

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ
І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

ЖАДАН СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 662.767.2:636.5/.6

**БІОТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПТАХІВНИЦТВА
З ОДЕРЖАННЯМ БІОГАЗУ**

03.00.20 «Біотехнологія»

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Національному університеті харчових технологій
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник кандидат технічних наук, професор
Салюк Анатолій Іванович,
Національний університет
харчових технологій,
професор кафедри харчової хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Голуб Наталія Борисівна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
професор кафедри екобіотехнології
та біоенергетики

доктор технічних наук, професор
Голуб Геннадій Анатолійович,
Національний університет біоресурсів
і природокористування України,
завідувач кафедри тракторів, автомобілів
та біоенергосистем

Захист відбудеться «16» листопада 2018 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 26.004.22 у Національному університеті біоресурсів і природокористування України за адресою: 03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 15, навчальний корпус № 3, кімната 301

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Національного університету біоресурсів і природокористування України за адресою: 03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 13, навчальний корпус № 4, кімната 41а

Автореферат розіслано «12» жовтня 2018 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Н. М. Слободянюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Птахівництво є важливою галуззю АПК, яка перебуває в стані активного розвитку. Збільшується чисельність поголів'я та зростають обсяги виробництва яєць і м'яса домашньої птиці. Разом з цим, велика кількість посліду, що утворюється на птахофабриках, спричиняє значне навантаження на атмосферу, ґрунт, поверхневі та ґрунтові води.

Ефективним методом утилізації курячого посліду, який дозволяє не витратити енергію, а отримувати її, є метанова ферментація. Для курячого посліду притаманний високий вихід біогазу, для якого характерний більший ступінь біологічного розкладу, ніж для інших відходів тваринництва.

Особливістю курячого посліду є високий вміст азоту та сірки. У результаті метанової ферментації значна їх частина переходить в амонійний азот та сульфіди, що можуть пригнічувати процес.

За рахунок додавання води досягається зменшення концентрації інгібіторів. Однак, збільшення вологості субстрату веде до збільшення розмірів біогазової установки, її вартості, експлуатаційних витрат.

Стримуючим фактором для впровадження виробництва біогазу на птахофабриках є утворення значної кількості стоків, кількість яких є пропорційною кількості води, що використовується для розбавлення. Стік, який є органо-мінеральним добривом, на практиці важко зберігати, перевозити і реалізовувати.

Отже, пошук підходів до мінімізації споживання води та уникнення інгібування процесу виробництва біогазу з курячого посліду є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано згідно з планом держбюджетної науково-дослідної тематики кафедри біохімії та екологічного контролю Національного університету харчових технологій за темою «Раціональна утилізація відходів та екологізація харчових виробництв» (номер державної реєстрації 0112U005650, 2013–2015 рр.).

Мета та завдання дослідження. Мета дисертаційного дослідження – розроблення технології анаеробної переробки курячого посліду, що дозволяє зменшити інгібування метаногенезу за високих концентрацій сухих речовин.

Відповідно до поставленої мети було визначено наступні завдання:

- дослідити метаногенез із курячого посліду в широкому діапазоні концентрації сухих речовин;
- дослідити ефективність вилучення інгібіторів процесу шляхом рециркуляції газової фази;
- дослідити метаногенез за зниженої концентрації інгібіторів процесу;
- розробити промислову технологію утилізації курячого посліду шляхом отримання біогазу та органо-мінерального добрива;
- оцінити економічну ефективність розробленої технології.

Об'єкт дослідження – метаногенез із курячого посліду.

Предмет дослідження – зменшення водоспоживання та пригнічуючого впливу інгібіторів процесу.

Методи дослідження. У дисертації було використано експериментальні і теоретичні методи досліджень. З метою визначення закономірностей виходу біогазу та метану організовано проведення метанової ферментації у періодичному і напівбезперервному режимі. Для визначення якісного складу біогазу застосовували метод газової хроматографії та волюмометричний метод. Для визначення характеристик субстрату до та після метанової ферментації використано хімічний, фізико-хімічний і гравіметричний методи аналізу. Для визначення кінетичних параметрів ацетокластичного метаногенезу, питомої швидкості виходу метану, вилучення амонійного азоту та сульфідів проводили математичне моделювання. З метою дослідження вилучення амонійного азоту під час метанової ферментації було застосовано фізичне моделювання на розчинах солі амонію. Для встановлення похибок вимірювань, апроксимації експериментальних даних і порівняння між собою вибірок даних використано статистичні методи, застосовано комп'ютерні прикладні програми: MS Excel 2010, Mathcad 15.0, Advanced Grapher 2.2, SigmaPlot 13, КОМПАС-3D V15.2.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше визначено закономірності метаногенезу з курячого посліду в широкому діапазоні значень вологості субстрату у мезофільному і термофільному режимах.

Вперше визначено кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу з курячого посліду в мезофільних і термофільних умовах.

Вперше оцінено з точки зору енерговитрат регулювання концентрації амонійного азоту та сульфідів безпосередньо у реакторі шляхом рециркуляції газової фази з її очищенням.

Запропоновано новий підхід до видалення амонійного азоту з рідкої фази шляхом сорбції аміаку з газової фази нелетким сорбентом, який знаходиться безпосередньо в реакторі, але не контактує з субстратом.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено спосіб отримання біогазу та добрива з відходів з високим вмістом азоту (патент України на корисну модель «Спосіб отримання біогазу та добрива з відходів з високим вмістом азоту»).

Розроблено біогазовий реактор для переробки відходів з високим вмістом азоту (патент України на корисну модель «Біогазовий реактор для переробки відходів з високим вмістом азоту»).

Розроблено спосіб одержання твердого мінерального добрива при метановій ферментації (патент України на корисну модель «Спосіб одержання твердого мінерального добрива при метановій ферментації»).

Розроблено біогазовий реактор на основі шнекового конвеєру (патент України на корисну модель «Біогазовий реактор на основі шнекового конвеєра»).

Встановлено значення технологічних параметрів, що відповідають різним режимам роботи біогазової установки у мезофільних і термофільних умовах.

Розроблено, виготовлено і апробовано промислову установку для утилізації відходів птахівництва у ПАТ «Птахофабрика «Васильківська».

Результати наукових досліджень використовують у науковій роботі і навчальному процесі кафедри біохімії та екологічного контролю Національного університету харчових технологій.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу сучасного стану науково-практичних розробок з теми дисертації; постановці завдань, плануванні, організації та проведенні лабораторних досліджень; аналізі, обробленні та узагальненні одержаних результатів; підготовці до публікації результатів досліджень, а також апробації основних результатів роботи на наукових конференціях. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертації використано лише ті ідеї та положення, які є результатом особистих досліджень здобувача.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації було представлено на 77-й, 78-й, 79-й, 81-й наукових конференціях молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (м. Київ, 2011 р., 2012 р., 2013 р., 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи впровадження моделі «Зеленої економіки» в Україні» (м. Київ, 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Роль інновацій у підвищенні наявного потенціалу країни» (м. Тернопіль, 2011 р.); Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2011 р., 2012 р.); Другому північно-східному конгресі з харчової науки (NEEFood-2013) (м. Київ, 2013 р.); науково-практичній конференції «Хімічні технології» (м. Дніпропетровськ, 2014 р.); Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Біологічні дослідження» (м. Житомир, 2014 р., 2015 р., 2016 р.); Міжнародній науковій конференції, присвяченій 130-річчю Національного університету харчових технологій «Нові ідеї в харчовій науці – нові продукти харчовій промисловості» (м. Київ, 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Біотехнологія: звершення та надії» (м. Київ, 2015 р.); Восьмому Центрально-Європейському конгресі з харчової науки «Харчова наука для добробуту» (м. Київ, 2016 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 30 наукових праць, з яких стаття у науковому фаховому виданні України, 4 статті у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних, 3 статті у наукових виданнях інших держав, 2 статті в інших наукових виданнях, 4 патенти України на корисну модель та 16 тез наукових доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотацій, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Основний зміст дисертації викладено на 124 сторінках комп'ютерного тексту, вона містить 17 таблиць і 43 рисунки. Список використаних джерел включає 251 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, визначено мету та завдання, необхідні для її досягнення, наведено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, відмічено особистий внесок здобувача, надано інформацію про апробацію результатів, а також структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі «Аналіз сучасного стану птахівництва, методів переробки курячого посліду та особливостей його метанової ферментації» проаналізовано стан і перспективи розвитку птахівництва в Україні та світі. Розглянуто екологію галузі з акцентом на утворення курячого посліду. Дано коротку характеристику методам його переробки. Відзначено переваги використання метанової ферментації. Наведено сучасні уявлення про мікробіологію та біохімію процесу. Детально розглянуто особливості метанової ферментації курячого посліду. Проаналізовано інгібування процесу амонійним азотом та сульфідами, а також методи його уникнення.

Обґрунтовано необхідність розроблення економічно ефективної технології анаеробної переробки курячого посліду, що дозволяє зменшити інгібування метаногенезу за високої концентрації сухих речовин.

Регулювання концентрації амонійного азоту та сульфідів безпосередньо у реакторі можливе шляхом рециркуляції газової фази з її очищенням, однак вилучення інгібіторів супроводжується значними витратами газу, що обумовлює необхідність оцінки доцільності застосування даного методу.

У другому розділі «Матеріали та методи досліджень» наведено характеристику матеріалів досліджень, опис експериментальних установок, використані аналітичні і розрахункові методи, застосовані математичні моделі, а також статистичну обробку експериментальних результатів.

Досліди з метанової ферментації курячого посліду за різної вологості проводили у шприцах для інфузійних насосів об'ємом 50 см³ у трикратній повторності за температури 35 та 50 °С протягом 50 діб.

Дослідження з вилучення амонійного азоту шляхом зміни газової фази над розчином здійснювали у лабораторній установці, зображеній на рис. 1.

