувач	21,0%	23,5%	25,9%
3	Ємність подачі гною	2,3%	3,7%	8,7%
4	КГУ	0,0%	19,7%	24,1%
5	Лагуни	3,5%	5,7%	13,4%
6...20	Інше	13,5%	15,1%	16,7%

Таблиця 4.3

Структура інвестиційних затрат в БГУ (ГС85%:СК15%)

Номер позиції інвестиційних затрат (згідно табл. 4.1)	Вид затрат	Частка затрат до загальних інвестицій		
		найменша	середня	найбільша
1	Обладнання біореактора	23,7%	28,1%	32,2%
2	Ємність біореактора + доброджувач	17,2%	20,4%	23,4%
3	Ємність подачі гною	2,3%	3,7%	9,6%
4	КГУ	0,0%	23,0%	28,8%
5	Лагуни	3,6%	5,9%	15,4%
6	Силосні кагати	1,0%	1,7%	4,4%
7...20	Інше	14,4%	17,1%	19,6%

Таблиця 4.4

Структура інвестиційних затрат в БГУ (ГС70%:СК30%)

Номер позиції інвестиційних затрат (згідно табл. 4.1)	Вид затрат	Частка затрат до загальних інвестицій		
		найменша	середня	найбільша
1	Обладнання біореактора	20,5%	25,8%	30,5%
2	Ємність біореактора + доброджувач	14,9%	18,7%	22,2%
3	Ємність подачі гною	2,3%	3,7%	9,8%
4	КГУ	0,0%	25,9%	32,5%
5	Лагуни	3,8%	6,1%	16,4%
6	Силосні кагати	2,5%	4,0%	10,9%
7...20	Інше	12,5%	15,7%	18,6%

Таблиця 4.5

Структура інвестиційних затрат в БГУ (ГС50%:СК50%)

Номер позиції інвестиційних затрат (згідно табл. 4.1)	Вид затрат	Частка затрат до загальних інвестицій		
		найменша	середня	найбільша
1	Обладнання біореактора	17,1%	22,7%	27,7%
2	Ємність біореактора + доброджувач	12,4%	16,5%	20,1%
3	Ємність подачі гною	1,9%	3,0%	8,2%
4	КГУ	0,0%	28,9%	35,8%
5	Лагуни	3,6%	5,6%	15,2%
6	Силосні кагати	5,0%	7,8%	21,2%
7...20	Інше	11,6%	15,4%	18,8%

Таблиця 4.6

Структура інвестиційних затрат в БГУ (ГС25%:СК75%)

Номер позиції інвестиційних затрат (згідно табл. 4.1)	Вид затрат	Частка затрат до загальних інвестицій		
		найменша	середня	найбільша
1	Обладнання біореактора	14,1%	19,5%	24,5%
2	Ємність біореактора + доброджувач	10,3%	14,1%	17,8%
3	Ємність подачі гною	1,2%	1,8%	4,7%
4	КГУ	0,0%	33,1%	39,4%
5	Лагуни	3,0%	4,4%	11,7%
6	Силосні кагати	9,3%	13,9%	36,5%
7...20	Інше	9,6%	13,2%	16,7%

Видно, що зміна технологічного режиму роботи БГУ та відповідно показників виходу біогазу може суттєво впливати на структуру інвестицій в

проект. Так діапазони зміни часток інвестицій в окремі позиції (відносно усередненого значення частки) може складати: для обладнання біореактора – від +10,5%...-10,2% (для ГС100%) до +25,6%...-27,7% (для ГС25%:СК75%); для ємностей біореактора та доброджувача – від +10,2%...-10,6% (для ГС100%) до +26,2%...-27,0% (для ГС25%:СК75%); для КГУ – від +19,0%...-100% (для ГС25%:СК75%) до +25,5%...-100,0% (для ГС70%:СК30%); для лагун – від +172,5% (для ГС70%:СК30%) до -33,1% (для ГС25%:СК75%).

На рисунку 4.3 наведено питомі інвестиційні затрати з розрахунку на 1 кВт_{ел.} встановленої потужності КГУ в залежності від величини органічного навантаження для різних типів сумішей ГС та СК.

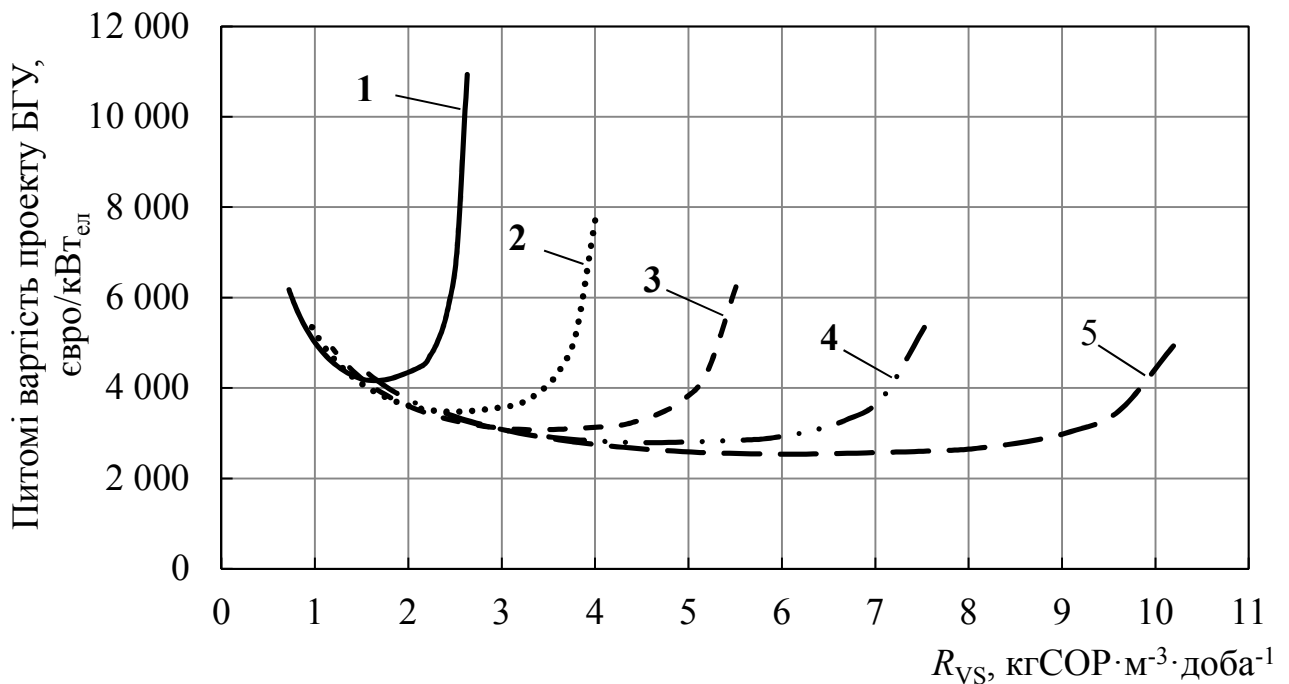


Рис. 4.3. Залежність питомої вартості проектів БГУ від величини органічного навантаження: 1 – ГС100%; 2 – ГС85%:СК15%; 3 – ГС70%:СК30%; 4 – ГС50%:СК50%; 5 – ГС25%:СК75%

Видно, що питома вартість БГУ зі збільшенням частки СОК СК, що використовується в проекті, помітно знижується. Також примітним є наявність нижньої точки оптимуму за даним показником інвестиційних затрат, що відповідає певному технологічному режиму. Збільшення такого показника від

даного оптимуму спостерігається як при подальшому збільшенні величини органічного навантаження біореактора, так і при зменшенні, що пояснюється зниженням питомої швидкості виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора і, відтак, зменшенням загальної продуктивності БГУ по біогазу.

На рисунку 4.4 показано залежність питомої вартості БГУ від питомої швидкості виходу CH_4 з одиниці об'єму біореактора для різних типів сумішей ГС та СК.

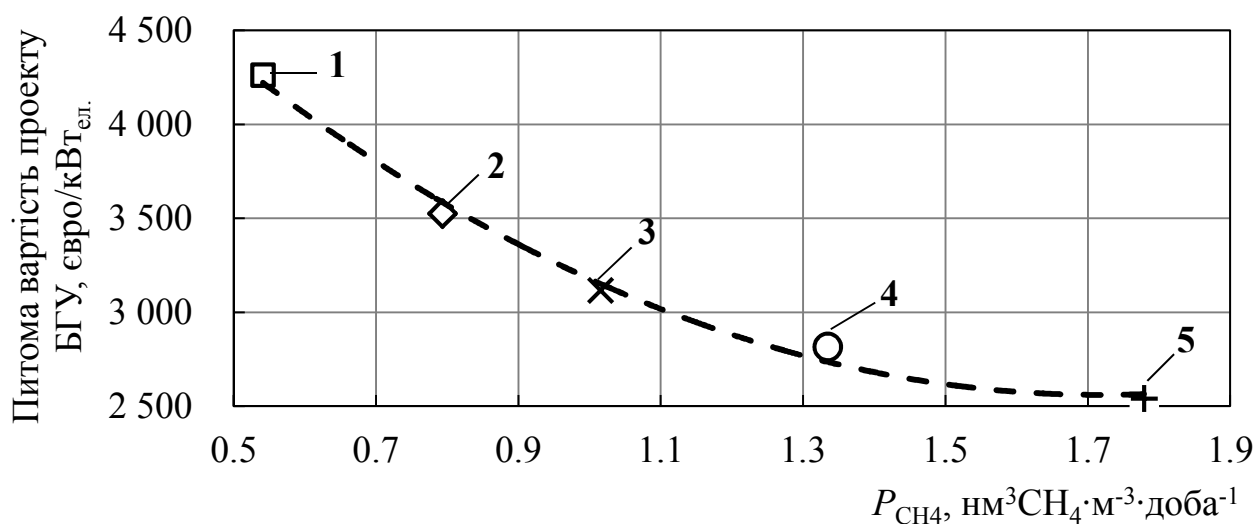


Рис. 4.4. Найменша питома вартість проекту БГУ в залежності від P_{CH_4} :
1 – ГС100%; 2 – ГС85%:СК15%; 3 – ГС70%:СК30%; 4 – ГС50%:СК50%; 5 – ГС25%:СК75%.

