

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ КОРОВЬЕГО НАВОЗА И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Караева Юлия Викторовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий

Тимофеева Светлана Сергеевна, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий

ИЭПТ ФИЦ КазНЦ РАН

420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д.2/31,

тел. 8(843)231-90-79; e-mail: julieenergy@list.ru

Ключевые слова: биогаз, коровий навоз, анаэробное сбраживание, биомасса, *Amaranthus retroflexus L.*, *Amaranthus cruentus L.*

Анаэробное сбраживание коровьего навоза характеризуется низкой производительностью по биогазу, поэтому необходимо улучшение технологических параметров данного процесса. В данном исследовании увеличение выхода биогаза было обусловлено синергетическим эффектом, вызванным сочетанием технологических (ультразвуковая обработка) и микробиологических (иммобилизация микроорганизмов) методов интенсификации. Для иммобилизации микроорганизмов при получении биогаза использовали высушенную и измельченную биомассу стеблей амаранта *Amaranthus cruentus L.*, щипцы запрокинутой *Amaranthus retroflexus L.* и древесные опилки. Эксперименты проводили в лабораторной установке, в мезофильном режиме сбраживания (при температуре 37 °С). Для оценки достоверности экспериментальных данных применяли однофакторный дисперсионный анализ. В контроле выход биогаза составил 5,92 мл/г оСВ. Наиболее эффективной по выходу биогаза при анаэробном сбраживании оказалась биомасса стеблей *Amaranthus cruentus L.*, ее использование увеличило выход газа на 32,3 %. При использовании биомассы стеблей *Amaranthus retroflexus L.* выход биогаза в эксперименте составил 6,32 мл/г оСВ, что на 6,8% выше, чем в контроле. Добавление опилок ухудшило протекание процесса анаэробного сбраживания, что выразилось в снижении выхода биогаза на 39,4 % по сравнению с контролем. Кроме того, потенциальный выход биогаза в этом эксперименте в 1,5 раза ниже, чем в экспериментах с добавками биомассы стеблей семейства амарантовых. Во всех экспериментах наблюдалась продолжительная лаг-фаза от 14 до 26 дней. Для всех проведенных экспериментов получены параметры модифицированной модели Гомперца.

Введение

Общее поголовье коров в России составляет 8,3 млн. голов. Таким образом, ежегодно более 166,7 млн. т навоза накапливается вблизи животноводческих ферм и представляет серьезную опасность для окружающей среды. Кроме того, наблюдается тенденция к увеличению размеров ферм и сокращению их общей численности. Например, в Республике Татарстан находятся 11 мегаферм, крупнейших в Европе.

В настоящее время получение биогаза из навоза коров невыгодно из-за его низкого

удельного выхода, что делает этот процесс нерентабельным [1]. Для устранения этой проблемы исследователи предлагают коферментацию, т.е. совместное сбраживание двух и более отходов [1, 2]. В Европе наиболее популярной растительной добавкой (косубстратом) на биогазовых установках является кукуруза [3].

Амарант уже хорошо зарекомендовал себя как стимулятор метаногенеза. Кроме того, урожайность его зеленой массы по основным почвенно-климатическим зонам России превышает более чем на 50 % продуктивность кукуру-

зы. Например, в Республике Татарстан средняя урожайность зеленой массы кукурузы составляет 19,8 т/га, люцерны -16 т/га, а амаранта - 51,3 т/га [4].

Необходимо комплексное использование технологических и микробиологических способов интенсификации процесса метанового сбраживания органических отходов. Это позволит значительно увеличить не только удельный выход биогаза, но и скорость протекания процесса. Например, обработка смеси субстратов ультразвуком делает ее гомогенной, размеры частицы становятся меньше, а поверхность для контакта с биологическими объектами – больше. При этом значительное количество целлюлозы, содержащейся в отходах и, особенно, в растительных добавках, станет доступной для микроорганизмов, участвующих в метановом сбраживании. Кроме того, дополнительного эффекта можно достичь за счет применения растительных отходов. В данной работе рассмотрено применение порошкообразной биомассы стеблей растений и опилок для иммобилизации микроорганизмов.

Стебли растений являются отходами и обычно не используются в биогазовых установках из-за высокого содержания целлюлозы и лигнина, практически не разлагающихся при анаэробном сбраживании. Опилки на 50 % состоят из целлюлозы, в отличие от стеблей растений, где ее содержание не более 35 %. Для иммобилизации микроорганизмов состав применяемых материалов не столь важен. Однако возможно наличие питательных веществ в самих стеблях. Для оценки эффективности использования растительных отходов проведено сравнение с опилками.