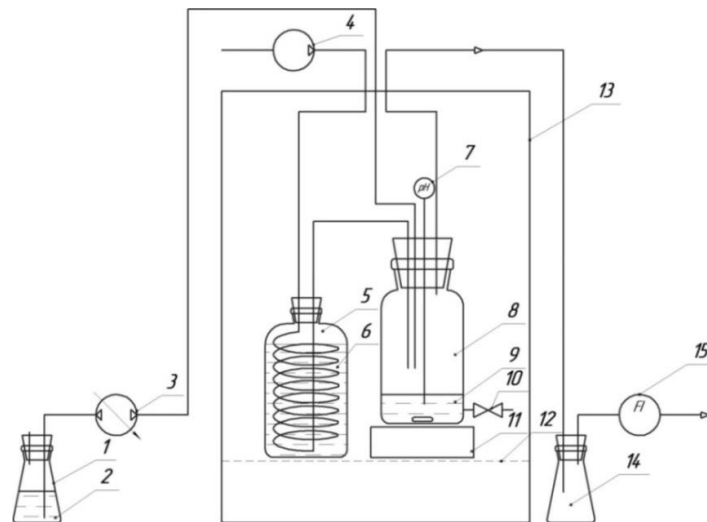


Рис. 1. Установка для дослідження вилучення амонійного азоту шляхом зміни газової фази над розчином: 1 – конічна колба; 2 – розчин натрій гідроксиду; 3 – перистальтичний насос; 4 – мембранний компресор; 5 – бутель; 6 – вода; 7 – рН-метр; 8 – бутель; 9 – розчин амоній хлориду; 10 – злив; 11 – магнітна мішалка; 12 – решітчаста підставка; 13 – сухоповітряний термостат; 14 – конічна колба (збірник конденсату); 15 – дросельний вимірювач витрат газу

Повітря з атмосфери мембранним компресором 4 по шлангу подавалось у бутель 5 об'ємом 1,2 дм³, у якому було розміщено 2 м шлангу і 1 дм³ води 6. Бутель 5 призначався для підігріву газу до необхідної температури. Нагріте повітря подавалось у бутель 8 об'ємом 1,2 дм³, у якому знаходилось 0,25 дм³ розчину амоній хлориду 9, підлученого розчином натрій гідроксиду. Початкова концентрація амонійного азоту становила 8000 мг/дм³, рН середовища – 7,5, 8,0 і 8,5. Рівномірність концентрації амонійного азоту у рідкій фазі підтримувалася за допомогою магнітної мішалки 11, на яку було встановлено бутель 8. рН розчину вимірювали за допомогою рН-метра 7. Бутлі та магнітну мішалку було розміщено на решітчастій підставці 12 сухоповітряного термостату 13. Температура, за якої здійснювалося вилучення аміаку, становила 50 °С. З бутля 8 повітря, що містить аміак проходило крізь конічну колбу 14 об'ємом 0,25 дм³, яка слугувала збірником конденсату і запобігала потраплянню вологи у дросельний вимірювач витрат газу 15. Витрати повітря становили 0,103 дм³/с, площа поверхні поділу рідкої і газової фази – 86,4 см². Підтримання значення рН на необхідному рівні у міру видалення аміаку здійснювали за допомогою подачі перистальтичним насосом 3 розчину натрій гідроксиду 2 з конічної колби 1 у бутель 8. Відбір проб здійснювався за допомогою зливу 10.

Дослідження вилучення амонійного азоту шляхом сорбції аміаку з газової фази проводили у лабораторній установці, зображеній на рис. 2.

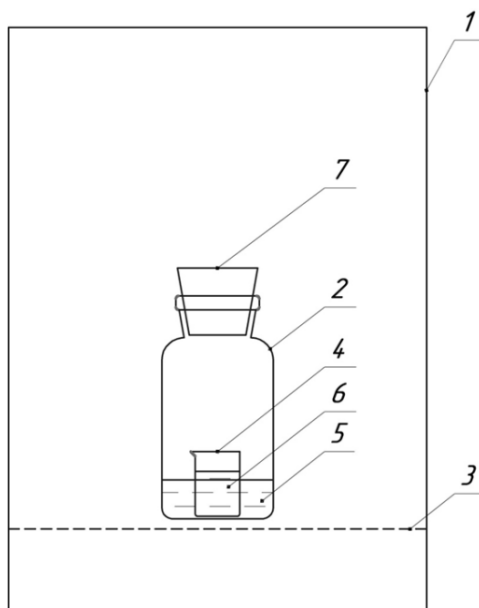


Рис. 2. Установка для дослідження вилучення амонійного азоту шляхом сорбції аміаку з газової фази: 1 – сухоповітряний термостат; 2 – бутель; 3 – решітчаста підставка; 4 – мірний стакан; 5 – розчин амоній хлориду; 6 – розчин ортофосфорної кислоти; 7 – гумовий корок

У сухоповітряному термостаті 1, на решітчастій підставці 3, розміщувався бутель 2 об'ємом 1,2 дм³, у який було налито 0,25 дм³ розчину амоній хлориду 5, підлученого натрій гідроксидом до необхідного значення рН. Початкова концентрація амонійного азоту становила 8000 мг/дм³, рН середовища – 7,5, 8,0 і 8,5. На дні бутля 2 розміщувався мірний стакан 4, який

містив $0,05 \text{ дм}^3$ розчину ортофосфорної кислоти 6. Концентрація кислоти становила 2 моль/дм^3 , 4 та 6 моль/дм^3 . Площа контакту поверхні розчину амоній хлориду і газової фази була 71 см^2 , а площа контакту поверхні розчину ортофосфорної кислоти і газової фази – $15,3 \text{ см}^2$. Бутель 2 був закритий гумовим корком 7. Температура у термостаті підтримувалася на рівні $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Підтримку значення рН на необхідному рівні у міру видалення аміаку здійснювали шляхом додавання розчину натрій гідроксиду. Відбір проб проводили піпеткою при вийнятому гумовому корку 7.

Дослідження метанової ферментації курячого посліду за пониженої концентрації інгібіторів проводили у лабораторній установці, зображеній на рис. 3.

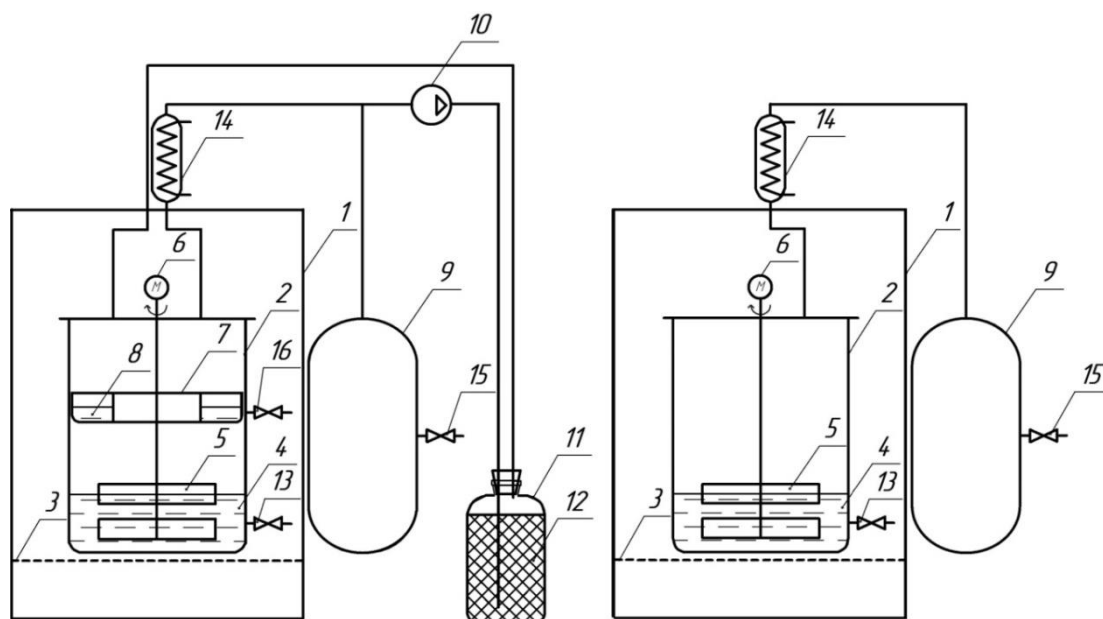


Рис. 3. Установка для дослідження метанової ферментації курячого посліду за пониженої концентрації інгібіторів: 1 – сухоповітряний термостат; 2 – реактор; 3 – решітчаста підставка; 4 – субстрат; 5 – мішалка; 6 – електродвигун; 7 – пластикова ємність; 8 – розчин ортофосфорної кислоти; 9 – газові мішки; 10 – компресор; 11 – адсорбер; 12 – ферум (III) оксид; 13 – злив; 14 – сепаратор вологи; 15 – отвір для відбору газу; 16 – злив

Використовували реактори з нержавіючої сталі 2, що працювали у напівбезперервному режимі (контрольний і дослідний). Загальний об'єм кожного з апаратів становив 8 дм^3 , а корисний – 2 дм^3 . Реактори розміщувались у сухоповітряних термостатах 1 на решітчастих підставках 3. Вміст апаратів 4 перемішувався за допомогою механічної мішалки з частотою обертання $38,4$ обертів за хвилину протягом 15 хв кожної години. Робочий орган – лопатева мішалка з двома парами лопатей 5. Верхня пара лопатей була виставлена у такий спосіб, щоб посередині проходила межа поділу рідкої і газової фаз із метою запобігання утворенню кірки на поверхні субстрату, що може ускладнювати вихід газу з рідкої фази. Робочий орган приводився в дію електродвигуном 6. Біогаз збирався у газові мішки 9, призначені для відбору проб об'ємом 10 дм^3 . Із дослідного реактора проводили вилучення амонійного

азоту і сульфідів, а з контрольного – не проводили. У дослідному апараті над субстратом було розміщено пластикову ємність із поліпропілену 7, яка містила 0,4 дм³ розчину ортофосфорної кислоти 8 із концентрацією 4 моль/дм³ і мала посередині отвір для доступу мішалки до субстрату. Площа поверхні контакту сорбенту з газовою фазою становила 0,025 м², а субстрату з газовою фазою – 0,035 м². Заміна розчину кислоти здійснювалася за допомогою зливу 16. Біогаз за допомогою мембранного компресора 10 пропускався через адсорбер 11, що містив ферум (III) оксид 12, і повертався назад до реактора. Об'ємні витрати газу становили 0,005 дм³/с. Сепаратор вологи 14 запобігав потраплянню рідини в компресор, адсорбер і газовий мішок. Рециркуляція газу з його очищенням здійснювалася протягом 15 хв кожні дві години. Робота мішалок і компресора контролювалася за допомогою електромеханічного реле часу. Вивантаження і завантаження апарата проводили за допомогою зливу 13. Відбір проб біогазу здійснювали через отвір 15. Об'єм утвореного біогазу вимірювали за допомогою ручного поршневого насоса.

Концентрацію метану в біогазі вимірювали на газовому хроматографі (Кристаллюкс-4000М, Російська Федерація).

Для оцінки питомої швидкості виходу метану P_{CH_4} , дм³ СН₄/(м³·доба), за безперервної метанової ферментації курячого посліду використано залежність, запропоновану П. П. Кучеруком.