Таким чином, при збільшенні питомої швидкості виходу CH_4 з одиниці об'єму біореактора в 3,3 рази, питома вартість проекту БГУ, з розрахунку на 1 кВт_{ел.} встановленої потужності КГУ, може знижуватись в 1,7 рази.

Згідно [153], діапазон величин питомої вартості проектів БГУ в Німеччині (серед дослідженої вибірки 61 станцій) складає 1529-6140 євро/кВт_{ел.} при середній величині 3096 євро/кВт_{ел.} При цьому, величина питомих інвестиційних затрат збільшується при збільшенні масштабу проекту за встановленою електричною потужністю КГУ, хоча така кореляція, з огляду на різноманітність технологічних схем БГУ, не є чітко вираженою. Видно, що

оцінений діапазон величин даного показника 2540-4260 євро/кВт_{ел} знаходиться в межах наведених показників для БГУ в Німеччині, що свідчить про адекватну оцінку інвестиційних затрат в роботі.

4.1.4 Експлуатаційні витрати

Статті експлуатаційних витрат при сумісному зброджуванні ГС та СК, які враховано в роботі, є наступними.

1. Обслуговування комплексу споруд, обладнання та матеріалів біогазової установки; в роботі прийнято за 1% від суми інвестицій в проект БГУ.
2. Закупівля силосу кукурудзи та гнойових відходів. Базову вартість СК прийнято за 400 грн/т (еквівалент 13,86 євро/т). Згідно даних державної статистичної звітності щодо реалізації силосу кормового по регіонам України в 2014 р. [154] середньозважена закупівельна ціна на силос по Україні становила 290 грн/т при діапазоні цін 187-569 грн/т. Базову вартість гнойових відходів (включно з доставкою) прийнято 50 грн/т (еквівалент 1,73 євро/т).
3. Доставка силосу кукурудзи; прийнято на основі власних оцінок на рівні 0,016 євро/т/км, середній радіус доставки прийнято 20 км.
4. Заробітна плата обслуговуючого персоналу. Прийнято 207,7 тис. грн на рік з розрахунку на 2-х основних операторів.
5. Поточне обслуговування КГУ; прийнято на рівні 5 євро/1000 кВт·год виробленої електричної енергії.

Результати оцінки річних експлуатаційних витрат показали, що домінантна частка всіх витрат припадає на сировину. При цьому, зі збільшенням частки силосу кукурудзи в проекті, така частка зростає. Так, при моно-зброджуванні ГС частка витрат на сировину складає від 70,0 до 94,9%, а при зброджуванні суміші ГС25%:СК75% - від 93,0 до 99,0% (рис. 4.5).

Відповідно, при зниженні величини органічного навантаження біореактора, експлуатаційні витрати пропорційно зменшуються.

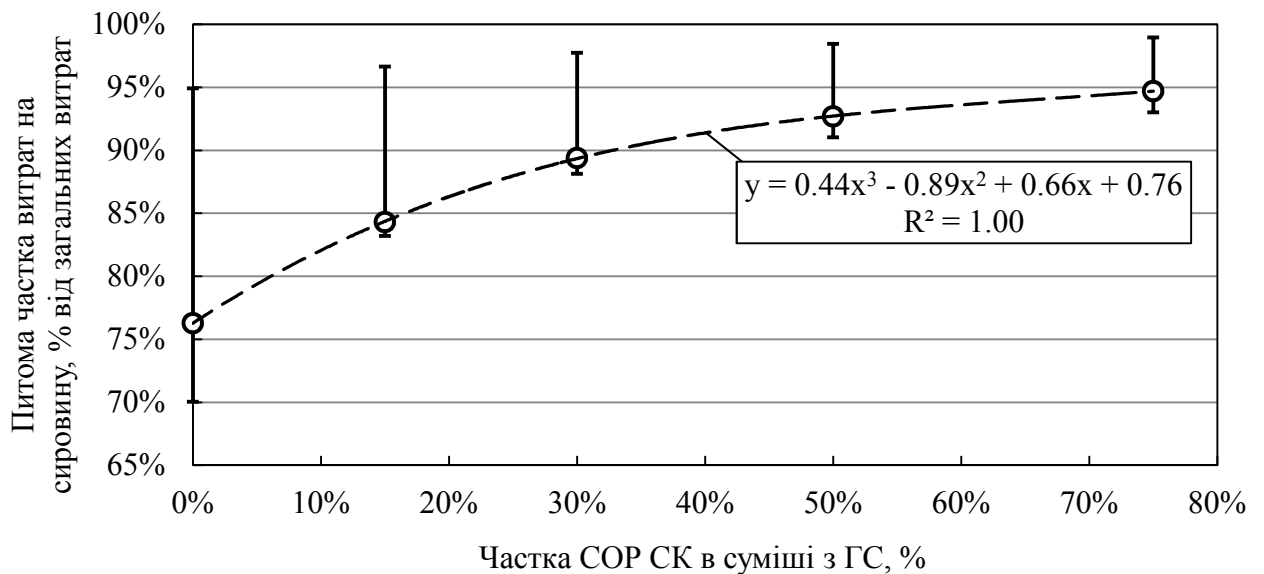


Рис. 4.5. Частка експлуатаційних витрат на сировину в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС

Показник відношення експлуатаційних витрат до інвестиційних затрат при збільшенні частки СОР СК збільшується і складає від 2,9...10,9% (для ГС100%) до 21,6-34,9% (для ГС25%:СК75%), як показано на рисунку 4.6.

На рисунку 4.5 та рисунку 4.6 точки відповідають усередненим значенням показника, планки похибок показують діапазон зміни показника в залежності від вибраного технологічного режиму роботи БГУ.

Ще один показник, за яким характеризують величину експлуатаційних затрат в проект БГУ є величина питомих щорічних затрат віднесена до 1 кВт_{ел} встановленої електричної потужності КГУ на біогазі. Згідно [153], така величина складає 544-2015 євро/кВт_{ел}, при середньому значенні – 1082 євро/кВт_{ел}. Основна частина таких щорічних витрат припадає на закупівлю сировини – 24,1-63,2%. Оцінені значення такого показника в роботі склали від 225-1000 євро/кВт_{ел} (для проекту БГУ з моно-зброджування ГС) до 590-1295

євро/кВт_{ел} (для проекту БГУ з сумісного зброджування ГС25%:СК75%), що вказує на адекватність проведеної оцінки експлуатаційних витрат в роботі.

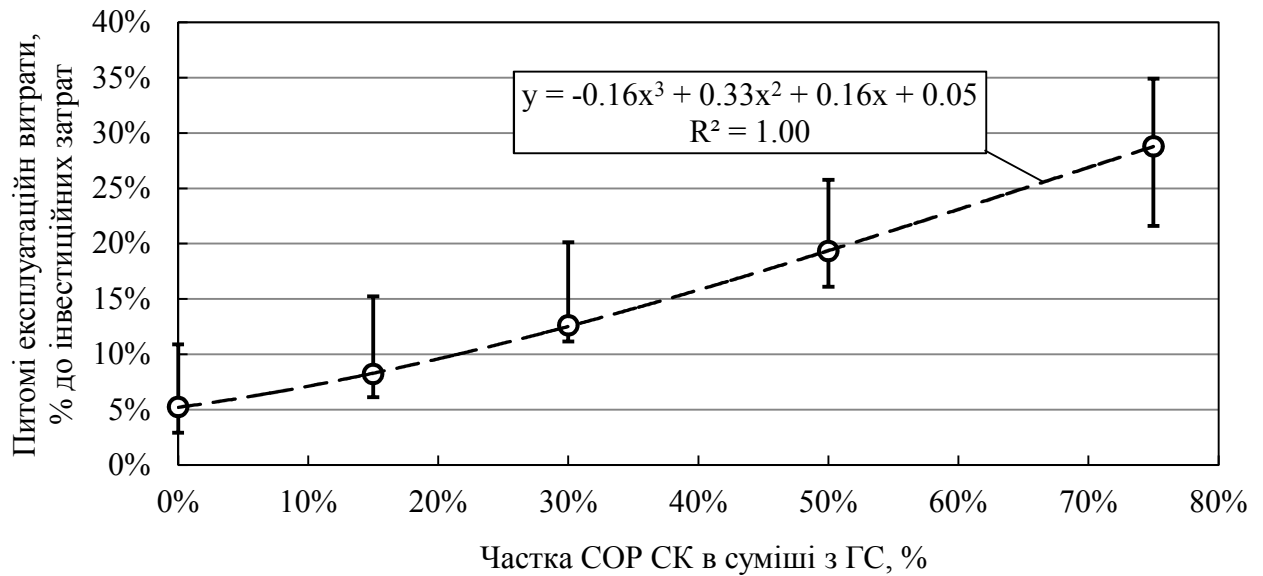


Рис. 4.6. Питомі експлуатаційні витрати в залежності від частки СОР СК в суміші з ГС

4.1.5 Доходи

Основна дохідна частина розглянутого типу проекту БГУ формується при реалізації електричної енергії, виробленої з біогазу в КГУ, в мережу за «зеленим» тарифом (ЗТ). При цьому, згідно положень Закону України «Про електроенергетику» [152], лише 90% виробленої в КГУ на біогазі електричної енергії можливо продавати в мережу за ЗТ, що і враховано в роботі. Залишок виробленої електроенергії споживається на власні потреби БГУ, що враховано при оцінюванні експлуатаційних витрат. Таким чином, дохід, що формується від продажу електричної енергії в мережу за ЗТ, розраховується в роботі як:

$$D_{el} = 0,9 \cdot N_E \cdot T_{КГУ} \cdot ЗТ \quad (4.6)$$

де N_E – встановлена електрична потужність КГУ, кВт_{ел}; $T_{КГУ}$ – загальна тривалість роботи КГУ на електричну мережу, год; в роботі $T_{КГУ}$ приймається

за 7850 год; ЗТ – величина «зеленого» тарифу, рівна 0,1239 євро/кВт·год (без ПДВ).