Целью исследования является изучение кинетики образования биогаза из коровьего навоза при сочетании технологических (ультразвуковая обработка) и микробиологических (иммобилизация микроорганизмов) методов интенсификации.

Объекты и методы исследований

В качестве основного субстрата в экспериментах применяли коровий навоз, собранный на частном подворье в Верхнеуслонском районе (Республика Татарстан, Россия). Используемое сырье хранили не более двух дней в холодильнике при температуре +4°C в соответствии с международными рекомендациями [5].

Для иммобилизации микроорганизмов при получении биогаза использовали высушенную и измельченную биомассу стеблей амаранта *Amaranthus cruentus L.*, щирицы запрокинутой

Amaranthus retroflexus L. и древесные опилки.

Зольность и содержание оСВ (органического сухого вещества) определяли по ГОСТ Р 56881-2016, выход летучих веществ - по ГОСТ 32990-2014 и ГОСТ 6382-91. Влажность навоза составила 86,02 %, стеблей амаранта - 7,02 %, стеблей щирицы - 7,28 %, опилок - 7,07 %. Содержание оСВ в навозе - 83,81 %, в стеблях амаранта - 87,49 %, щирицы - 91,27 %, а в опилках - 99,61 %. Выход летучих веществ V^{daf} у навоза составил 77,5 %, у стеблей амаранта - 76 %, стеблей щирицы – 77 %, опилок – 88 %.

В контроле смешивали 117,6 г навоза и 250 г воды (эксперимент № 1), 103,6 г навоза и 2,5 г измельченных стеблей амаранта (эксперимент № 2), щирицы (эксперимент № 3) или опилок (эксперимент № 4). В предыдущем эксперименте было определено оптимальное соотношение навоза и воды 1:2,125 (80 г и 170 г). Массу определяли с точностью до одного знака после запятой. Все исследуемые субстраты были подвергнуты ультразвуковой обработке аппаратом УЗТА 1/22 ОМ серии «Волна-М» (вариант исполнения № 2, Россия) в течение 4 минут при 100 % мощности.

Эксперименты проводили в лабораторной установке [6] при температуре 37 °С. Для оценки количества образующегося биогаза использовали объемный метод, широко применяемый при проведении периодических экспериментов [7]. Продолжительность исследований составила 64 дня. Выход биогаза нормировали по давлению ($P = 101,3$ кПа) и температуре ($t = 0$ °С).

Все эксперименты проводили в трех повторностях и для каждой определяли средние значения. Для оценки достоверности экспериментальных данных применяли однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA), который часто используют для оценки выхода биогаза [8]. Порог значимости при анализе устанавливали на уровне 0,05.

Результаты исследований

Результаты дисперсионного анализа представлены в таблице 1. Расчет произведен по суммарному выходу биогаза, выраженному в мл.

Для всех субстратов существует значительная разница в среднем выходе биогаза с вероятностью 95 %. Дисперсии сравнивали посредством критерия Фишера – F, который определяет долю общей вариативности результата, обусловленного регулирующим фактором. Поскольку значение F равно 9,7, что выше критического значения $F_{крит}$ при заданном количестве экспериментов, то дисперсия между ними вно-

Результаты дисперсионного анализа

Номер эксперимента	Число наблюдений	Сумма значений наблюдений	Среднее значение наблюдений	Дисперсия		
1	64	3556,522	55,571	1301,921		
2	64	4021,878	62,842	1705,062		
3	64	3319,114	51,861	1623,195		
4	64	1893,08	29,579	779,499		
ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ						
Источник вариации	Сумма квадратов отклонений SS	Число степеней свободы Df	Средний квадрат эффекта MS	Критерий Фишера F	Уровень статистической значимости P-Значение	Критерий Фишера F _{крит}
Между экспериментами	39449,94	3	13149,98	9,723298	4,28938E-06	2,6404
Внутри экспериментов	340809,7	252			1352,42	
Итого	380259,7			255		