Для моделювання вилучення амонійного азоту з розчину, за умов зміни газової фази над ним, використано математичну модель, запропоновану Юном та іншими співавторами. Модель також було адаптовано і для опису видалення сульфідів.

$$m_L = m_T \cdot \left(\frac{V_L}{V_L + a \cdot (\beta \cdot H) \cdot V_g} \right) \frac{1}{e^{\frac{a \cdot Q \cdot (\beta \cdot H) \cdot t}{V_L + a \cdot (\beta \cdot H) \cdot V_g}}}, \quad (1)$$

де m_T – маса амонійного азоту/сульфідів, мг; m_L – маса амонійного азоту/сульфідів у рідкій фазі, мг; a – частка вільного аміаку/сірководню в рідкій фазі; V_g – об'єм газової фази всередині ємності, дм³; V_L – об'єм рідкої фази всередині ємності, дм³; Q – витрати повітря, дм³/с; H – константа Генрі (безрозмірна); β – ступінь насичення газової фази аміаком/сірководнем.

У третьому розділі «**Метанова ферментація курячого посліду при різній вологості субстрату**» наведено результати метанової ферментації курячого посліду у періодичному режимі в широкому діапазоні значень вологості субстрату, математичного моделювання виробництва метану у безперервному режимі, порівняння ефективності процесу у мезофільних і термофільних умовах.

У мезофільному режимі зі зменшенням вологості субстрату від 99 до 96 % виробництво біогазу з одиниці маси збільшувалося. Починаючи з вологості посліду 94 %, вихід газу зменшувався. Виробництво метану зі зниженням вологості субстрату постійно зменшувалося. Вихід біогазу варіювався від 66,2 до 301,8 см³/г сухих органічних речовин, а метану від 11,9 до 150 см³/г сухих органічних речовин. У мезофільному режимі

максимальний вихід біогазу з одиниці маси був за вологості субстрату 96 %, а метану – 99 % (рис. 4а).

У мезофільному режимі зі зменшенням вологості субстрату від 99 до 88 % виробництво біогазу та метану з одиниці об'єму збільшувалося. Починаючи з вологості посліду 86 %, вихід біогазу та метану зменшувався. Виробництво біогазу варіювалося від 1,8 до 23,9 см³/см³, а метану від 1,0 до 10,8 см³/см³. Максимальний вихід біогазу і метану був при вологості субстрату 88 % (рис. 4б).

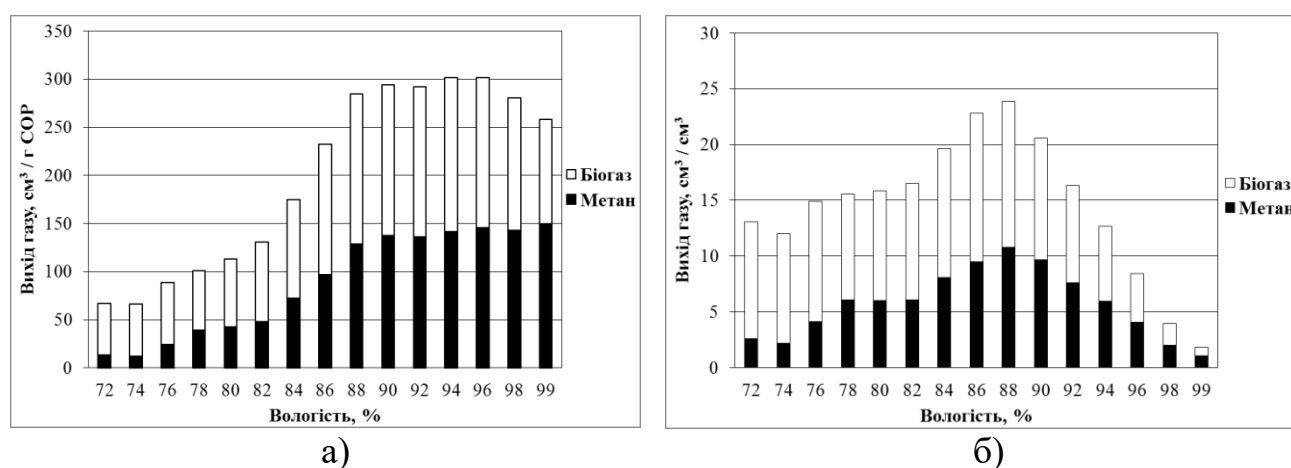


Рис. 4. Вихід газу у мезофільному режимі при різній вологості субстрату: а) з одиниці сухих органічних речовин; б) з одиниці об'єму

У термофільному режимі зі зменшенням вологості субстрату від 99 до 92 % виробництво біогазу та метану з одиниці маси збільшувалося. Починаючи з вологості посліду 90 % до вологості 78 % вихід газу й метану зменшувався. За вологості субстрату 72–78 % вихід біогазу та метану знаходився відносно на одному рівні. Виробництво біогазу варіювалося від 12,1 до 382,3 см³/г сухих органічних речовин, а метану від 2,0 до 207,9 см³/г сухих органічних речовин. У термофільному режимі максимальний вихід біогазу та метану з одиниці маси був за вологості субстрату 92 % (рис. 5а).

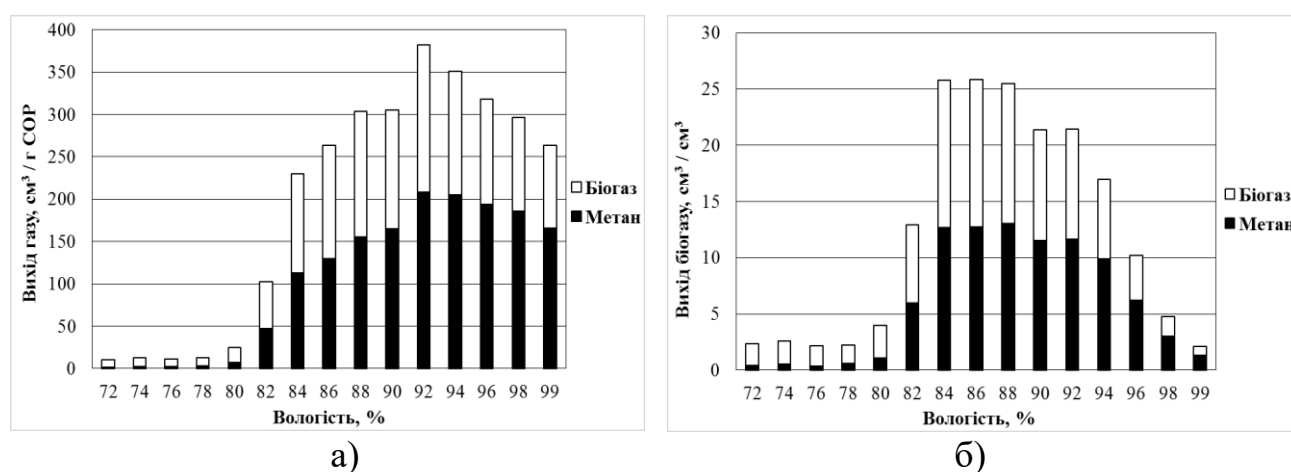


Рис. 5. Вихід газу у термофільному режимі при різній вологості субстрату: а) з одиниці сухих органічних речовин; б) з одиниці об'єму

У термофільному режимі зі зменшенням вологості субстрату від 99 до 84 % вихід біогазу з одиниці об'єму збільшувався. Починаючи з вологості посліду від 82 до 78 %, виробництво біогазу зменшувалося. За вологості субстрату 72–78 % вихід біогазу знаходився відносно на одному рівні. Виробництво біогазу варіювалося від 2,1 до 25,8 см³/см³, а метану від 0,4 до 13 см³/см³. Максимальний вихід газу був при вологості субстрату 86 %, а метану – 88 % (рис. 5б).

У діапазоні вологості від 72 до 82 % виробництво біогазу та метану з одиниці сухих органічних речовин і одиниці об'єму за період експерименту в мезофільному режимі було вище, ніж у термофільному, а за більшої вологості, від 84 до 99 %, навпаки.

Максимальна швидкість метаногенезу як у мезофільних, так і в термофільних умовах підвищувалася зі збільшенням вологості субстрату (рис. 6а). Термофільний режим характеризувався більшою максимальною швидкістю метаногенезу за вологості субстрату вище 90 %. У мезофільному режимі максимальна швидкість метаногенезу становила 22,1 см³ СН₄/(грам сухих органічних речовин·день), а в термофільному – 37 см³ СН₄/(грам сухих органічних речовин·день).

Концентрація метану у виробленому біогазі підвищувалася зі зростанням вологості посліду в обох температурних режимах (рис. 6б). За збільшення вологості субстрату до 80 % концентрація метану була більшою в мезофільному режимі, а починаючи з 82 %, у термофільному.

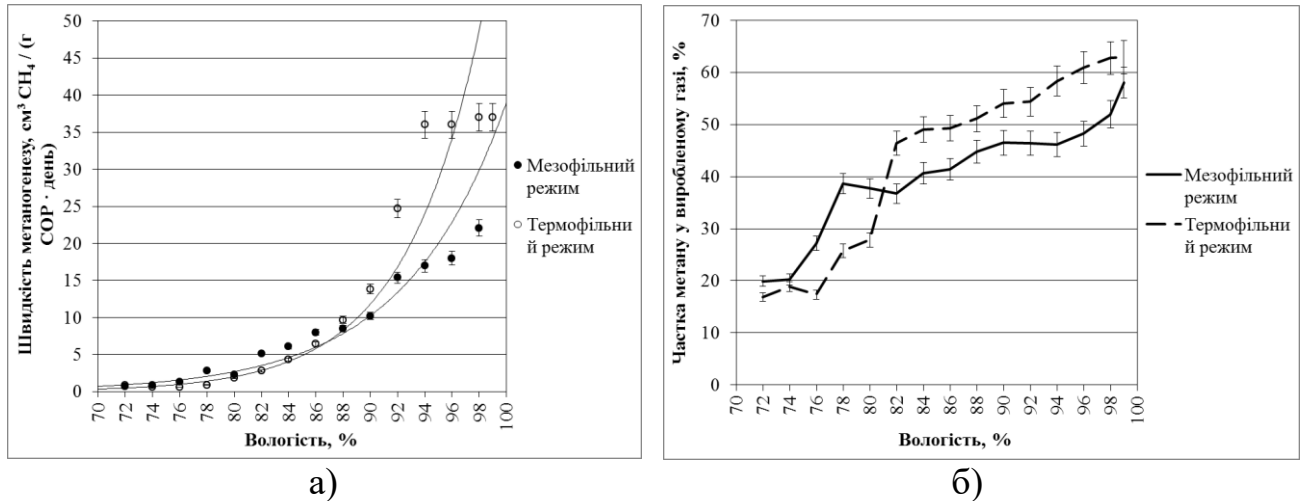


Рис. 6. Максимальна швидкість метаногенезу а) і об'ємне відношення виробленого метану до біогазу б) у мезофільному і термофільному режимах за різної вологості субстрату

Збільшення концентрації метану в біогазі з початку експерименту відбувалося швидше за більшої вологості субстрату як у мезофільних, так і в термофільних умовах. Однак, у мезофільному режимі збільшення концентрації метану відбувалося повільніше, ніж у термофільному.