Також розглядається можливість реалізації теплової енергії, виробленої в КГУ – тієї її частини, що виробляється понад власні потреби біогазової установки, пов'язані з підтриманням заданого температурного режиму в біореакторі. Величина надлишку теплової енергії оцінюється виходячи з вибраного температурного режиму роботи біореактора, теплофізичних характеристик його теплоізоляції, а також температурних показників атмосферного повітря з районі розташування БГУ. В роботі [14], за умов розташування БГУ в Київській обл., величину надлишку теплової енергії оцінено як 30% від загального виробництва теплової енергії в КГУ. В подальших оцінках цю величину прийнято для розрахунку потенційного доходу від реалізації теплової енергії, в залежності від частки використання її надлишку.

4.1.6 Результати техніко-економічного обґрунтування

Для порівняння економічної ефективності проектів БГУ в роботі аналізується показник простого терміну окупності. При розрахунку використано методичні рекомендації по оцінці ефективності інвестиційних проектів та відбору їх до фінансування, згідно [155].

В фінансовій моделі прийнято базову частку кредитного ресурсу в загальних інвестиціях в проект на рівні 50%, при терміні кредитування 7 років під 10% річних. Режим погашення кредитного ресурсу прийнято ануїтетним.

Для аналізу простих термінів окупності (ПТО) моделюються вхідні параметри: коефіцієнт «зеленого» тарифу на електричну енергію (Кзт), частка корисної утилізації надлишку теплоти від КГУ (ВТ), ціна ГС та СК. В базовому економічному сценарії прийнято наступні вхідні параметри: Кзт – 2,3 (відповідає 0,1239 євро/кВт·год); ВТ – 0%; ціна ГС – 50 грн/т; ціна СК – 400 грн/т.

За результатами аналізу ПТО для проектів БГУ з різними технологічними режимами роботи біореактора виявлено, що мінімальні значення термінів окупності проектів відповідають режимам, за яких показники питомої швидкості виходу CH_4 є найвищими. Збільшення та зменшення величини органічного навантаження веде до зростання термінів окупності.

На рисунку 4.7 представлено результати оцінки найменшого значення ПТО для 9 економічних сценаріїв.

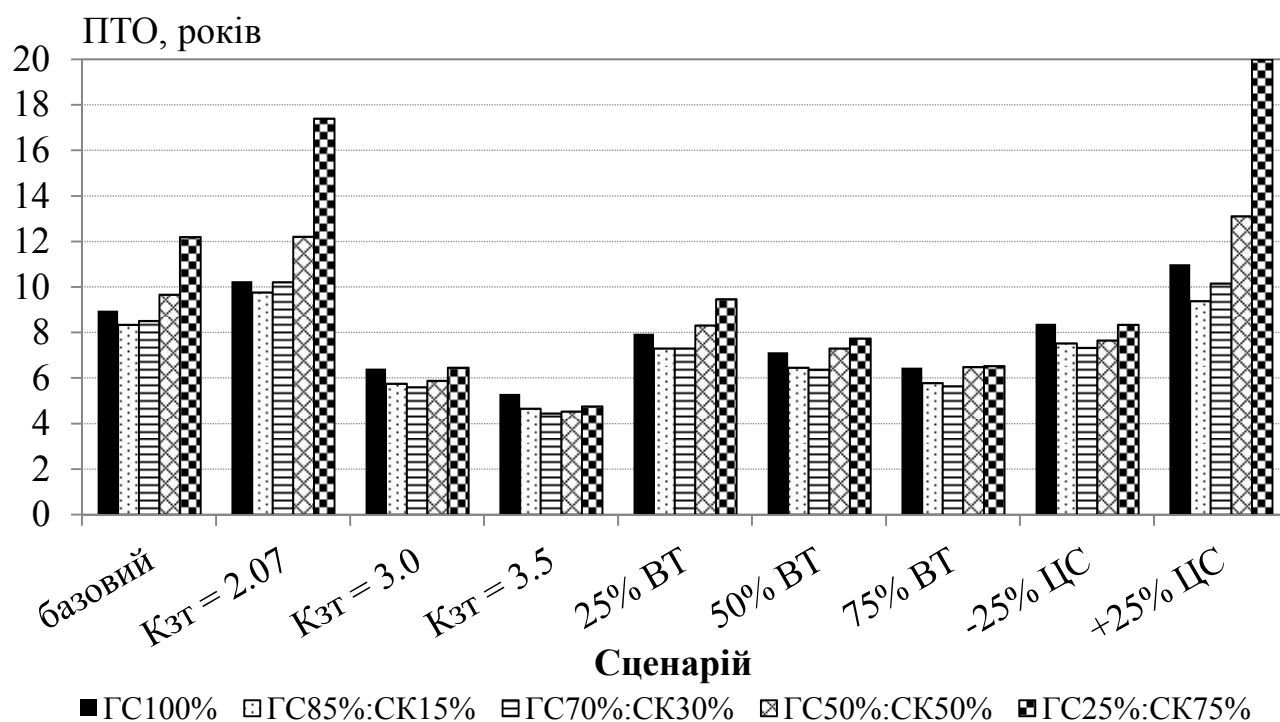


Рис. 4.7. Терміни окупності проектів виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння ГС та СК при різних економічних сценаріях

Виявлено, що в базовому економічному сценарії збільшення частки СК до 50% та більше призводить до збільшення ПТО на 7,9-36,2%, натомість додавання 15% СОР СК дозволяє знизити ПТО на 6,8%, а додавання 30% СОР СК – на 4,9%, у порівнянні з моно-зброджуванням ГС. При цьому у всіх економічних сценаріях додавання до гнойових відходів до 30% СОР СК дозволяє знизити ПТО проектів на 0,4-16,0%.

Найбільш суттєво на терміні окупності позначається величина Кзт. При цьому, для усіх типів сумішей ГС та СК, для досягнення ПТО проектів на рівні 5,6-6,5 років величина Кзт повинна бути не меншою 3,0 або частка утилізації надлишку тепла повинна складати не менше 75%.

Зниження ціни сировини (СК до 300 грн/т, ГС до 37,5 грн/т) дозволяє знизити ПТО усіх типів проектів сумісного метанового бродіння СК та ГС, у порівнянні з моно-зброджуванням ГС, а оптимум виявлено для проекту з використанням 30% СОР СК. При збільшенні базової ціни сировини на 25% (СК до 500 грн/т, ГС до 62,5 грн/т) ПТО проекту з використанням 50% СОР СК збільшується на 19,1%, у порівнянні з моно-зброджуванням ГС, а з використанням 75% СОР СК – ПТО проекту перевищує проектний термін роботи БГУ 20 років.

4.2 Висновки до розділу 4

1. Економічна ефективність проектів виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи в сучасних умовах України буде визначається двома основними факторами, а саме: ціною на сировину, зокрема СК, та величиною ЗТ на електричну енергію з біогазу.
2. Близько 80-90% всіх інвестиційних затрат в проект БГУ складають затрати на обладнання біореактора, ємності основних технологічних споруд, КГУ, лагуни та силосні кагати.
3. Вибраний технологічний режим роботи біореактора в проекті БГУ, а відтак проектні показники виходу CH_4 , суттєво впливають на розмір питомих інвестиційних затрат на 1 кВт_{ел} встановленої потужності КГУ. При цьому, найнижчі питомі інвестиційні затрати відповідають режимам, за яких питома швидкість виходу CH_4 з 1 м³ робочого об'єму біореактора є найвищою.

4. Серед інших статей експлуатаційних затрат, частка витрат на сировину є доміантною і може складати до 30% від інвестиційних затрат в проект при вартості СК на рівні 13,86 євро/т.
5. Терміни окупності проектів виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи в Україні за існуючих умов та при реалізації лише одного окупного продукту – електроенергії з біогазу за тарифом 0,1239 євро/кВт·год, складають 8-12 років.
6. Для досягнення прийнятних термінів окупності таких проектів на рівні 6-7 років необхідно розглядати з однієї сторони можливість вирощування кукурудзи на власних полях компанії-власника проекту БГУ, що дозволить закуповувати СК за мінімальною ціною, а з іншої – реалізувати в найбільш повному обсязі інші окупні продукти технології – теплову енергію та зброджену масу як органічні добрива.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено та обґрунтовано метод підвищення ефективності виробництва біогазу шляхом сумісного метанового бродіння гнойових відходів та силосу кукурудзи. За результатами роботи можна зробити такі основні висновки:

1. Використання силосу кукурудзи для інтенсифікації процесу метанового бродіння та збільшення валового виробництва біогазу в Україні є виправданим з технологічної та енергетичної точок зору.
2. Зі збільшенням частки силосу кукурудзи в суміші з гнойовими відходами пропорційно збільшується питомий вихід біогазу та CH_4 на одиницю свіжої маси, разом з тим зменшується питомий вихід біогазу та CH_4 на одиницю маси органічної речовини. Додавання силосу кукурудзи до гнойових відходів підвищує швидкість виходу CH_4 кратно від 1,4 (15% COP СК) до 2,0 (75% COP СК).
3. Процес метаногенезу при збільшенні співвідношення маси органічної речовини субстрату до клітинної маси метаногенних бактерій помітно пригнічується, що проявляється в збільшенні періоду адаптації бактерій, а при значеннях такого показника вище 25-30 не відбувається взагалі.
4. На вихід CH_4 з СК впливають сорт кукурудзи, внесення добрив, стадія стиглості при зборі урожаю. Виявлено, що збільшення співвідношення C:N в органічній речовині СК призводить до зниження питомого виходу CH_4 . При вирощуванні вітчизняних сортів кукурудзи на 1 га землі потенціал виробництва CH_4 складає від 3,7 до 5,7 тис. m^3CH_4 на рік, і є порівнюваним з закордонними зразками. Найбільш привабливими, серед досліджених, є сорти Венілія (FAO 220) та Моніка 350 MB (FAO 350), при внесенні під них добрив.
5. Запропонований метод числового дослідження показників роботи проточного біогазового реактора типу CSTR на основі кінетичних

параметрів, визначених з використанням адаптованого методу за результатами експериментальних досліджень процесу метанового бродіння в періодичному режимі, показав достатню достовірність результатів, що підтверджено зіставленням з показниками аналогів промислових установок.