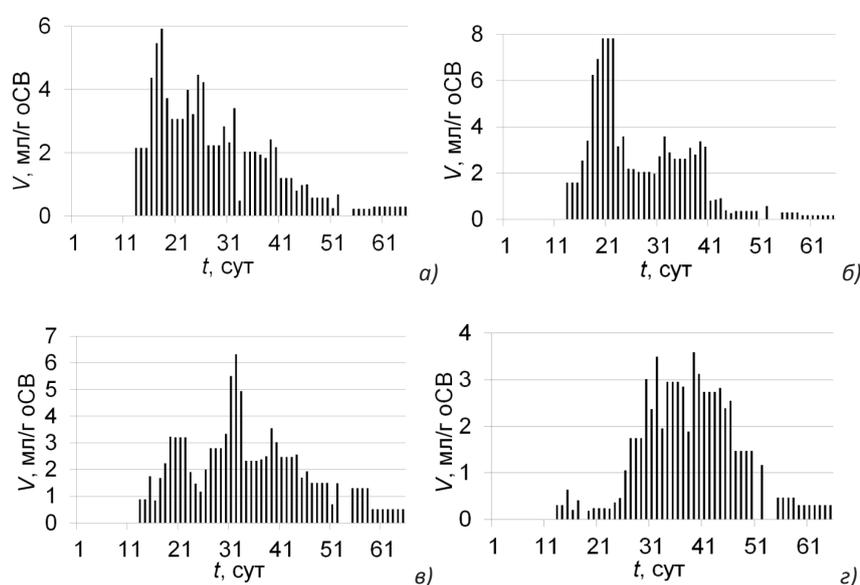


Рис. 1 - Кинетика образования биогаза: а) эксперимент № 1; б) эксперимент № 2; в) эксперимент № 3; г) эксперимент № 4

сит больший вклад в любую сумму дисперсий, чем таковая внутри самих экспериментов. В проведенных экспериментах на выход биогаза при анаэробном сбраживании значительное влияние оказывает внесение различных добавок.

На рис. 1 представлена кинетика образования биогаза в проведенных экспериментах, где V – объем образующегося биогаза, 82 мл/г оСВ, а t - продолжительность эксперимента, измеряемая в сутках. На рис. 1а представлена кинетика образования биогаза в контроле (эксперимент № 1). Процесс газообразования в контроле начался на 12 день. Максимальный выход биогаза составил 5,92 мл/г оСВ на 17 день. С 15 по 39 день наблюдали стабильный и высокий выход газа.

На рис. 1б представлена кинетика об-

разования биогаза с использованием биомассы стеблей *Amaranthus cruentus* L. В эксперименте № 2 максимальный выход биогаза, равный 7,82 мл/г оСВ, наблюдали на протяжении 3 дней.

На рис. 1в представлена кинетика образования биогаза с использованием биомассы стеблей *Amaranthus retroflexus* L. Максимальный выход биогаза в эксперименте составил 6,32 мл/г оСВ на 31 день. Важным параметром, характеризующим процесс получения биогаза, является лаг-фаза. Это начальная, непродуктивная фаза процесса, когда биогаз не выделяется или образуется в очень малом объеме, при этом

в его составе содержится незначительное количество метана. В эксперименте №3 продолжительность лаг-фазы увеличилась по сравнению с первыми двумя экспериментами.

Эксперимент № 4 можно охарактеризовать наименьшим выходом биогаза по сравнению с другими экспериментами. Максимальный выход биогаза при использовании опилок наблюдался два раза: на 31 день (3,49 мл/г оСВ) и 38 день (3,59 мл/г оСВ). В этом эксперименте наблюдали наиболее продолжительную лаг-фазу.

Для оценки кинетики образования биогаза применяли модифицированную модель Гомперца. Она достаточно хорошо описывает процессы образования биогаза в метантенках

периодического действия при использовании различных субстратов [9]:

$$F(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\},$$

где $F(t)$ – кумулятивный выход биогаза в момент времени t , мл/г оСВ; P – потенциальный выход биогаза, мл/г оСВ; R_{\max} – максимальная скорость выхода биогаза, мл/г оСВ·сут; λ – продолжительность лаг-фазы, сут.

В результате решения этого уравнения можно подобрать кинетические параметры, которые необходимы для конструирования метантенка и оптимальной работы анаэробных установок [10]. Полученные значения для модели Гомперца представлены в таблице 2.

Максимальное значение R_{\max} наблюдали в эксперименте № 2, при использовании биомассы стеблей *Amaranthus cruentus* L. При этом продолжительность лаг-фазы составила всего 15 дней. Высокое значение R_{\max} также наблюдали в эксперименте № 3 при использовании биомассы стеблей *Amaranthus retroflexus* L. Наибольшее значение P было получено в эксперименте № 3, но при этом продолжительность лаг-фазы составила 21 день, что на неделю дольше, чем в контроле. Наименьшие значения параметров P и R_{\max} характерны для эксперимента № 4, где использовали опилки. Потенциальный выход биогаза P в этом эксперименте в 1,5 раза ниже, чем в экспериментах с добавками биомассы стеблей семейства амарантовых. Продолжительность лаг-фазы составила 26 дней для эксперимента № 4.