З метою встановлення доцільності проведення твердофазної метанової ферментації в обох температурних режимах проведено порівняння кількості

енергії, яка може бути отримана з одиниці маси з кількістю енергії, необхідної для початкового нагріву субстрату.

Якщо за твердофазну ферментацію прийняти переробку відходів за вологості до 80 %, то виробництво біогазу у термофільному режимі, на відміну від мезофільного, є недоцільним з точки зору енергетики.

Метанова ферментація курячого посліду за вологості від 72 до 80 % була більш ефективною у мезофільному режимі, ніж у термофільному, оскільки характеризувалася більшим виходом біогазу та метану, як із одиниці маси, так і з одиниці об'єму, більш високою концентрацією метану у виробленому газі, а також більшим ступенем деструкції сухих органічних речовин субстрату. Перероблений послід мав лужне значення рН і більшу електропровідність, котра, як і ступінь деструкції сухих органічних речовин, вказувала на більший ступінь мінералізації.

Виходячи з того, що для метанової ферментації у безперервному режимі курячий послід повинен мати необхідну для цього консистенцію, математичне моделювання виробництва метану проведено для вологості інфлюенту в діапазоні від 86 до 99 %.

Використовуючи результати метанової ферментації курячого посліду різної вологості у періодичному режимі, визначено кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу, а саме максимальну швидкість k_{max} і константу напівнасичення K_S (табл. 1 і табл. 2).

Таблиця 1

**Кінетичні параметри ацетокластичного метаногенезу
у мезофільному режимі**

Вологість субстрату, %	Показник	
	K_S , грам сухих органічних речовин/дм ³	k_{max} , доба ⁻¹
99	2,937	0,275
98	6,886	0,245
96	13,195	0,238
94	19,815	0,222
92	26,853	0,189
90	32,972	0,186
88	39,809	0,186
86	44,343	0,146

Таблиця 2

**Кінетичні параметри ацетокластичного метаногенезу
у термофільному режимі**

Вологість субстрату, %	Показник	
	K_S , грам сухих органічних речовин/дм ³	k_{max} , доба ⁻¹
99	3,588	0,459
98	6,706	0,706
96	13,706	0,811
94	20,319	0,746
92	26,047	0,557
90	32,319	0,467
88	38,890	0,376
86	45,612	0,323

Константа напівнасичення субстрату K_S зростала зі зменшенням вологості субстрату в обох температурних режимах. У мезофільних і термофільних умовах її значення суттєво не відрізнялись.

Максимальна швидкість ацетокластичного метаногенезу k_{max} була вищою у термофільному режимі, ніж у мезофільному. У термофільних умовах її значення було в 1,7–3,4 раза вищим, ніж у мезофільних.

Отримані кінетичні параметри ацетокластичного метаногенезу у мезофільних і термофільних умовах використано для моделювання виробництва метану в безперервному режимі.

Швидкість виходу метану у мезофільному режимі зі зниженням вологості субстрату від 99 до 88 % збільшується, а з подальшим зниженням вологості до 86 % – зменшується (рис. 7а).

Швидкість виходу метану у термофільному режимі зі зниженням вологості субстрату від 99 до 92 % збільшується, а з подальшим зниженням вологості до 86 % – зменшується (рис. 7б).

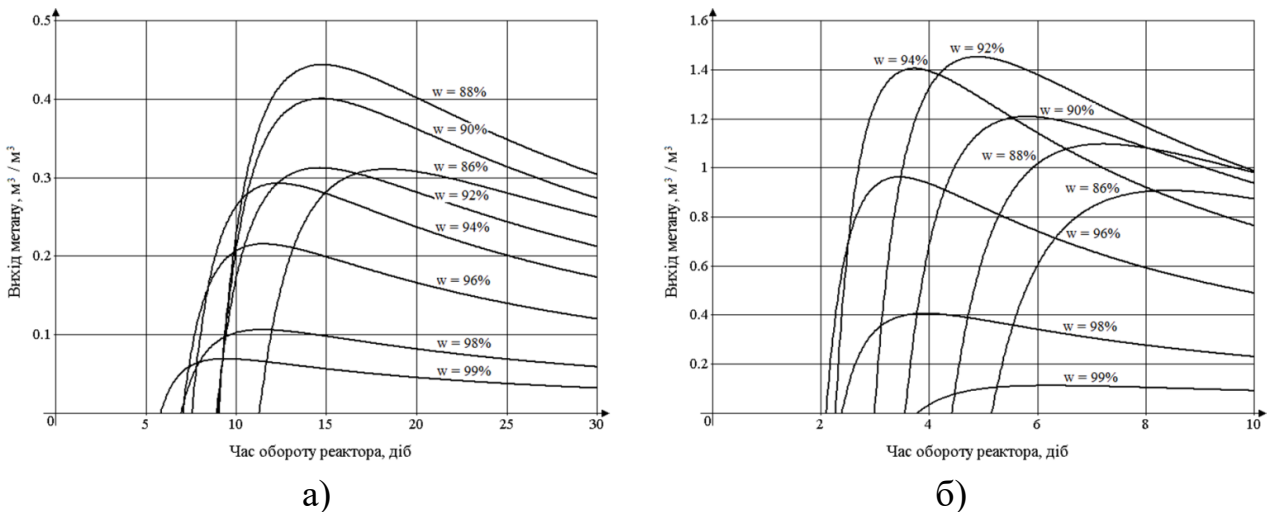


Рис. 7. Вихід метану з одиниці об'єму апарата в залежності від вологості субстрату і часу обороту реактора: а) у мезофільному режимі; б) у термофільному режимі

Встановлено значення часу обороту реактора при різній вологості субстрату у мезофільному і термофільному режимі, що відповідають певному режиму роботи біогазової установки (табл. 3 і табл. 4), а саме:

- швидкість виходу метану зменшується до нуля внаслідок критичного вимивання популяції метаногенів;
- швидкість виходу метану є найвищою і відповідає максимальному потоку метаногенів (без урахування факторів інгібування процесу);
- максимальний вихід метану в перерахунку на одиницю маси субстрату нативної вологості з врахуванням витрат на підтримання температурного режиму (у результаті переробки 1000 кг посліду з вологістю 75 %);
- значення критеріального комплексу $[P_{CH_4} \cdot Q_{CH_4}]$ є найвищим;
- частка виходу метану становить 95 %, а подальше збільшення тривалості процесу є нераціональним.

Таблиця 3

Режими роботи біогазової установки у мезофільних умовах

Вологість субстрату, %	Час обороту реактора, що відповідає певному режиму, діб				
	Швидкість виходу CH ₄ падає до нуля	Швидкість виходу CH ₄ є найвищою	Значення [R _{CH₄} ·Q _{CH₄}] є найвищим	Макс. заміщення природного газу	Частка виходу CH ₄ становить 95 %
99	5,82	9,38	12,06	–	55,09
98	6,95	11,41	14,86	–	69,33
96	7,03	11,49	14,91	21,57	67,22
94	7,54	12,33	15,99	25,60	71,21
92	8,92	14,60	18,97	29,15	81,82
90	9,00	14,70	19,07	32,14	82,93
88	9,02	14,75	19,14	34,40	91,93
86	11,28	18,34	23,73	35,49	98,17

Таблиця 4

Режими роботи біогазової установки у термофільних умовах

Вологість субстрату, %	Час обороту реактора, що відповідає певному режиму, діб				
	Швидкість виходу CH ₄ падає до нуля	Швидкість виходу CH ₄ є найвищою	Значення [R _{CH₄} ·Q _{CH₄}] є найвищим	Макс. заміщення природного газу	Частка виходу CH ₄ становить 95 %
99	3,77	6,23	8,13	–	36,76
98	2,39	3,91	5,08	–	22,70
96	2,10	3,44	4,48	8,77	17,94
94	2,27	3,72	4,83	11,01	23,04
92	2,99	4,88	6,32	13,90	28,25
90	3,55	5,79	7,51	16,58	34,57
88	4,42	7,21	9,34	18,05	39,02
86	5,15	8,41	10,09	20,02	46,78

Примітка. R_{CH_4} – вихід метану з одиниці об'єму апарата, м³/м³; Q_{CH_4} – вихід метану з одиниці маси, м³/кг сухих органічних речовин

Виробництво біогазу виправдано з енергетичної точки зору у діапазоні значень вологості субстрату від 86 до 96 %.

Оптимальним значенням вологості субстрату для виробництва метану з курячого посліду з врахуванням витрат на підтримання температурного режиму у мезофільних умовах є 90 %, а в термофільних – 92 %. За таких умов, термофільний режим дає можливість заміщення більшої кількості природного газу на підприємстві, менші капітальні затрати на будівництво біогазової установки і вищий ступінь знезараження.

У четвертому розділі «**Метанова ферментація курячого посліду при вилученні інгібіторів процесу**» оцінено доцільність використання рециркуляції газової фази з її очищенням за метанової ферментації курячого посліду для підвищення стабільності й ефективності процесу. Запропоновано новий підхід до видалення амонійного азоту з рідкої фази. Досліджено метаногенез за умов зниженої концентрації інгібіторів процесу.

Проведено порівняння кількості енергії, яка може бути отримана з біогазу з кількістю енергії, яка необхідна на роботу компресора для зниження вмісту амонійного азоту та сульфідів до прийнятної для роботи біогазової установки рівня (рис. 8). Основними факторами, що контролюють видалення аміаку і сірководню є рН, температура і витрати газу. Водночас, параметри вилучення інгібіторів обмежені фізіологічними межами метаногенного консорціуму.