6. За результатами числового дослідження встановлено граничні режими роботи CSTR реакторів при сумісному метановому бродінні гнойових відходів та силосу кукурудзи, а також обґрунтовано вибір показників виходу CH_4 в залежності від величини органічного та гідравлічного навантаження реактора.
7. При збільшенні частки силосу кукурудзи в суміші з гнойовими відходами знижуються питомі інвестиційні затрати на 1 кВт встановленої електричної потужності КГУ на біогазі від 17 до 40 %.
8. За умови реалізації лише електричної енергії з біогазу за діючим «зеленим» тарифом 0,1239 євро/кВт·год, з точки зору рентабельності проекту, додавання СК більш, ніж 30% є недоцільним, а додавання 15% СОР СК дозволяє знизити термін окупності проекту на 6,8%, у порівнянні з моно-зброджуванням ГС. Для досягнення ПТО проектів на рівні 5,6-6,5 років величина Кзт повинна бути не меншою 3,0 або частка утилізації надлишку тепла повинна складати не менше 75%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pranas Baltrėnas, Alvydas Zagorskis, Antonas Misevičius, Jurij Matvejev, Pioter Kucheruk. Biogas and methane output experimental research in periodical bioreactor processing livestock manure and its mixtures // *Ciência e Técnica*. – 2015. – 30, №2. – P. 267-280.
2. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В., Грабовський М.Б. Перспективи виробництва біогазу з сумішею гнойових відходів тваринництва та рослинної сировини в Україні // *Пром. теплотехника*. – 2013. – 35, №1. – С. 107-113.
3. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В., Гелетука Г.Г., Морозова Є.В., Перерва Є.С. Дослідження ефективності сумісного зброджування гною свиней та силосу кукурудзи // *Механізація, екологізація і конвертація біосировини в тваринництві*. – 2011. – 8, №2. – С. 45-53.
4. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В. Дослідження ефективності метаногенезу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ з рослинними рештками // *Відновл. енергетика*. – 2010. – 20, №1. – С.83-89.
5. Гелетука Г.Г., Железная Т.А., Кучерук П.П., Олейник Е.Н., Трибой А.В. Биоэнергетика в Украине: современное состояние и перспективы развития. Часть 1 // *Пром. теплотехника*. – 2015. – 37, №2. – С. 68-76.
6. Гелетука Г.Г., Железная Т.А., Кучерук П.П., Олейник Е.Н., Трибой А.В. Биоэнергетика в Украине: современное состояние и перспективы развития. Часть 2 // *Пром. теплотехника*. – 2015. – 37, №3. – С. 65-73.
7. Гелетука Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Куций Д.В., Гелетука А.И. Перспективы производства и использования биогаза в Украине // *Пром. теплотехника*. – 2013. – 35, №6. – С. 76-82.
8. Гелетука Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В. Перспективи виробництва біогазу в Україні // *Відновл. енергетика*. – 2011. – №3. – С. 73-77.
9. Олейник Е.Н., Кучерук П.П., Плугатар О.А. Отходы сельского хозяйства как источник альтернативной энергии // *Труды 6-й Международной научно-технической конференции “Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве”*. – Москва, 2008 – С. 141-145.
10. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Мушинская И.М., Ходаковская Т.В. Оценка потенциала производства биогаза в Украине // *Материалы 7-й Международной конференции “Сотрудничество для решения проблемы отходов”*. – Харьков, 2010 – С. 100-101.
11. Матвеев Ю.Б., Кучерук П.П., Плугатар О.А. Состояние и перспективы развития биогазовых технологий в Украине // *Тезисы V международной*

конференции “Проблемы промышленной теплотехники”. – Киев, 2007 – С. 289-290.

12. Georgiy Geletukha, Petr Kucheruk, Yuri Matveev. Status and prospects of biogas energy use in Ukraine // Proceedings of the International Conference “Progress in Biogas – Biogas production from agricultural biomass and organic residues”. – Stuttgart, 2007 – P. 29-34.

13. Гелету́ха Г.Г., Матвеев Ю.Б., Кучерук П.П., Хо́даковская Т.В., Гелету́ха А.И. Анализ необходимости применения в Украине «зеленого» тарифа на электроэнергию, вырабатываемую из биогаза // Пром. теплотехника. – 2012. – 34, №4. – С. 67-74.

14. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Кужель Л.М. Когенераційні технології утилізації біогазу станцій анаеробного зброджування сільськогосподарських відходів // Пром. теплотехника. – 2009. – 31, №4. – С. 98-104.

15. Газоподібне паливо. Біогаз. Методи відбирання проб: ДСТУ 7509:2014. – [Чинний від 2014-09-16]. – К. : Мінекономрозвитку України, 2015. – 9 с. – (Національний стандарт України). (РОЗРОБНИКИ: О. Григорович, Г. Голуб, С. Драгнєв, В. Дубровін, О. Дубровіна, Г. Забарний, Б. Кочірко, С. Кудря, П. Кучерук, Ю. Матвеев, В. Поліщук, В. Таргоня, В. Тимощук)

16. Методика узагальненої оцінки техніко-досяжного енергетичного потенціалу біомаси / Дубровін В.О., Голуб Г.А., Драгнєв С.В., Гелету́ха Г.Г., Железна Т.А., Матвеев Ю.Б., Кучерук П.П., Кудря С.О., Забарний Г.М., Маслюкова З.В. – К.: Тов. «Віол-принт», 2013. – 25 с.

17. Кучерук П.П. Дослідження кінетичних параметрів при періодичному метановому бродінні суміші гнойових відходів та силосу кукурудзи // Відновл. енергетика. - 2016. - №1. - С.73-78.

18. WBA Global Bioenergy Statistics 2014 // World Bioenergy Association, 2014. – 39 p.

19. Agata Prządka. State of the art of biogas and biomethane in Europe // European Biogas Association (EBA), 2015. – 39 p.

20. 14-th EurObserv'ER Report “The state of renewable energies in Europe” // Imprimerie Graphius, 2014. – 109 p.

21. Renewable Energy Road Map. Renewable energies in the 21st century: building a more sustainable future. COM(2006) 848 final // Commission of European communities, Brussels, 2007. – 20 p.

22. Г. Гелету́ха, П. Кучерук, Ю. Матвеев, Д. Науменко, А. Станев, Л. Матиюк. Развитие биогазовых технологий в Украине и Германии: нормативно-правовое поле, состояние и перспективы // FNR, Киев-Гюльцов. – 2013. - 72 с.

23. 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.
24. Heiermann M., Plöchl M., Linke B., Schelle H., Herrmann C. “Biogas Crops – Part I: Specifications and Suitability of Field Crops for Anaerobic Digestion”. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript 1087. Vol. XI. June, 2009.
25. Braun, R., Weiland, P., & Wellinger, A. (2008). Biogas from energy crop digestion. In *IEA Bioenergy Task* (Vol. 37, pp. 1-20).
26. Енергетичний баланс України за 2013 рік (продуктовий) // Держкомстат України, 2016
27. Національний план дій з відновлюваної енергетики на період до 2020 р. // Розпорядження Кабінету Міністрів України №902-р від 1 жовтня 2014 р. - Київ, 2014.
28. Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion *H. Siegriest at al. Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 1113-1123
29. Yu, L., Wensel, P. C., Ma, J., & Chen, S. (2013). Mathematical modeling in anaerobic digestion (AD). *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 2014.
30. van Haandel, A. C., & van der Lubbe, J. G. (2012). Handbook of biological wastewater treatment: design and optimisation of activated sludge systems. *Water Intelligence Online*, 11, 9781780400808..
31. Demirel, B., & Scherer, P. (2008). The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 173-190.
32. Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., ... & Vavilin, V. A. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM 1). *Water Science & Technology*, 45(10), 65-73.
33. Marchaim, U. (1992). *Biogas processes for sustainable development* (No. 95-96). Food & Agriculture Org.
34. Gregor D. Zupančič and Viktor Grilc (2012). Anaerobic Treatment and Biogas Production from Organic Waste, Management of Organic Waste, Dr. Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-307-925-7, InTech. – Режим доступу: <http://www.intechopen.com/books/management-of-organic-waste/anaerobic-treatment-and-biogas-productionfrom-organic-wastes>
35. The anaerobic process. *Irini Angelidaki, Lars Ellegaard, Anders Hay Sørensen and Jens Ejbye Schmidt* Environment & Resources, The Technical University of Denmark, Building 115, 2800 Lyngby, Denmark, 2002
36. Gorris, L. G. M. (1987). *Analysis of methanogenic populations in anaerobic digesters: development and application of cofactor assays*. [Sl: sn].

37. Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J. L., & Gujer, W. (2002). Mathematical model for meso-and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental science & technology*, 36(5), 1113-1123.
38. Ma, J., Frear, C., Wang, Z. W., Yu, L., Zhao, Q., Li, X., & Chen, S. (2013). A simple methodology for rate-limiting step determination for anaerobic digestion of complex substrates and effect of microbial community ratio. *Bioresource technology*, 134, 391-395.
39. Zamanzadeh, M., Parker, W. J., Verastegui, Y., & Neufeld, J. D. (2013). Biokinetic and molecular studies of methanogens in phased anaerobic digestion systems. *Bioresource technology*, 149, 318-326.
40. Ferry JG (1992) Methane from acetate. *J Bacteriol* 174:5489–5495
41. Zinder, S. H., & Koch, M. (1984). Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *Archives of Microbiology*, 138(3), 263-272.
42. Griffin ME, McMahon KD, Mackie RI, Raskin L (2000) Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. *Biotechnol Bioeng* 57(3):342–355
43. Zheng D, Raskin L (2000) Quantification of Methanosaeta species in anaerobic bioreactors using genus- and species-specific hybridization probes. *Microb Ecol* 39(3):246–262
44. Stroot PG, McMahon KD, Mackie RI, Raskin L (2001) Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-1: digester performance. *Water Res* 35(7):1804–1816
45. McMahon KD, Stroot PG, Mackie RI, Raskin L (2001) Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-2: microbial population dynamics. *Water Res* 35(7):1817–1827
46. McMahon, K. D., Zheng, D., Stams, A. J., Mackie, R. I., & Raskin, L. (2004). Microbial population dynamics during start-up and overload conditions of anaerobic digesters treating municipal solid waste and sewage sludge. *Biotechnology and bioengineering*, 87(7), 823-834.
47. Staley, B. F., Francis, L., & Barlaz, M. A. (2011). Effect of spatial differences in microbial activity, pH, and substrate levels on methanogenesis initiation in refuse. *Applied and environmental microbiology*, 77(7), 2381-2391.
48. Hao, L. P., Lü, F., He, P. J., Li, L., & Shao, L. M. (2010). Predominant contribution of syntrophic acetate oxidation to thermophilic methane formation at high acetate concentrations. *Environmental science & technology*, 45(2), 508-513.
49. Karakashev D, Batstone DJ, Angelidaki I (2005) Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl Environ Microbiol* 71(1):331–338

50. Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 40(3), 1285-1292.
51. Schmidt JE, Mladenovska Z, Lange M, Ahring BK (2000) Acetate conversion in anaerobic biogas reactors: traditional and molecular tools for studying this important group of anaerobic microorganisms. *Biodegradation* 11:359–364
52. Mladenovska Z, Dabrowski S, Ahring BK (2003) Anaerobic digestion of manure and mixture of manure with lipids: biogas reactor performance and microbial community analysis. *Water Sci Technol* 48(6):271–278
53. Karakashev D, Batstone DJ, Trably E, Angelidaki I (2006) Acetate oxidation is the dominant pathway from acetate in the absence of Methanosaetaceae. *Appl Environ Microbiol* 72:5138–5141
54. Ahring, B. K. (1995). Methanogenesis in thermophilic biogas reactors. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), 91-102.
55. Cimochowicz-Rybicka, M. (2000). Effect of anaerobic sludge composition on a biogas production. In *Polish-Swedish Seminar, Cracow, Poland, Sustainable Municipal Sludge and Solid Waste Handling, TRITA-AMI REPORT* (No. 7, pp. 69-76).
56. Hansen, K. H., I. Angelidaki and B. K. Ahring (1998). "Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia." *Water Research* 32(1): 5-12.
57. Chen, Y., J. J. Cheng and K. S. Creamer (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: A review." *Bioresource Technology* 99(10): 4044-4064.
58. Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., and Banks, C. J. (2011). "Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings". *Chemical Engineering Journal*. 178(15), 138-145
59. Mata-Alvarez, J. (2003). "Biomethanisation of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste." IWA Publishing.
60. Hashimoto, A. G. (1986). "Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes." *Agricultural Wastes* 17(4): 241-261.
61. Angelidaki, I., K. Boe and L. Ellegaard (2005). "Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants." *Water science and technology* 52(1-2): 189- 194.
62. El Hadj, T. B., S. Astals, A. Gali, S. Mace and J. Mata-Alvarez (2009). "Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW." *Water science and technology* 59(6): 1153-1158.
63. Koster, I. W. and G. Lettinga (1984). "The Influence of Ammonium-Nitrogen on the Specific Activity of Pelletized Methanogenic Sludge." *Agricultural Wastes* 9(3): 205-216.

64. McCarty PL, McKinney RE. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J Water Pollut Control Fed* 1961;33:399–415.
65. Melbinger NR, Donnellon J. Toxic effects of ammonia nitrogen in high-rate digestion. *J Water Pollut Control Fed* 1971;43:1658–70.
66. van Velsen AFM. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonianitrogen concentrations. *Water Res*, 1979;13:995–9.
67. Braun R, Huber P, Meyrath J. Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. *Biotechnol Lett* 1981;3:159–64.
68. Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochemistry*, 48(5), 901-911.
69. W. Gujer and A. J. B. Zehnder, “Conversion processes in anaerobic digestion,” *Water Science and Technology*, vol. 15, no. 8-9, pp. 127–167, 1983.
70. A. Conklin, H. D. Stensel, and J. Ferguson, “Growth kinetics and competition between *Methanosarcina* and *Methanosaeta* in Mesophilic anaerobic digestion,” *Water Environment Research*, vol. 78, no. 5, pp. 486–496, 2006.
71. X. Qu, V. A. Vavilin, L. Mazéas et al., “Anaerobic biodegradation of cellulosic material: batch experiments and modelling based on isotopic data and focusing on acetoclastic and non-acetoclastic methanogenesis,” *Waste Management*, vol. 29, no. 6, pp. 1828–1837, 2009.
72. Y. Yu, J. Kim, and S. Hwang, “Use of real-time PCR for group-specific quantification of acetoclastic methanogens in anaerobic processes: population dynamics and community structures,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 93, no. 3, pp. 424–433, 2006.
73. Krich, K., Augenstein, D., Batmale, J. P., Benemann, J., Rutledge, B., & Salour, D. (2005). Biomethane from dairy waste. *Report. Western United Dairymen*.
74. VDI 4630:2006-04 “Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests” (2006) / Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf. – 92 p.
75. Sötemann, S. W., Ristow, N. E., Wentzel, M. C., & Ekama, G. A. (2006). A steady state model for anaerobic digestion of sewage sludges. *Water SA*, 31(4), 511-528.
76. von Munch, E., Keller, J., Lant, P. and Newell, R. (1999) Mathematical modelling of prefermenters - I. Model development and verification. *Water Research*, 33 12: 2757-2768.
77. Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A., & Horn, H. (2007). Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water research*, 41(18), 4085-4096.
78. Buswell, A.M. and H.F. Mueller. 1952. Mechanisms of methane fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry* 44: 550-552.

79. Chen, Y. and A.G. Hashimoto. 1978. Kinetic of methane fermentation. In *Proceedings of Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation*, ed. C. Scott, 269-282. New-York, NY: John Wiley and Sons.
80. Hashimoto, A.G. 1983. Thermophilic and mesophilic anaerobic fermentation of swine manure. *Agricultural Waste* 6: 175-191.
81. Hill, D.T. 1982. Design of digestion systems for maximum methane production. *Transactions of the ASAE* 25: 226-230.
82. Safley, L.M., Jr. and P.W. Westerman. 1994. Low-temperature digestion of dairy and swine manure. *Bioresource Technology* 47: 165-171.
83. Toprak, H. 1995. Temperature and organic loading dependency of methane and carbon dioxide emission rates of a full-scale anaerobic waste stabilization pond. *Water Research* 29: 1111-1119.
84. Vartak, D.R., C.R. Engler, S.C. Ricke and M.J. Mctarland. 1999. Low temperature anaerobic digestion response to organic loading rate and bio-augmentation. *Journal of Environment Science and Health A34*: 567-583.
85. Lyberatos, G., & Skiadas, I. V. (1999). Modelling of anaerobic digestion—a review. *Global Nest Int J*, 1(2), 63-76.
86. Azeiteiro C, Capela IF, Duarte AC (2001) Dynamic model simulations as a tool for evaluating the stability of an anaerobic process. *Water SA* 27: 109-114.
87. Vavilin VA, Fernandez B, Palatsi J, Flotats X (2008) Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Manag* 28: 939-951.
88. El-Mashad HM, Zeeman G, van Loon WK, Bot GP, Lettinga G (2003) Anaerobic digestion of solid animal waste in an accumulation system at mesophilic and thermophilic conditions, start up. *Water Sci Technol* 48: 217-220.
89. Björnsson L, Murto M, Jantsch TG, Mattiasson B (2001) Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion. *Water Res* 35: 2833-2840.
90. Vavilin VA, Angelidaki I (2005) Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnol Bioeng* 89: 113-122.
91. Weinrich S., Weissbach F., Proter J., Liebetrau J., Nelles M. (2014): Massenbilanzierung von Biogasanlagen: Möglichkeiten und Herausforderungen zur Effizienzbewertung von Biogasanlagen [Mass balancing of biogas plants: Opportunities and challenges for efficiency determination of biogas plants]. In: *Tagungsband 8. Rostocker Bioenergieforum*, pp. 369–379 – ISBN 978-3-86009-412-9

92. Сидорчук О.В. Розробка комплексної технології отримання біогазу із багатокомпонентних субстратів: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 03:00:20 «Біотехнологія» / О.В. Сидорчук. – Одеса, 2013. – 24 с.
93. Таргоня В.С. Біотехнологічні основи створення сільськогосподарських біоконверсних комплексів. 03.00.20-біотехнологія [Текст] : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора сільськогосподарських наук / В. С. Таргоня. - К. : НУБПУ, 2011. - 45 с.
94. ВНПТ-АПК-09.06. Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною / «УкрНДІагропроект» Міністерства аграрної політики України. - Київ, 2006. – 100 с. (Відомчі норми технологічного проектування)
95. Технологический регламент комплекта оборудования биоэнергетической установки с реактором 125 м³ К-Р-9-1 для анаэробного сбраживания навоза / Г.Э. Мовсесов, В.Н. Павличенко, Л.М.Ягудин. – Госагропром СССР. – Запорожье: Коммунар, 1989. – 73 с.
96. Stamatelatos K, Syrou L, Kravaris C, Lyberatos G (2009) An invariant manifold approach for CSTR model reduction in the presence of multi-step biochemical reaction schemes. Application to anaerobic digestion. *Chem Eng J* 150: 462- 475.
97. Yu, L., Wensel, P. C., Ma, J., & Chen, S. (2013). Mathematical modeling in anaerobic digestion (AD). *J Bioremed Biodeg S*, 4, 2.
98. Ризниченко Г. Ю. Математические модели в биофизике и экологии / Галина Юрьевна Ризниченко. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. - 184 стр.
99. Smith, H. L. (2007). Bacterial growth. *Arizona State University*, 14.
100. Panikov, N. S. (1991). Kinetics, microbial growth. *Encyclopedia of Bioprocess Technology*.
101. Schnell, S., & Maini, P. K. (2003). A Century of Enzyme Kinetics: Reliability of the KM and Vmax Estimates. *Comments on Theoretical Biology*, 8(2-3), 169-187.
102. Robinson, J. A., & Tiedje, J. M. (1983). Nonlinear estimation of Monod growth kinetic parameters from a single substrate depletion curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 45(5), 1453-1458.
103. Angelidaki, I., Ellegaard, L., 2003. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109, 95–105.
104. Nielsen, H. B., Mladenovska, Z., Westermann, P., & Ahring, B. K. (2004). Comparison of two-stage thermophilic (68 C/55 C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55 C) digestion of cattle manure. *Biotechnology and bioengineering*, 86(3), 291-300.
105. Hamelin, L., Wesnæs, M., Wenzel, H., & Petersen, B. M. (2011). Environmental consequences of future biogas technologies based on separated slurry. *Environmental science & technology*, 45(13), 5869-5877.