Таким образом, наиболее эффективной для анаэробного сбраживания оказалась биомасса стеблей *Amaranthus cruentus* L.

Выводы

1. Увеличение выхода биогаза из коровьего навоза было обусловлено ультразвуковой обработкой и добавлением порошкообразной биомассы стеблей растений семейства амарантовых.

2. Наиболее эффективной для анаэробного сбраживания оказалась биомасса стеблей *Amaranthus cruentus* L. Максимальный выход биогаза составил 7,82 мл/г оСВ.

3. Добавление опилок ухудшило протекание процесса образования биогаза, что выразилось в снижении выхода биогаза на 39,4 % по сравнению с контролем (эксперимент № 1).

Аналитические исследования, сбор и подготовка субстратов проводились за счет госу-

Параметры модели Гомперца

№ эксперимента	P , мл/г оСВ	R_{\max} , мл/г оСВ·сут	λ , сут	R^2 (по Пирсону)
1	93,69	5,92	14	0,9809
2	104,11	7,83	15	0,9757
3	105,28	6,32	21	0,9764
4	68,38	3,59	26	0,9972

дарственного задания ФИЦ КазНЦ РАН №0217–2019–0004. Экспериментальные исследования получения биогаза выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-48-160029.

Библиографический список

- Life cycle assessment of manure biogas production: A review / E. M. M. Esteves, A. M. N. Herrera, V. P. P. Esteves, C. D. V. Morgado // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 219. – P. 411-423.
- Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: Synergistic effect and kinetic studies / F. J. Andriamanohiarisoamanana, A. Saikawa, K. Tarukawa, G. D. Qi, Z. F. Pan, T. Yamashiro, M. Iwasaki, I. Ihara, T. Nishida, K. Umetsu // Energy for Sustainable Development. – 2017. – V. 40. – P. 11-18.
- Lansing, S. Food waste co-digestion in Germany and the United States: From lab to full-scale systems / S. Lansing, B. Hulsemann, A. Choudhury, J. Schueler, M. Sol Lisboa, H. Oechsner // Resources, Conservation & Recycling. - 2019. – V. 149. – P. 104-113.
- Шилов, В. Н. Научное обоснование и технологические основы повышения продуктивности животных при использовании амаранта в качестве корма и биологически активной добавки : спец. Об.02.08 Кормопроизводство, кормление сельскохозяйственных животных и технология кормов: диссертация на соискание ученой степени доктора сельскохозяйственных наук / Шилов Валентин Николаевич; ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева». - Саранск, 2015. – 379 с.
- Towards a standardization of biomethane potential tests / C. Holliger, M. Alves, D. Andrade, I. Angelidaki, S. Astals, U. Baier, C. Bougrier, P. Buffiere, M. Carballa, V. de Wilde [et al.] // Water Science and Technology. - 2016. - V. 74(11). – P. 2515-2522.

6. Karaeva, J. V. Production of biogas from poultry waste using the biomass of plants from Amaranthaceae family / J. V. Karaeva, R. F. Kamalov, A. I. Kadiyrov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2019. - V. 288. – P. 1-5.

7. Jingura, R. M. Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review / R. M. Jingura, R. Kamusoko // Biofuel Research Journal. - 2017. - V. 14. - P. 573-586.

8. Zeynali, R. Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale market wastes / R. Zeynali, M. Khojastehpour, M.

Ebrahimi-Nik // Sustainable Environment Research. - 2017. - № 27. – P. 259-264.

9. Evaluation of Biochemical Methane Potential and Kinetics on the Anaerobic Digestion of Vegetable Crop Residues / P. Li, W. Li, M. Sun, X. Xu, B. Zhang, Y. Sun // Energies. - 2019. – V. 12, № 26. – P. 1-14.

10. Experiment-based thermodynamic feasibility with co-digestion of nutrient-rich biowaste materials for biogas production / R. Kothari, S. Ahmad, V. Pathak, A. Pandey, S. Singh, K. Kumar, V. V. Tyagi // 3 Biotech. - 2018. –V. 8(34). – P. 1-8.

RESEARCH OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESS OF COW MANURE AND PLANT-BASED WASTE

Karaeva Yu.V., Timofeeva S.S.