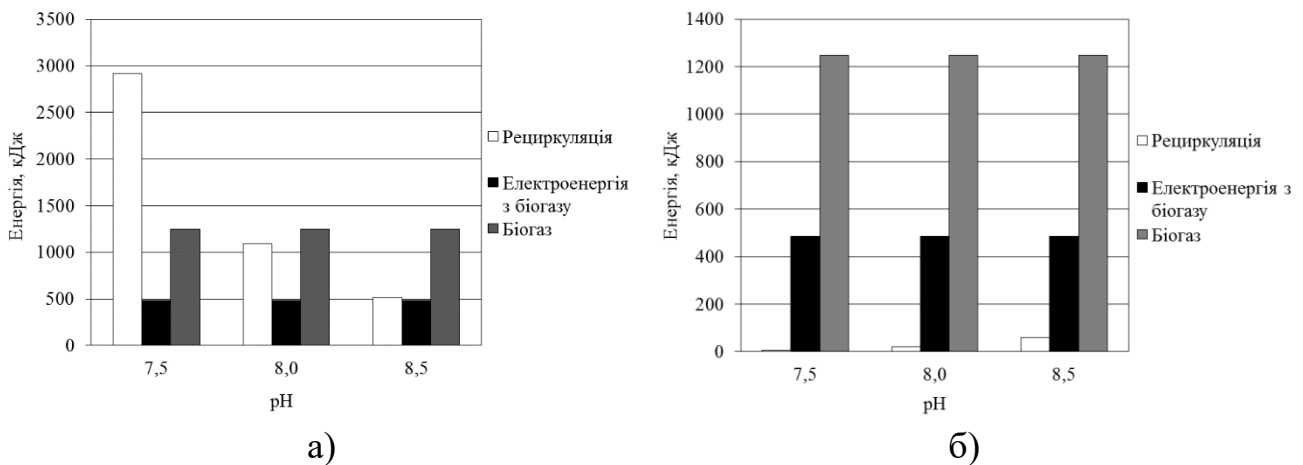


Рис. 8. Порівняння кількості енергії, необхідної для рециркуляції біогазу, й енергії, яку можна отримати з нього у разі вилучення: а) амонійного азоту; б) сульфідів

Мінімальне споживання енергії компресором за вилучення амонійного азоту становить від 41,1 до 233,6 %, а сульфідів – від 0,6 до 4,9 % по відношенню до кількості енергії, яку можна отримати з біогазу. Водночас, досліди проведені на розчинах солі амонію, показали, що для вилучення амонійного азоту необхідно значно вищі витрати енергії, ніж передбачені теоретично.

Отже, застосування рециркуляції газової фази з її очищенням для зменшення концентрації амонійного азоту є недоцільним з точки зору

енерговитрат, у той час як її застосування для зменшення концентрації сульфідів може розглядатись як прийнятне.

Запропоновано новий підхід до видалення амонійного азоту з рідкої фази шляхом сорбції аміаку з газової фази нелетким сорбентом, який знаходиться безпосередньо в реакторі, але не контактує із субстратом.

Для перевірки можливості застосування запропонованого методу було проведено його апробацію на розчинах солі амонію.

Зниження концентрації амонійного азоту проходило більш інтенсивно з підвищенням рН розчину і було максимальним за рівня рН 8,5, що пов'язано зі збільшенням концентрації аміаку в газовій фазі (рис. 9а). Така закономірність спостерігалася для всіх значень концентрації кислоти. Зниження концентрації амонійного азоту з часом сповільнювалось і мало експоненційний характер.

Зниження концентрації амонійного азоту проходило більш інтенсивно з підвищенням концентрації розчину кислоти і було максимальним за концентрації 6 моль/дм³ (рис. 9б). Така закономірність спостерігалася для всіх значень рН розчину. Однак, у термофільному режимі доцільно використовувати ортофосфорну кислоту з концентрацією 4 моль/дм³, оскільки за такої концентрації не спостерігалось ні значного зменшення її об'єму за рахунок випаровування вологи, ні збільшення за рахунок гігроскопічності кислоти.

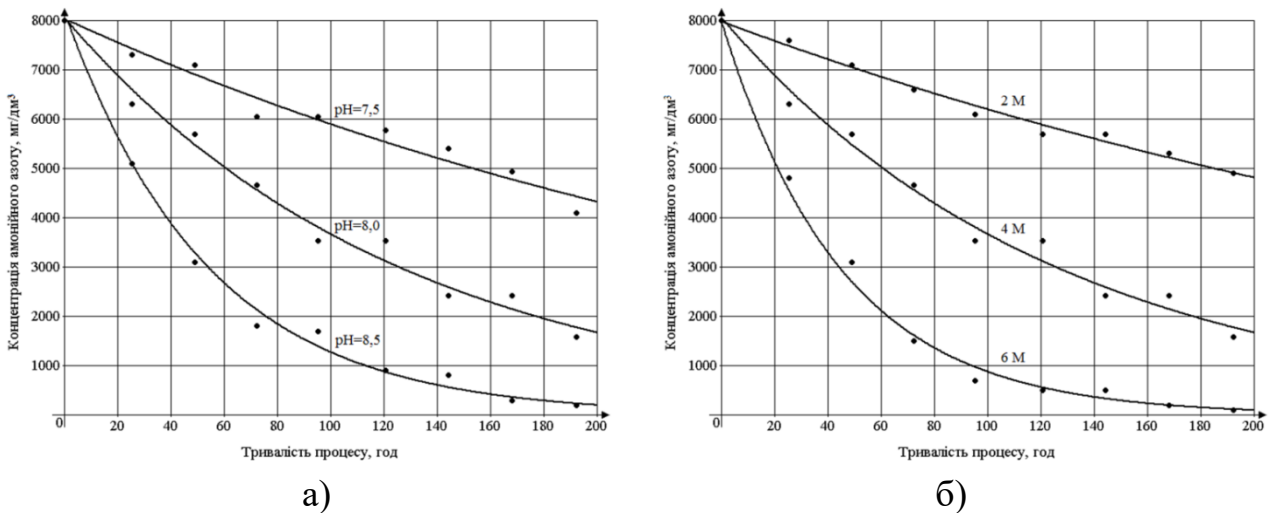


Рис. 9. Зниження концентрації амонійного азоту в розчині об'ємом 0,25 дм³ в результаті сорбції аміаку з газової фази: а) ортофосфорною кислотою з концентрацією 4 моль/дм³ за різного значення рН середовища і температури 50 °С; б) за різної концентрації ортофосфорної кислоти, рН 8,0 і температури 50 °С

Оскільки результати, отримані для розчинів, що моделюють субстрат із високою концентрацією інгібітору, вказували на можливість використання сорбції аміаку з газової фази безпосередньо в біогазовому реакторі для регулювання концентрації амонійного азоту, даний метод було використано для метанової ферментації курячого посліду в напівбезперервному режимі.

Дослідження проводили у термофільному режимі за температури 50 °С, вологості субстрату 90 % і часу обороту реактора 10 діб.

У дослідному апараті концентрація амонійного азоту була нижчою, ніж у контрольному впродовж всього експерименту ($p < 0,001$). Середній вміст амонійного азоту у дослідному реакторі знаходився на рівні 1984 мг/дм³, а в контрольному – 2994 мг/дм³. Максимальне значення концентрації амонійного азоту в дослідному апараті сягало 3895 мг/дм³, а в контрольному – 4890 мг/дм³. В середньому вилучення амонійного азоту становило 33,7 % (рис. 10а).

Концентрація вільного аміаку, який вважають більш токсичним ніж іони амонію, у дослідному реакторі також була нижчою, ніж у контрольному, протягом всього експерименту ($p = 0,017$). Середній вміст у дослідному реакторі становив 613 мг/дм³, а в контрольному – 1105 мг/дм³. Максимальна концентрація вільного аміаку у дослідному реакторі сягала 849 мг/дм³, а в контрольному – 2532 мг/дм³. У середньому вміст вільного аміаку в дослідному реакторі був на 41 % нижчим, ніж у контрольному.

Концентрація сульфідів у дослідному апараті була значно меншою, ніж у контрольному ($p < 0,001$). Середній вміст сульфідів у дослідному реакторі становив 2,2 мг/дм³, а в контрольному – 211,6 мг/дм³. Максимальна концентрація сульфідів у дослідному апараті сягала 7,2 мг/дм³, а в контрольному – 739,2 мг/дм³. У середньому вміст сульфідів у дослідному реакторі був на 98,5 % нижчим, ніж у контрольному (рис. 10б).

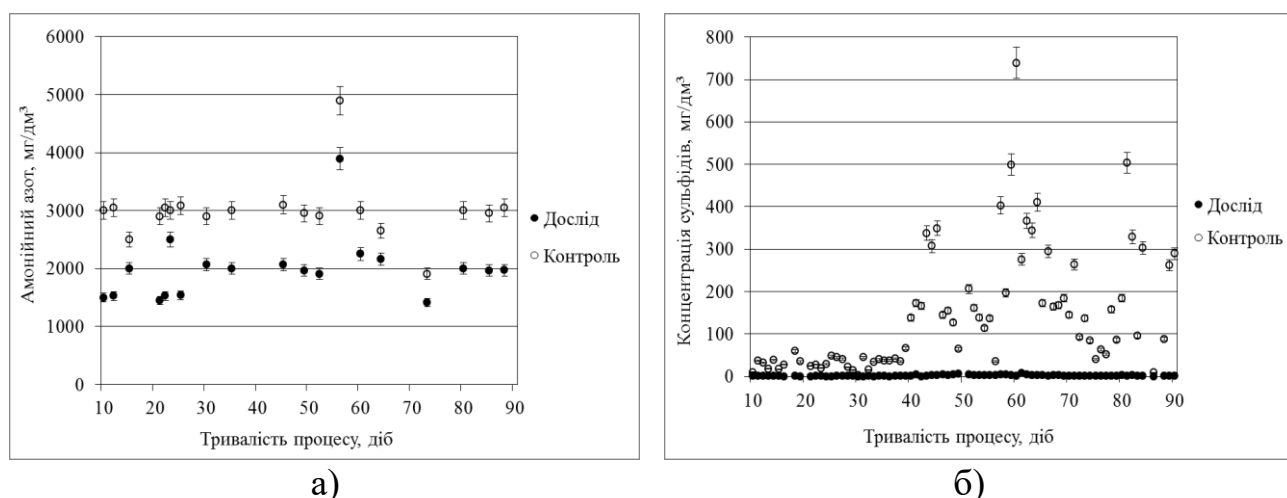


Рис. 10. Вміст амонійного азоту а) та сульфідів б) в ефлюенті дослідного і контрольного реакторів протягом експерименту

Концентрація вільного сірководню у дослідному реакторі також була меншою, ніж у контрольному ($p < 0,001$). Середній вміст вільного сірководню у дослідному реакторі становив 0,127 мг/дм³, а в контрольному – 7,491 мг/дм³. Максимальна концентрація вільного сірководню у дослідному апараті була 0,555 мг/дм³, а в контрольному – 27,119 мг/дм³. У середньому вміст сульфідів у дослідному реакторі був на 97,8 % нижчим, ніж у контрольному.