106. Poulsen, T. G., Nizami, A. S., Rafique, R., Kiely, G., & Murphy, J. D. (2011). How can we improve biomethane production per unit of feedstock in biogas plants?. *Applied Energy*, 88(6), 2013-2018.
107. Weiland, P. (2003). Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 263-274.
108. Møller, H.B., Nielsen, A.M., Nakakubo, R., Olsen, H.J., 2007. Process performance of biogas digesters incorporating pre-separated manure. *Livest. Sci.* 112, 217–223.
109. Семененко И.В. Проектирование биогазовых установок. – Сумы: ПФ «МакДен», ИПП «Мрия-1» ЛТД, 1996. – 347 с.
110. Дубровский В.С., Виестур У.Э. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. – Рига: Зинанте, 1988. – 204 с.
111. Баадер В., Доче Е., Бренндерфер М. Биогаз. Теория и практика. – М: Колос, 1982 г.
112. Page, L. H., Ni, J. Q., Heber, A. J., Mosier, N. S., Liu, X., Joo, H. S., ... & Harrison, J. H. (2014). Characteristics of volatile fatty acids in stored dairy manure before and after anaerobic digestion. *Biosystems Engineering*, 118, 16-28.
113. Zhang, Z., & Zhu, J. (2006). Characteristics of solids, BOD 5 and VFAs in liquid swine manure treated by short-term low-intensity aeration for long-term storage. *Bioresource technology*, 97(1), 140-149.
114. 2006 IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories / [TFI IPCC]; edited by H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, K. Tanabe. – Hayama: IGES, 2006. – Ch. 4.3: Agriculture. CH₄ emissions from manure waste. – pp. 339-348
115. Conn, K. L., Topp, E., & Lazarovits, G. (2007). Factors influencing the concentration of volatile fatty acids, ammonia, and other nutrients in stored liquid pig manure. *Journal of environmental quality*, 36(2), 440-447.
116. Schiffman, S.S., J.L. Bennett, and J.H. Raymer. 2001. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agric. For. Meteorol.* 108:213–240.
117. Le, P.D., A.J.A. Aarnink, N.W.M. Ogink, P.M. Becker, and M.W.A. Verstegen. 2005. Odour from animal production facilities: Its relationship to diet. *Nutr. Res. Rev.* 18:3–30.
118. Conn, K.L., M. Tenuta, and G. Lazarovits. 2005. Liquid swine manure can kill *Verticillium dahliae* microsclerotia in soil by volatile fatty acid, nitrous acid, and ammonia toxicity. *Phytopathology* 95:28–35.
119. Popovic, O., & Jensen, L. S. (2012). Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. *Water research*, 46(12), 3849-3858.

120. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2006) [Elektronний ресурс]: Ergebnisse des Biogas-Messprogramm II. Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow. – (CD-ROM). – Назва з титул. екрану.
121. Masse, L., Masse, D. I., Beaudette, V., & Muir, M. (2005). Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure. *Transactions of the ASAE*, 48(5), 1943-1949.
122. Zeeman, G. (1994). Methane production/emission in storages for animal manure. *Fertilizer Research*, 37(3), 207-211.
123. Amon T., Amon B., Kryvoruchko, Zollitsch W., Mayer K., Gruber L. Biogas production from maize and dairy cattle manure – Influence of biomass composition on the methane yield // *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118 (2007), p.p. 173-182.
124. Biogasgewinnung und –nutzung. Handreichung. – Institut für Energetik und Umwelt gGmbH. 3., überarbeitete Auflage, Gülzow, 2006. – 232 p.
125. Brachtl, E., 2000. Pilotversuche zur Cofermentation von pharmazeutischen Abfällen mit Rindergülle. Diplomarbeit. Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Abt. Umweltbiotechnologie (Ed.), A-3430 Tulln, 112 Bl.
126. Thome'-Kozmiensky, K.J., 1995. Biologische Abfallbehandlung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, p. 907.
127. Braun, R., 1982. Biogas—Methangärung Organischer Abfallstoffe: Grundlagen und Anwendungsbeispiele (Innovative Energietechnik). Springer, Wien, New York, ISBN: 3-211-81705-0.
128. Hashimoto, A. G. (1984). Methane from swine manure: Effect of temperature and influent substrate concentration on kinetic parameter (K). *Agricultural Wastes* 9: 299-308
129. Chen, Y. R. (1983). Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications. *Agricultural Wastes* 8: 65-81
130. Rossle, W. H., & Pretorius, W. A. (2001). A review of characterisation requirements for in-line prefermenters: Paper 1: Wastewater characterisation. *Water SA*, 27(3), 405-412.
131. Amon, T., Kryvoruchko, V., & Amon, B. (2004). Methane production from maize, grassland and animal manures through anaerobic digestion. *Sustainable Organic Waste Management for Environmental Protection and Food Safety II*, 175-182.
132. Bartuševics, J., & Gaile, Z. (2010). Effect of silaging on chemical composition of maize substrate for biogas production. In *Annual 16th International Scientific Conference Proceedings, "Research for rural development 2010", Jelgava, Latvia, 19-21 May 2010. Volume 1* (pp. 42-47). Latvia University of Agriculture.

133. Vindis, P., Mursec, B., Janzekovic, M., & Cus, F. (2009). The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production. *Journal of achievements in materials and manufacturing Engineering*, 36(2), 192-198.
134. Neureiter M. et al. Effect of silage preparation on methane yields from whole crop maize silages. Proceedings of the 4th Symposium on anaerobic digestion of solid wastes. Copenhagen, Denmark. 2005
135. Guide to biogas. From production to use. (2010). Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow.
136. Hawkes DL (1980) Factors affecting net energy production from mesophilic anaerobic digestion. In: Stratford DA, Wheatley BI, Hughes DE (eds) *Anaerobic digestion*, pp 131–150
137. Gripenrog HW, Barelli D, Csambalik L, Mestas C, Santos D. Economical and environmental analysis of a biogas plant within the context of a real farm. Denmark: The Royal Veterinary and Agricultural University, Ecological Agriculture I, SOCRATES European Curriculum; 2005.
138. Mata-Alvarez J., Macé S., Llabres P., 2000. AD of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74, 3-16.
139. Arici, Ş., & Koçar, G. (2015). The Effect of Adding Maize Silage as a Co-Substrate for Anaerobic Animal Manure Digestion. *International Journal of Green Energy*, 12(5), 453-460.
140. de Vries JW, Corré WJ, van Dooren HJC. Environmental assessment of untreated manure use, manure digestion and co-digestion with silage maize. In: Wageningen UR Livestock Research, Report 372; 2010.
141. Campos E, Palatsi J, Flotats X., 1999. Co-digestion of pig slurry and organic wastes from food industry. In: Mata-Alvarez J, Tilche A, Cecchi F, editors. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of solid Waste*, volume 2, 192–195.
142. Brummeler E.T., Koster I.W., 1990. Enhancement of dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste by an aerobic pretreatment step. *Biological Wastes* 31(3), 199–210.
143. Lehtomaki A, Huttunen S, Rintala JA (2007) Laboratory investigation on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: effect of crop to manure ratio. *Resour Conserv Recycl* 51:591–609
144. Comino, E., Rosso, M. and Riggio, V., 2010. Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix. *Bioresour. Technol.* 101, 3013–3019.
145. Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Pötsch, E., & Zollitsch, W. (2006, July). Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure:

effects of dairy systems and of glycerine supplementation. In *International Congress Series* (Vol. 1293, pp. 217-220). Elsevier.

146. Yangin-Gomez, C., & Ozturk, I. (2013). Effect of maize silage addition on biomethane recovery from mesophilic co-digestion of chicken and cattle manure to suppress ammonia inhibition. *Energy Conversion and Management*, 71, 92-100.

147. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка: ГОСТ 26713-85. – [Чинний від 1987-01-10]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. – 10 с.

148. Удобрения органические. Метод определения золы: ГОСТ 26714-85. – [Чинний від 1987-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. – 8 с.

149. Агрохімічний аналіз: підруч. / [М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін та ін.] / За ред. М.М. Городнього. – К.: Аристотель, 2005. – 456 с.

150. Современные методы химического анализа почв и растений / [Зубенко В.Ф., Ковальчук В.П., Бергулева Л.Я. и др.]. – К.: ВНИС, 1984. – 258 с. 82-88 Киев, 1984, 258 с. - (Методические указания).

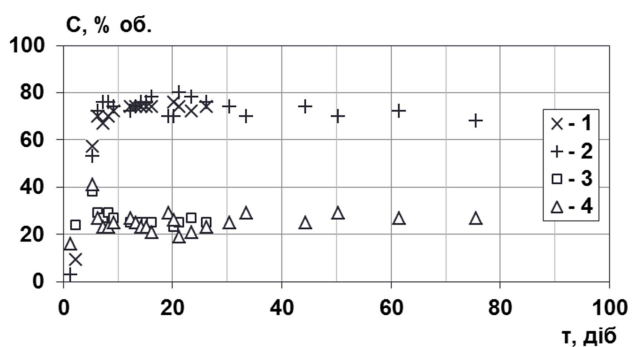
151. Кучерук П.П. Критерії оцінювання ефективності біогазових проектів // Матеріали 7-й Международной конференции “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. – Харьков, 2010 – С. 99-100.

152. Про електроенергетику [Електронний ресурс]: закон України [прийнято Верхов. Радою 16 жовтня 1997 р. № 575/97-ВР; редакція від 16.07.2015]. – Режим доступу : <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/575/97-%D0%B2%D1%80>

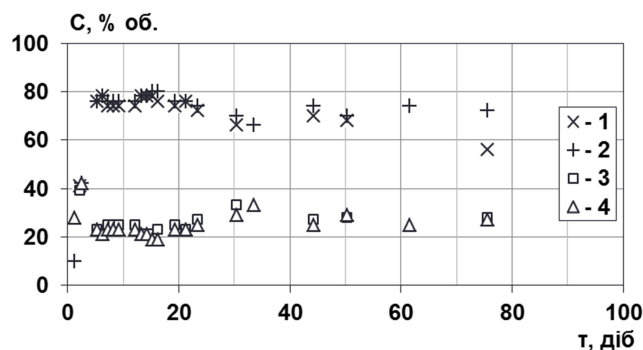
153. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2006) [Текст]: Ergebnisse des Biogas-Messprogramm II. 61 Biogasanlagen im Vergleich. - Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow. – 168 p.