Institute of Energy and Advanced Technologies - a structural unit of the Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences"

420111, Republic of Tatarstan, Kazan, Lobachevsky st., 2 / 31,

tel. 8 (843) 231-90-79; e-mail: julieenergy@list.ru

Key words: biogas, cow manure, anaerobic digestion, biomass, Amaranthus retroflexus L., Amaranthus cruentus L.

Anaerobic digestion of cow manure is characterized by low biogas productivity, therefore, it is necessary to improve technological parameters of this process. In this research, an increase of biogas output was due to a synergistic effect caused by a combination of technological (ultrasonic processing) and microbiological (immobilization of microorganisms) intensification methods. To immobilize microorganisms during biogas production, dried and cut biomass of Amaranthus cruentus L. stalks, Amaranthus retroflexus L., and sawdust were used. The experiments were carried out in a laboratory installation, on the mesophilic mode of fermentation (at a temperature of 37 °C). One-factor analysis of variance was used to evaluate the reliability of the experimental data. The biogas output was 5.92 ml / g of VS in the control variant. The biomass of Amaranthus cruentus L. stalks turned out to be the most effective during anaerobic digestion; its use increased the gas output by 32.3%. Using the biomass of Amaranthus retroflexus L. stalks, the biogas output was 6.32 ml / g of VS, which is 6.8% higher than in the control. The application of sawdust deteriorated the course of anaerobic digestion process, which resulted in a decrease of biogas output by 39.4% compared to the control. In addition, the potential biogas output in this test is 1.5 times lower than in the tests with application of stems of the amaranth family. In all experiments, a long lag phase from 14 to 26 days was observed. Parameters of the modified Gompertz model were obtained for all the experiments.

Bibliography

1. Esteves, E.M.M. Life cycle assessment of manure biogas production: A review / E.M.M. Esteves, A.M.N. Herrera, V.P.P. Esteves, C.D.V. Morgado / Journal of Cleaner Production. – 2019. – V.219. – P. 411-423.

2. Andriamanohiarisoamanana, F.J. Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: Synergistic effect and kinetic studies / F.J. Andriamanohiarisoamanana, A. Saikawa, K. Tarukawa, G.D. Qi, Z.F. Pan, T. Yamashiro, M. Iwasaki, I. Ihara, T. Nishida, K. Umetsu / Energy for Sustainable Development. – 2017. – V. 40. – P. 11-18.

3. Lansing, S. Food waste co-digestion in Germany and the United States: From lab to full-scale systems / S. Lansing, B. Hulsemann, A. Choudhury, J. Schueler, M. Sol Lisboa, H. Oechsner / Resources, Conservation & Recycling. - 2019. – V. 149. – P. 104-113.

4. Shilov, Valentin Nikolaevich. Scientific substantiation and technological basis for increasing animal productivity when using amaranth as a feed and biologically active additives: dissertation of the doctor of agricultural sciences: 06.02.08 / V.N. Shilov. - Saransk, 2015. – 379 p.

5. Holliger, C. Towards a standardization of biomethane potential tests / C. Holliger, M. Alves, D. Andrade, I. Angelidaki, S. Astals, U. Baier, C. Bougrier, P. Buffiere, M. Carballa, V.de Wilde et al / Water Science and Technology. - 2016. - V. 74(11). – P. 2515-2522.

6. Karaeva, J.V. Production of biogas from poultry waste using the biomass of plants from Amaranthaceae family / J.V. Karaeva, R.F. Kamalov, A.I. Kadiyrov / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2019. - V. 288, conference 1, 012096. – P. 1-5.

7. Jingura, R.M. Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review / R.M. Jingura, R. Kamusoko / Biofuel Research Journal. - 2017. - V. 14. - P. 573-586.

8. Zeynali, R. Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale market wastes / R. Zeynali, M. Khojastehpour, M. Ebrahimi-Nik / Sustainable Environment Research. - 2017. - № 27. – P. 259-264.

9. Li, P. Evaluation of Biochemical Methane Potential and Kinetics on the Anaerobic Digestion of Vegetable Crop Residues / P. Li, W. Li, M. Sun, X. Xu, B. Zhang, Y. Sun / Energies. - 2019. – V. 12. - № 26. – P. 1-14.

10. Kothari, R. Experiment-based thermodynamic feasibility with co-digestion of nutrient-rich biowaste materials for biogas production / R. Kothari, S. Ahmad, V. Pathak, A. Pandey, S. Singh, K. Kumar, V.V. Tyagi / 3 Biotech. - 2018. –V. 8(34). – P. 1-8.