Варіювання в широких межах концентрації сульфідів і вільного сірководню в ефлюенті можна пов'язати зі зміною рН середовища, виходу

біогазу і складу посліду. Перераховані фактори мають значний вплив на утворення сульфідів у реакторі та їх винесення з нього.

Електропровідність у дослідному реакторі була меншою, ніж у контрольному ($p < 0,001$), що можна пояснити вилученням амонійного азоту і сульфідів. Середня електропровідність у дослідному апараті становила 20228 мкСм/см, а в контрольному – 25700 мкСм/см.

В середньому значення рН у дослідному реакторі було на 0,15 нижчим, ніж у контролі ($p = 0,004$). Нижчий рН обумовлював наявність меншої частки вільного аміаку, і відповідно, меншу його концентрацію.

Вміст метану у дослідному реакторі протягом експерименту був вищим, ніж у контрольному, або рівним йому ($p < 0,001$). Середня концентрація метану у дослідному реакторі становила 67,5 %, а в контрольному – 64,5 %. Відмінність із часом збільшувалась. На кінець експерименту концентрація метану, виробленого у дослідному апараті, була на 5 % вищою ніж у контрольному в абсолютному вимірі і на 8,3 % у відносному (рис. 11).

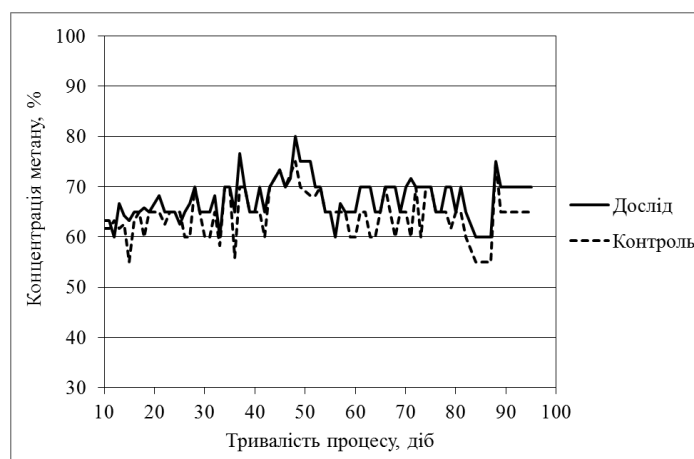


Рис. 11. Вміст метану у біогазі виробленому у дослідному і контрольному реакторах протягом експерименту

Можна припустити, що з часом різниця в ефективності метанової ферментації в дослідному і контрольному реакторах могла б бути більш значною.

Запропонований підхід до вилучення амонійного азоту може бути застосований для переробки інших відходів з високим вмістом азоту, таких як: послід домашньої птиці, свинячий гній, гній великої та дрібної рогатої худоби, кінський гній, відходи бойні, надлишковий аеробний активний мул та інші.

У п'ятому розділі «**Розроблення технології метанової ферментації курячого посліду**» наведено опис розробленої технології анаеробної переробки курячого посліду, а саме апаратурну схему, конструкцію біогазового реактора та аналіз економічної ефективності. Розглянуто можливість застосування твердофазної ферментації.

Відмінні риси розробленої технології анаеробної переробки курячого посліду наступні: використання курячого посліду як моносубстрат, безперервний режим роботи біогазової установки, застосування термофільного температурного режиму, більша продуктивність біогазової установки, вища

якість виробленого біогазу, підвищена стабільність роботи біогазової установки, отримання моно- або діамонійфосфату, ефлюент з пониженою концентрацією амонійного азоту та сульфідів, що створює умови до рециркуляції рідкої фази (рис. 12).

Навантажувачем послід скидається у бункер накопичувач *БН-1*. З бункера послід за допомогою шнека *Ш-2* подається у приймальний резервуар *ПР-3*. На цьому етапі послід розбавляється, гомогенізується до однорідної маси і нагрівається до температури 50 °С.

Субстрат за допомогою відцентрового насоса *Н-4* подається до біогазового реактора *БР-5*. Вологість субстрату становить від 86 до 96 %. В залежності від необхідного режиму роботи біогазової установки (визначено у розділі 3) обирається конкретне значення вмісту води та час обороту реактора. Переробка здійснюється за температури 50 °С. Зменшення концентрації амонійного азоту в рідкій фазі відбувається за рахунок сорбції аміаку розчином фосфорної кислоти з концентрацією близько 4 моль/дм³, розміщеним у апараті. За допомогою компресора *К-6* біогаз із реактора *БР-5* подається на адсорбери *А-10* і *11*, де очищується від сірководню. Як сорбент використовується ферум (III) оксид. Очищений від сірководню біогаз повертається до біогазового реактора *БР-5*. Отже, відбувається рециркуляція газової фази з її очищенням, що веде до зниження концентрації сульфідів у рідкій фазі.

Утворене в результаті метанової ферментації курячого посліду органо-мінеральне добриво подається на фільтр-сепаратор *ФС-12*, який розділяє його на тверду і рідку фракції. Тверду частину перевозять у місце накопичення, яке розташовано на гідроізольованій поверхні. Частина рідкої фракції подається на розбавлення у приймальний резервуар *ПР-3*, а решта проходить через теплообмінник *Т-13* і надходить у резервуар фільтрату *РФ-14*. У теплообміннику *Т-13* рідке органо-мінеральне добриво віддає частину теплоти технічній воді, яка потім подається у приймальний резервуар *ПР-3* для розбавлення курячого посліду. З резервуару фільтрату *РФ-14* рідка фракція відкачується підвізною цистерною з насосом і вивозиться на поле.

Вироблений біогаз збирається у газгольдері *ГГ-15*, звідки компресором *К-16* подається в адсорбери *А-17* і *18*, у яких відбувається очищення від сірководню. Як сорбент використовується ферум (III) оксид.

Для регенерації відпрацьованого завантаження адсорберів *А-10*, *11*, *17*, *18* використовується повітря. Для цього останнє забирається через повітрязбірник *ПЗ-7*, проходить через фільтр *Ф-8* і компресором *К-9* подається у апарати.

У разі потреби надлишки газу спалюються у факельному пальнику *ФП-19*. Осушування газу проводиться у конденсаторі *КН-20*. Утворений конденсат повертається у біогазовий реактор *БР-5*. Біогаз подається у когенераційну установку *КУ-21*. Тепло, що в ній утворюється, використовується для підігріву оборотної води. За допомогою мембранних контакторів *МК-22* і *23* з біогазу вилучається карбон (IV) оксид. Біогаз, очищений до якості біометану, надходить на компресорну станцію *К-24*, де відбувається його стиснення і зберігання у накопичувачі *НГ-25*. За допомогою газозаправних колонок *ГК-26* здійснюється заправка маневрового транспорту.