154. Купівля матеріально-технічних ресурсів для виробничих потреб сільськогосподарськими підприємствами в 2014 р. [Електронний ресурс]: Департамент статистики сільського господарства та навколишнього середовища. Держстат України. – 2014.- (статистичний бюлетень). – Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/metaopus/2015/1-2_03_07_08_2015.htm

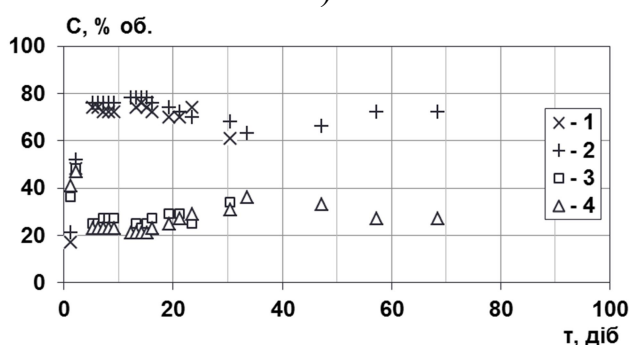
155. Газеев М.Х., Смирнов А.П., Хрычев А.Н. Показатели эффективности инвестиций в условиях рынка. - М.: ПМБ ВНИИОЭНГа, 1993. – 21 с.

Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (серія 1)

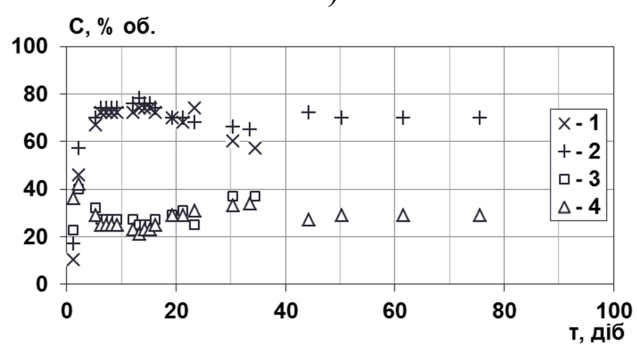
а)



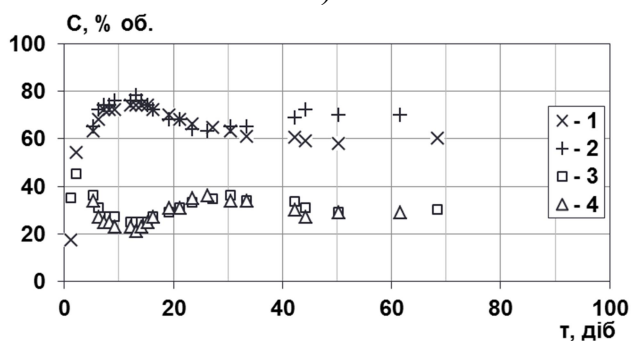
б)



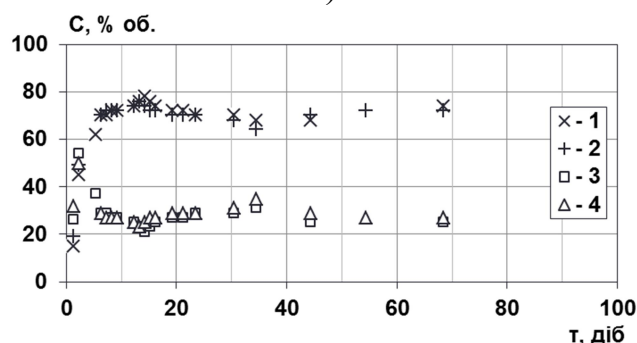
в)



г)



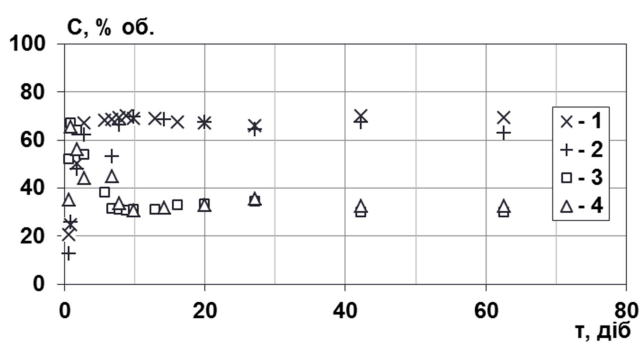
д)



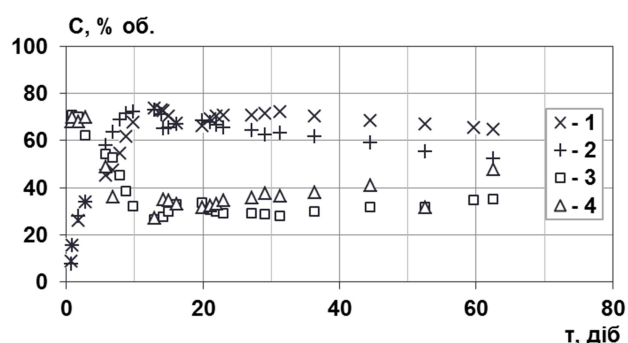
е)

а) $R_{0\%}$; б) $R_{15\%}$; в) $R_{30\%}$; г) $R_{50\%}$; д) $R_{75\%}$; е) $R_{100\%}$

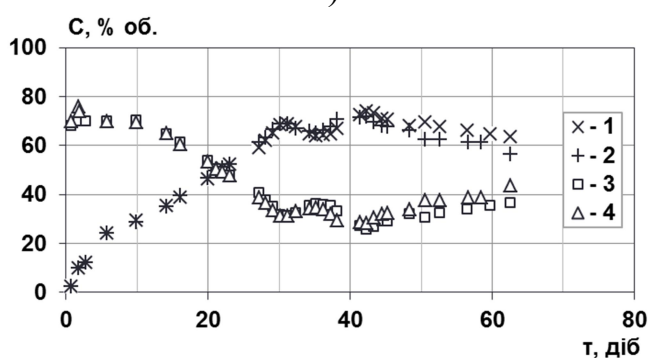
1, 2 – концентрація CH_4 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно; 3, 4 – концентрація CO_2 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно.

Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (серія 2)

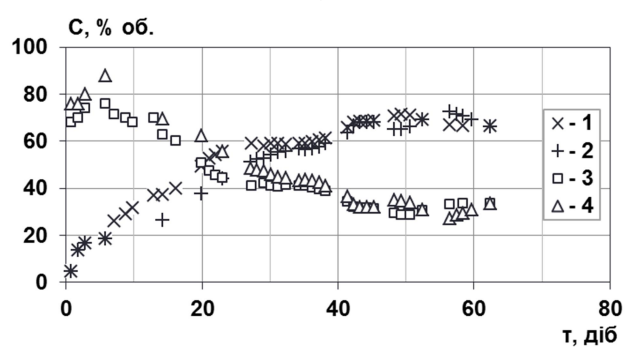
а)



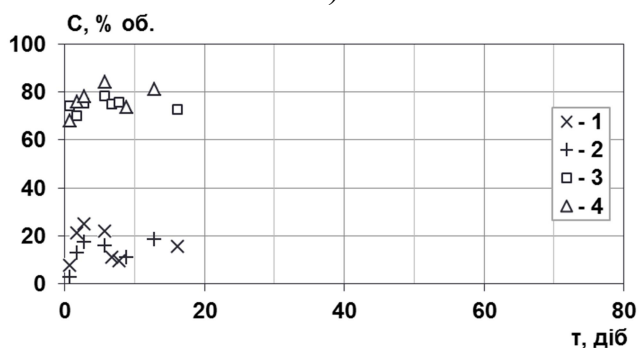
б)



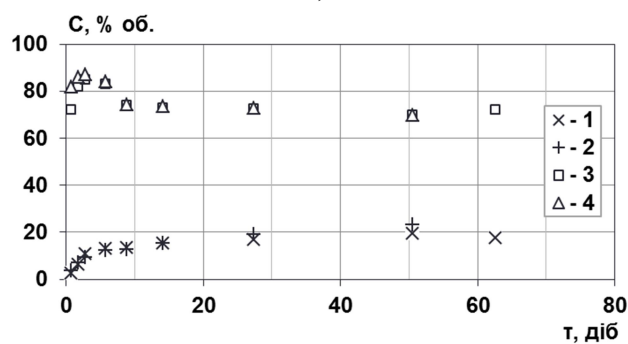
в)



г)



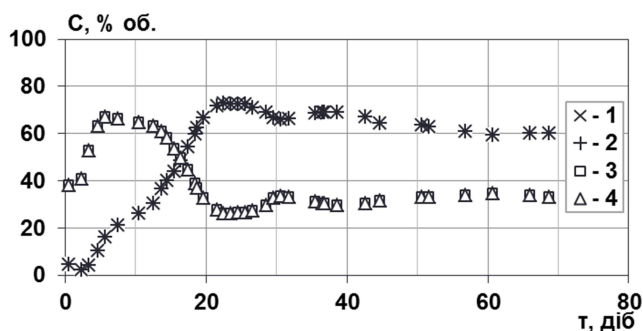
д)



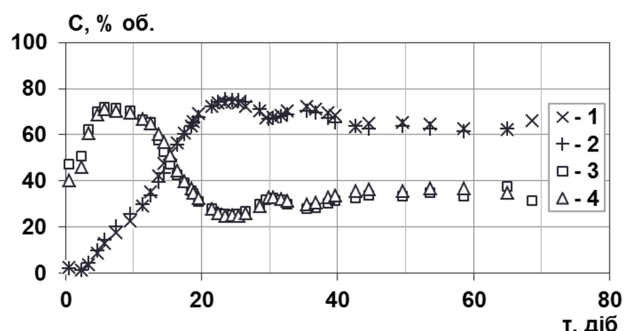
е)

а) R_0.5; б) R_1.8; в) R_3.1; г) R_4.5; д) R_5.7; е) R_7.0

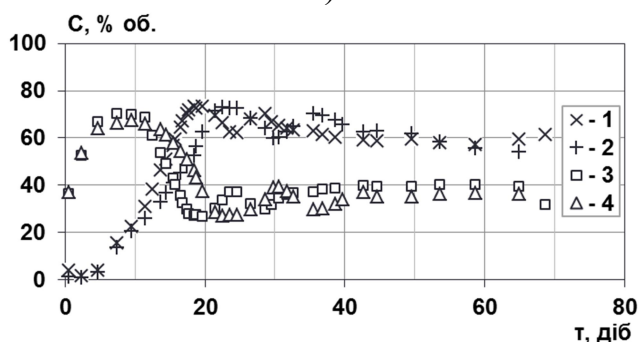
Позначення: 1, 2 – концентрація CH_4 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно; 3, 4 – концентрація CO_2 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно.