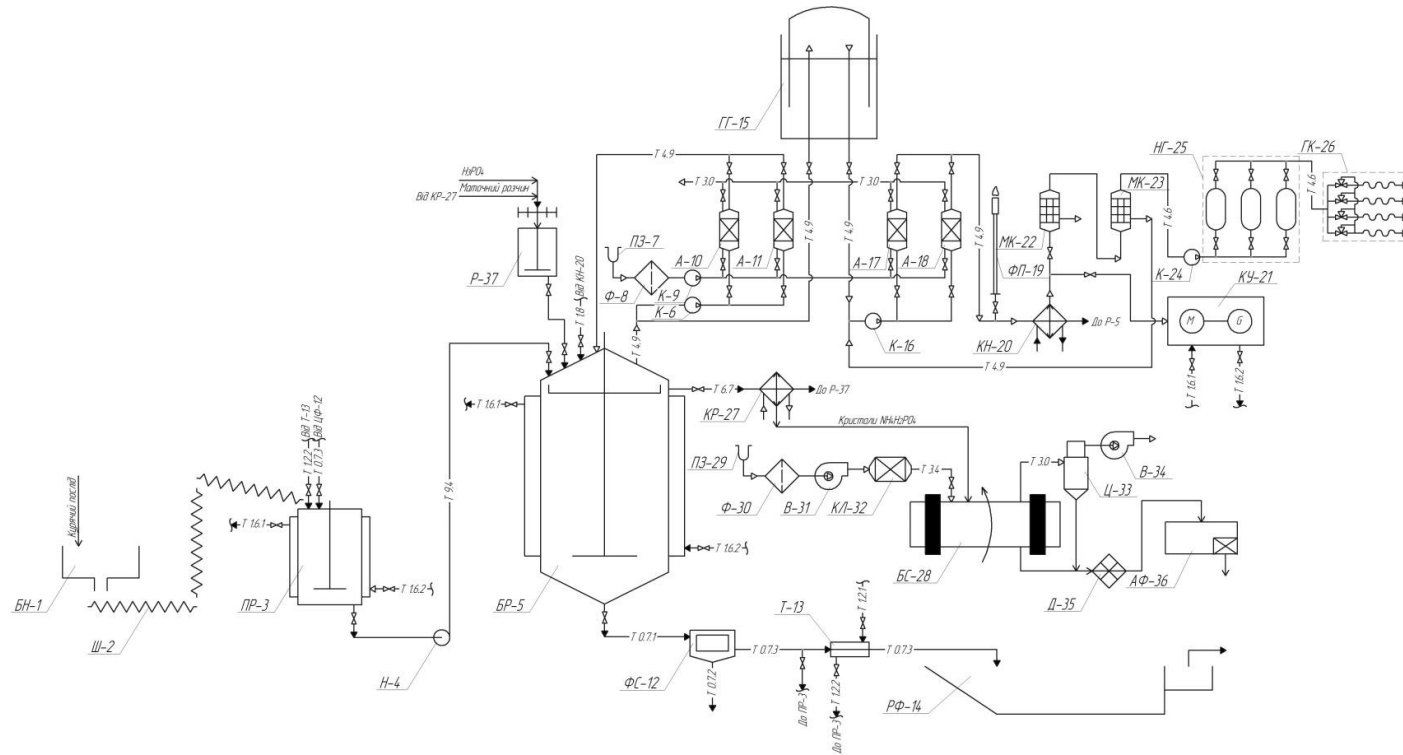


Рис. 12. Апаратурна схема анаеробної переробки курячого посліду, що дозволяє зменшити інгібування метаногенезу за високих концентрацій сухих речовин: *БН-1* – бункер-накопичувач; *Ш-2* – шнек; *ПР-3* – приймальний резервуар; *Н-4* – насос відцентровий; *БР-5* – біореактор; *К-6, 9, 16, 24* – компресори; *ПЗ-7, 29* – повітрязабірники; *Ф-8, 30* – фільтри; *А-10, 11, 17, 18* – адсорбери сірководню; *ФС-12* – фільтр-сепаратор; *Т-13* – теплообмінник; *РФ-14* – резервуар фільтрату; *ГТ-15* – газгольдер; *ФП-19* – факельний пальник; *КН-20* – конденсатор; *КУ-21* – когенераційна установка; *МК-22, 23* – мембранні контактори; *НГ-25* – накопичувач стиснутого газу; *ГК-26* – газозаправні колонки; *КР-27* – кристалізатор; *БС-28* – барабанна сушарка; *В-31, 34* – вентилятори; *КЛ-32* – калорифер; *Ц-33* – циклон; *Д-35* – дробарка; *АФ-36* – апарат фасувальний; *Р-37* – реактор; *Т 0.7.1* – органіно-мінеральне добриво; *Т 0.7.2* – тверде органіно-мінеральне добриво; *Т 0.7.3* – рідке органіно-мінеральне добриво; *Т 1.2.1* – вода технічна холодна; *Т 1.2.2* – вода технічна гаряча; *Т 1.6.1* – вода оборотна холодна; *Т 1.6.2* – вода оборотна гаряча; *Т 1.8* – конденсат; *Т 3.0* – повітря відпрацьоване; *Т 3.4* – повітря гаряче; *Т 4.6* – метан; *Т 4.9* – біогаз; *Т 6.7* – розчин $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; *Т 9.4* – суспензія курячого посліду

З реактора *БР-5* у кристалізатор *КР-27* періодично зливають розчин моно- або диамонійфосфату. Для нейтралізації фосфорної кислоти до $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ розчин зливають за значення рН 4,5, а до $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ – за значення рН 8,0. У результаті охолодження розчину виділяється частина моноамонійфосфату або диамонійфосфату у вигляді кристалів. Останні піддають сушці у барабанній сушарці *БС-28*. Висушування $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ здійснюють за температури 100–110 °С, а $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ – 60–70 °С. Для цього повітря забирається через повітрозабірник *ПЗ-29*, проходить через фільтр *Ф-30* і вентилятором *В-31* через калорифер *КЛ-32* подається у барабанну сушарку *БС-28*. Відпрацьоване повітря очищається у циклоні *Ц-33* і вентилятором *В-34* виводиться в атмосферу. Висушений моноамонійфосфат або диамонійфосфат з барабанної сушарки *БС-28* і пил із циклону *Ц-33* подаються у дробарку *Д-35*. Частинки фосфатів повинні мати розмір не більше 4 мм. Подрібнений $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ або $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ упаковують у мішки у фасувальному апараті *АФ-36*. Маточний розчин із кристалізатора *КР-27* подають у реактор *Р-37*, де його використовують для розбавлення розчину кислоти.

ВИСНОВКИ

У дисертації приведено вирішення завдання щодо пригнічення метанової ферментації курячого посліду інгібіторами процесу, зменшення обсягів водоспоживання і мінімізації кількості стоків у процесі роботи біогазової установки. На основі отриманих результатів можна зробити такі висновки:

1. Визначено закономірності процесу метанової ферментації курячого посліду в періодичному режимі в мезофільних і термофільних умовах, а також проведено їх порівняння. У діапазоні вологості субстрату від 72 до 82 % виробництво біогазу та метану з одиниці сухих органічних речовин і одиниці об'єму в мезофільному режимі вище, ніж у термофільному, а за більшої вологості, від 84 до 99 %, навпаки. Твердофазна ферментація курячого посліду є малоефективною, однак можливою у мезофільному режимі.

2. Використовуючи результати метанової ферментації курячого посліду у періодичному режимі, визначено кінетичні параметри реакції ацетокластичного метаногенезу і використано для моделювання виробництва метану в безперервному режимі. Виробництво біогазу виправдано з енергетичної точки зору у діапазоні значень вологості субстрату від 86 до 96 % як у мезофільних, так і у термофільних умовах. За таких умов термофільний режим дає можливість заміщення більшої кількості природного газу на підприємстві, обумовлює менші капітальні затрати на будівництво біогазової установки та вищий ступінь знезараження.

3. Застосування рециркуляції газової фази з її очищенням для зменшення концентрації амонійного азоту є недоцільним з точки зору енерговитрат, у той час як її застосування для зменшення концентрації сульфідів може розглядатись як прийнятне.

4. Запропоновано новий підхід до видалення амонійного азоту з рідкої фази шляхом сорбції аміаку з газової фази нелетким сорбентом, який

знаходиться безпосередньо в реакторі, але не контактує із субстратом. Застосування такого методу для метанової ферментації курячого посліду з вологістю 90 % і часом обороту реактора 10 діб у термофільному режимі забезпечило зниження концентрації амонійного азоту на 33,7 %, а вільного аміаку – на 41 %.

5. Вилучення інгібіторів процесу метанової ферментації курячого посліду супроводжувалося підвищенням концентрації метану в біогазі, а також зниженням рН і електропровідності. Концентрація метану виробленого у дослідному апараті була на 5 % вищою, ніж у контрольному, в абсолютному вимірі і на 8,3 % у відносному.

6. Розроблено технологію анаеробної переробки курячого посліду за високої концентрації сухих речовин, що дозволяє зменшити інгібування метаногенезу і супроводжується виробництвом кормових фосфатів амонію. Запропонована технологія дозволяє знизити обсяги водоспоживання або відмовитись від нього взагалі, а також мінімізувати кількість стоків.

7. Розроблена технологія є економічно ефективною. Прибуток птахофабрики потужністю 750 тис. курей несучок за технологічних параметрів роботи біогазової установки, що мали місце в експерименті, оцінюється в 63415,4 тис. грн за рік. Виробництво кормового фосфату амонію дозволяє збільшити прибуток на 29,2 % без урахування реалізації органо-мінерального добрива.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Стаття у науковому фаховому виданні України:

1. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Виробництво біогазу з курячого посліду та його оптимізація. Харчова промисловість. 2012. № 13. С. 81–85. *(Здобувачем встановлено оптимальні параметри метанової ферментації курячого посліду).*

Статті у наукових фахових виданнях України,

включених до міжнародних наукометричних баз даних:

2. Salyuk A., **Zhadan S.**, Shapovalov E. Thermophilic methane digestion of chicken manure. Ukrainian Food Journal. 2014. Vol. 3 (4). P. 587–594. *(Здобувачем досліджено метаногенез з курячого посліду у термофільному режимі при малій вологості субстрату).*

3. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Напівбезперервне метанове бродіння курячого посліду в термофільному режимі. Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2015. Т. 21 (2). С. 29–35. *(Здобувачем розширено відомості про метанову ферментацію курячого посліду в напіврідкому стані у термофільних умовах).*

4. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Рециркуляція газової фази з її очищенням при метановій ферментації курячого посліду. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК. 2016. № 254. С. 189–202. *(Здобувачем оцінено доцільність використання рециркуляції газової фази з її очищенням при*

метановій ферментації курячого посліду для підвищення стабільності і ефективності процесу).

5. Салюк А. І., Котинський А. В., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Режими метанової ферментації курячого посліду. Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2017. Т. 23 (2). С. 31–36. *(Здобувачем визначено значення технологічних параметрів, що відповідають різним режимам роботи біогазової установки у мезофільних і термофільних умовах).*

Статті у наукових виданнях інших держав:

6. Salyuk A., **Zhadan S.**, Shapovalov E. Thermophilic methane fermentation of chicken manure in a wide range of substrate moisture contents. Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies. 2015. Vol. 4 (7). P. 36–40. *(Здобувачем досліджено метанову ферментацію курячого посліду в широкому діапазоні значень вологості субстрату у термофільних умовах).*

7. Салюк А. И., **Жадан С. А.**, Шаповалов Е. Б., Тарасенко Р. А. Влияние водопотребления на эффективность метанового брожения куриного помета. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2015. № 15–16. С. 53–58. *(Здобувачем встановлено закономірності метанової ферментації курячого посліду в залежності від вологості субстрату).*

8. Салюк А. И., **Жадан С. А.**, Шаповалов Е. Б., Тарасенко Р. А. Метановая ферментация куриного помета при пониженной концентрации ингибиторов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2017. № 4. С. 89–98. *(Здобувачем досліджено вплив вилучення інгібіторів на метаногенез курячого посліду та оцінено можливість використання сорбції аміаку з газової фази для регулювання концентрації амонійного азоту).*

Статті в інших наукових виданнях:

9. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Тарасенко Р. А. Інгибування виробництва метану з курячого посліду амонійним азотом. Відновлювана енергетика. 2016. № 1. С. 79–83. *(Здобувачем розглянуто механізм, за яким відбувається інгибування метанової ферментації курячого посліду, спричиненого амонійним азотом, фактори, що контролюють пригнічення процесу, а також ступінь пригнічення).*

10. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Тарасенко Р. А. Інгибування виробництва метану з курячого посліду сульфідами. Відновлювана енергетика. 2016. № 2. С. 88–92. *(Здобувачем розглянуто механізм, за яким відбувається інгибування метаногенезу сульфідами, фактори, що його контролюють, джерела утворення сульфідів при метановій ферментації курячого посліду, а також можливий ступінь пригнічення).*

Патенти України на корисну модель:

11. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Салюк А. І., Шаповалов В. Б. Патент України на корисну модель 105080 Україна. МПК (2016.01) C05F 3/00. Спосіб отримання біогазу та добрива з відходів з високим вмістом азоту;

патентовласники С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, А. І. Салюк, В. Б. Шаповалов. № 201505811; заявлено 12.06.15; опубліковано 10.03.16; Бюл. № 5. 4 с. *(Здобувачем запропоновано спосіб виробництва біогазу та добрива, який дозволяє збільшити навантаження на реактор, уникнувши інгібування процесу амонійним азотом при утилізації відходів з високим вмістом азоту).*

12. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Салюк А. І., Шаповалов В. Б. Патент України на корисну модель 105418. МПК (2016.01) C08J 11/00, C12M 1/02, C02F 11/04. Біогазовий реактор для переробки відходів з високим вмістом азоту; патентовласники С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, А. І. Салюк, В. Б. Шаповалов. № 201505824; заявлено 12.06.2015; опубліковано 25.03.2016. Бюл. № 6. 4 с. *(Здобувачем розроблено конструкцію біогазового реактора, що дає можливість збільшити навантаження на реактор, уникнувши інгібування процесу амонійним азотом при утилізації відходів з високим вмістом азоту).*

13. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Салюк А. І., Шаповалов В. Б. Патент України на корисну модель 1071202. МПК (2016.01) C05F 3/00. Біогазовий реактор на основі шнекового конвеєра; патентовласники С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, А. І. Салюк, В. Б. Шаповалов. № 201510842; заявлено 06.11.2015; опубліковано 25.05.2016. Бюл. № 10. 4 с. *(Здобувачем розроблено конструкцію біогазового реактора, яка здатна забезпечити отримання біогазу з відходів з малою вологістю у напівбезперервному режимі).*

14. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Салюк А. І., Шаповалов В. Б. Патент України на корисну модель 114655. МПК (2017.01) C05F 3/00. Спосіб одержання твердого мінерального добрива при метановій ферментації; патентовласники С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, А. І. Салюк, В. Б. Шаповалов. № 201610452; заявлено 17.10.2016; опубліковано 10.03.2017; Бюл. № 5. 4 с. *(Здобувачем запропоновано спосіб виробництва твердого мінерального добрива при метановій ферментації, який забезпечує зниження концентрації аміаку в реакторі).*

Тези наукових доповідей:

15. Жадан С. О. Методи інтенсифікації метанового бродіння пташиного посліду. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 77-а Наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів, м. Київ, 11–12 квітня 2011 року: тези доповіді. К., 2011. Ч. 1. С. 228–229.