Зміна у часі концентрацій CH_4 та CO_2 в біогазі (серія 3)

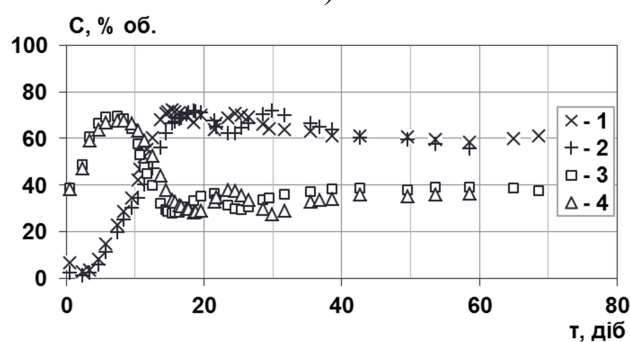
а)



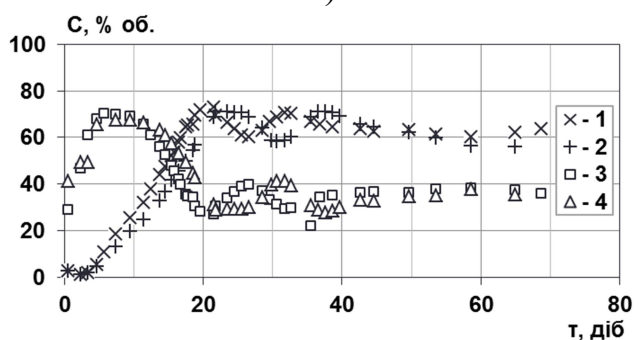
б)



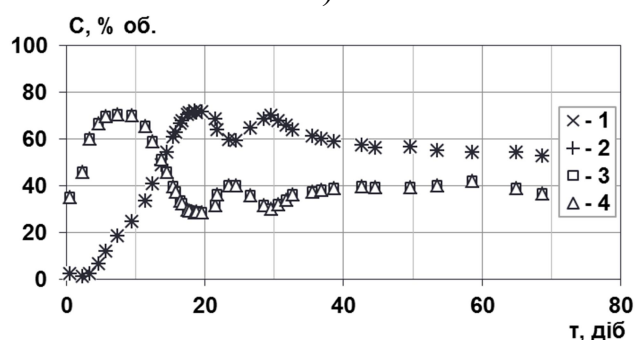
в)



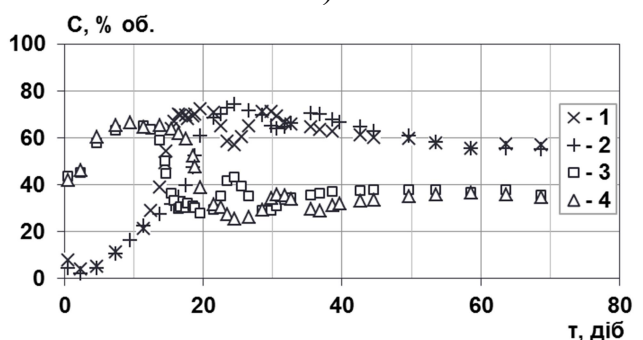
г)



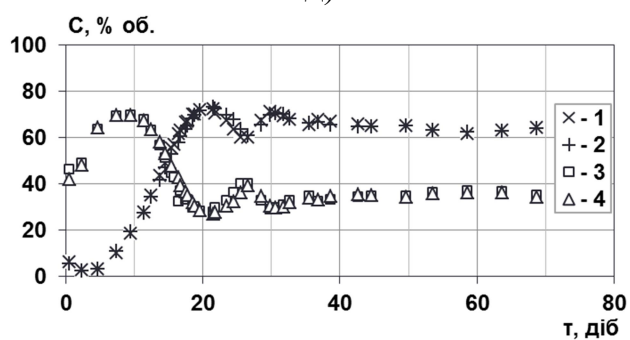
ґ)



д)



е)



є)

а) R_E0; б) R_E80-F; в) R_D50; г) R_D50-F;
 ґ) R_C50; д) R_C50-F; е) R_B50; є) R_B50-F

Позначення: 1, 2 – концентрація CH_4 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно; 3, 4 – концентрація CO_2 в біогазі з 1-го та 2-го дублюючих реакторів, відповідно.



Почт. адрес: а/я 82, г. Славянск, Донецкая обл., Украина, 84100
 факт. адрес: Донецкая обл., г. Славянск, ул. Юных Коммунаров 54
 р/с 26000060745437 в КФ КБ Приватбанк г. Краматорск,
 Код ЄГРПОУ 36569375, МФО 335548 т./ф. +38 (0626) 66 43 81
 www: ekotenk.com.ua - e-mail: eko@ekotenk.com.ua
 исх. № 82 от « 20 » 11 20 12 г.
 на № _____ от « _____ » _____ 20 ____ г.

На запит

Інституту технічної теплофізики
 НАН України

Акт впровадження

ТОВ «Екотенк» є ініціатором та розробником проектів з виробництва біогазу з органічної сировини та відходів, а також стічних вод.

Для відпрацювання робочих режимів та демонстрації дієздатності біогазової технології компанія «Екотенк» ініціювала створення дослідно-промислової біогазової установки на базі свиноферми ПП Батура В.Н. в м. Слов'янськ.

Дослідно-промислова установка включає в себе приймальну ємність для збору та підготовки вхідного субстрату та сумішей, біореактор першого ступеню (кислототенк) загальним об'ємом 200 л, біореактор другого ступеню (метантенк) загальним об'ємом 750 л, насос подачі субстрату, необхідні трубопроводи та арматуру, датчики контролю процесу та інтегровану в ПЕОМ програму контролю та управління процесами. В якості базового субстрату для виробництва біогазу використовується гній свиней з свиноферми. В дослідних цілях використовуються також шрот соняшникового насіння, зелена маса кукурудзи, скошені трави, тощо.

Отриманий біогаз утилізується в котлі встановленою тепловою потужністю 7 кВт для виробництва тепла, що використовується безпосередньо на свинофермі. Добовий об'єм біогазу коливається в межах 1,0-1,1 м³.

На основі проведених серій досліджень установки в проточному режимі встановлено, що додавання силосу кукурудзи (50% за COP) до гнойових відходів підвищує інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора в 1,9-2,0 рази до 1,9-2,1 м³/м³/добу при органічному навантаженні 3,8 кгCOP/м³/добу.

В процесі планування та обробки даних досліджень було використано рекомендації фахівців Інституту технічної теплофізики НАН України, підготовлені при виконанні ними науково-дослідної роботи «Дослідження та оптимізація технології сумісного анаеробного зброджування гнойових відходів тварин з рослинними ко-субстратами» цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України Біомаса як паливна сировина ("Біопалива"). Зокрема, було запропоновано оптимальне органічне навантаження при використанні суміші гнойових відходів з силосом кукурудзи. Отримані дані про інтенсивність виходу біогазу та ступінь розпаду органічної речовини зі значною достовірністю (розбіжність 8,6-12,4%) відповідають розрахунковим значенням, наданими фахівцями ІТТФ. В подальшому запропонований технологічний режим роботи біогазової установки ТОВ «Екотенк» планує використовувати при розробці нових проектів на базі гнойових відходів тваринницьких ферм з додаванням силосу кукурудзи.

«20» листопада 2012 р.

Директор ТОВ «Екотенк»



Бударін В.О.

На запит

Інституту технічної теплофізики
НАН України

Акт впровадження

ТОВ «Глобинський Біоенергетичний комплекс» є компанією-оператором біогазової установки (БГУ), що функціонує на базі Глобинського цукрового заводу, і входить до структури агрохолдингу «Астарта-Київ».

Глобинський біоенергетичний комплекс виробляє біогаз переважно з відходів виробництва цукру – свіжого та кислого жому. Комплеке працює з проектною потужністю (7000 м^3 біогазу на годину) протягом сезону цукроваріння (вересень-січень). В інший період року комплеке працює на пониженій потужності, що обумовлено обмеженістю базової сировини. Для забезпечення роботикомплексу з проектною потужністю протягом року компанія ініціювала науково-технічне дослідження, задачами якого є встановлення потенціалу утворення біогазу з альтернативних видів сировини, її фізико-хімічного складу, розробка технологічних режимів роботи БГУ на основі вибраних видів сировини з досягненням проектною потужності комплексу.

В рамках науково-технічного співробітництва між ТОВ «Глобинський Біоенергетичний Комплеке» та Інститутом технічної теплофізики НАН України співробітниками відділу теплофізичних проблем біоенергетики, зокрема безпосередньо старшим науковим співробітником Матвеевим Ю.Б., науковим співробітником Кучеруком П.П., науковим співробітником Сидорчук О.В., було проведено наукове дослідження та встановлено наступні результати:

- встановлено біодоступний потенціал утворення біогазу з відходів виробництва цукру, що вже використовуються Глобинським біоенергетичним комплексом;
- встановлено біодоступний потенціал утворення біогазу з альтернативних видів сировини (загалом 4 види);
- встановлено кінетичні параметри процесу метанового бродіння окремих видів сировини та їх сумішей.

Результати наукового дослідження використано для підвищення ефективності виробництва біогазу. Фактичні показники роботи установки (питомий вихід біогазу з 1 кг органічної речовини, інтенсивність виходу біогазу з одиниці об'єму біореактора за добу) підтверджують правильність наданих розрахункових значень, з достатнім рівнем достовірності.

«15» вересня 2015р.

Директор ТОВ
«Глобинський Біоенергетичний Комплеке»



Мацак Ю.І.