16. Жадан С. О. Біотрансформація пташиного посліду шляхом метанового бродіння. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 77-а Наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів, м. Київ, 11–12 квітня 2011 року: тези доповіді. К., 2011. Ч. 1. С. 229.

17. Біленька Ю. С., **Жадан С. О.**, Салюк А. І. Птахофабрики як джерело виробництва біопалива. Перспективи впровадження моделі «Зеленої економіки» в Україні: Міжнародна науково-практична конференція, м. Київ, 19–20 квітня 2011 року: тези доповіді. К., 2011. Т. 2. С. 409. *(Здобувачем розглянуто потенціал виробництва біопалива на птахофабриках).*

18. **Жадан С. О.**, Біленька Ю. С., Салюк А. І. Птахофабрики як джерело проблем екологічної безпеки. Екологічна безпека держави: Всеукраїнська

науково-практична конференція молодих учених та студентів, м. Київ, 19–21 квітня 2011 року: тези доповіді. К., 2011. *(Здобувачем розглянуто вплив птахофабрик на навколишнє середовище)*.

19. Салюк А., **Жадан С.**, Шаповалов Є. Виробництво біогазу на птахофабриках. Роль інновацій у підвищенні наявного потенціалу країни: Міжнародна науково-практична конференція, м. Тернопіль, 14–15 грудня 2011 року: тези доповіді. Тернопіль, 2011. Ч. 1., С. 98–100. *(Здобувачем розглянуто можливі шляхи використання біогазу на птахофабриках)*.

20. Zhadan S. A. Optimization of biogas production from chicken manure. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 79-а Наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів, м. Київ, 15–16 квітня 2013 року: тези доповіді. К., 2013. Ч. 4. С. 448–450.

21. Salyuk A., **Zhadan S.**, Shapovalov E. Disposal of chicken manure by methane fermentation. The second north and east European congress on food, Kiev, May 26–29, 2013: theses of the report. Kiev, 2013. P. 290. *(Здобувачем розглянуто особливості метанової ферментації курячого посліду)*.

22. Шаповалов Є. Б., **Жадан С. О.**, Салюк А. І. Біотрансформація курячого посліду шляхом метанового бродіння при малій вологості субстрату. Хімічні технології: Науково-практична конференція, м. Дніпро, 20–21 березня 2014 року: тези доповіді. Дніпро, 2014. С. 12. *(Здобувачем досліджено метанову ферментацію курячого посліду при малій вологості субстрату)*.

23. Салюк А. І., **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Метанове бродіння курячого посліду у термофільному режимі. Нові ідеї в харчовій науці – нові продукти харчовій промисловості: Міжнародна наукова конференція присвячена 130-річчю Національного університету харчових технологій, м. Київ, 13–17 жовтня 2014 року: тези доповіді. К., 2014. С. 708. *(Здобувачем розширено відомості про метанову ферментацію курячого посліду в напіврідкому стані у термофільних умовах)*.

24. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б. Інгібування амонійним азотом виробництва метану з курячого посліду. Біологічні дослідження – 2014: V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, м. Житомир, 4–5 березня 2014 року: тези доповіді. Житомир, 2014. С. 279–282. *(Здобувачем розглянуто особливості пригнічення амонійним азотом виробництва метану з курячого посліду)*.

25. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Салюк А. І. Інгібування виробництва метану сульфідами. Біологічні дослідження – 2015: VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, м. Житомир, 11–12 березня 2015 року: тези доповіді. Житомир, 2015. С. 441–444. *(Здобувачем розглянуто особливості пригнічення сульфідами виробництва метану з курячого посліду)*.

26. **Zhadan S.**, Shapovalov E., Kapusta D. Thermophilic methane fermentation of chicken manure in a wide range of moisture contents. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 81-а Міжнародна наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів, м. Київ, 23–24 квітня 2015 року: тези доповіді. К., 2015. Ч. 1. С. 372.

(Здобувачем досліджено метанову ферментацію курячого посліду в широкому діапазоні значень вологості субстрату у термофільних умовах).

27. **Zhadan S.**, Shapovalov E., Ngogang P. Methane fermentation of chicken manure at mesophilic conditions. Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 81-а Міжнародна наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів, м. Київ, 23–24 квітня 2015 року: тези доповіді. К., 2015. Ч. 1. С. 386. *(Здобувачем досліджено метанову ферментацію курячого посліду в широкому діапазоні значень вологості субстрату у мезофільних умовах).*

28. Salyuk A., **Zhadan S.**, Shapovalov E. Comparison of biogas production from chicken manure in the mesophilic and thermophilic modes. Біотехнологія: звершення та надії: IV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, м. Київ, 21–22 травня 2015 року: тези доповіді. К., 2015. С. 159–160. *(Здобувачем здійснено порівняння метанової ферментації курячого посліду у мезофільному і термофільному режимах).*

29. **Жадан С. О.**, Шаповалов Є. Б., Тарасенко Р. А., Салюк А. І. Метаногенез курячого посліду при пониженій концентрації інгібіторів. Біологічні дослідження – 2016: VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, м. Житомир, 10–11 березня 2016 року: тези доповіді. Житомир, 2016. С. 48–49. *(Здобувачем досліджено метаногенез з курячого посліду при пониженій концентрації інгібіторів).*

30. Salyuk A., **Zhadan S.**, Shapovalov E. Biogas production from chicken manure under reduced concentration of inhibitors. The 8th Central European congress on food, Food Science for Well-being, Kiev, May 23–26, 2016: theses of the report. Kiev, 2016. P. 278. *(Здобувачем досліджено виробництво біогазу з курячого посліду при пониженій концентрації інгібіторів).*

АНОТАЦІЯ

Жадан С. О. Біотехнологія утилізації відходів птахівництва з одержанням біогазу. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 03.00.20 «Біотехнологія». Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено дослідженню утилізації відходів птахівництва з отриманням біогазу, пошуку шляхів мінімізації споживання води й уникнення інгібування процесу метанової ферментації.

Визначено закономірності процесу метанової ферментації курячого посліду за різної вологості субстрату в мезофільних і термофільних умовах, а також проведено їх порівняння.

Проведено оцінку доцільності використання рециркуляції газової фази з її очищенням у процесі метанової ферментації курячого посліду для підвищення стабільності й ефективності процесу.

Запропоновано й апробовано новий метод контролю концентрації амонійного азоту в біогазовому реакторі.

Досліджено вплив вилучення інгібіторів на метаногенез з курячого посліду.

Розроблено технологію анаеробної переробки курячого посліду, яка дозволяє зменшити інгібування метаногенезу за високих концентрацій сухих речовин, і оцінено економічну ефективність її використання.

Ключові слова: курячий послід, метанова ферментація, біогаз, амонійний азот, сульфід, інгібування.

АННОТАЦИЯ

Жадан С. А. Биотехнология утилизации отходов птицеводства с получением биогаза. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.00.20 «Биотехнология». Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины. Киев, 2018.

Диссертация посвящена исследованию утилизации отходов птицеводства с получением биогаза, поиску путей минимизации потребления воды и избегания ингибирования процесса метановой ферментации.

Определены закономерности процесса метановой ферментации куриного помета при разной влажности субстрата в мезофильных и термофильных условиях, а также осуществлено их сравнение.

Проведена оценка целесообразности использования рециркуляции газовой фазы с ее очисткой при метановой ферментации куриного помета для повышения стабильности и эффективности процесса.

Предложен и апробирован новый метод контроля концентрации аммонийного азота в биогазовом реакторе.

Исследовано влияние удаления ингибиторов на метаногенез с куриного помета.

Разработана технология анаэробной переработки куриного помета, которая позволяет уменьшить ингибирование метаногенеза при высоких концентрациях сухих веществ, и оценена экономическая эффективность ее использования.

Ключевые слова: куриный помет, метановая ферментация, биогаз, аммонийный азот, сульфиды, ингибирование.

ANNOTATION

Zhadan S. A. Biotechnology of poultry waste utilization with obtaining of biogas. – The manuscript.

The thesis for scientific degree of candidate of technical sciences in specialty 03.00.20 «Biotechnology». National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the study of poultry waste utilization with obtaining of biogas, finding ways to minimize water consumption and to avoid inhibition of methane fermentation process.

In the range of moisture content from 72 to 82 % production of biogas and methane from a unit of VS and unit of volume during the period of the experiment in mesophilic mode was higher than in thermophilic mode, and at a moisture of 84 to 99 %, on the contrary.

The concentration of methane in the produced biogas was increased with increasing of manure moisture in both temperature modes. With increasing of substrate moisture content to 80 % methane concentration was higher in mesophilic mode, and from 82 % in thermophilic.

In order to establish feasibility of solid methane fermentation in both temperature modes the amount of energy that can be produced from unit of weight and the amount of energy required to initial heating of the substrate was compared.

If the solid fermentation is considered as the waste treatment with a moisture content to 80 %, the production of biogas in thermophilic mode, unlike mesophilic is inappropriate in terms of energetics.

Using the results of methane fermentation of chicken manure in batch mode, determined kinetic parameters of the reaction of aceroclastic methanogenesis and used to simulate the production of methane in continuous mode.

Proceeding from the fact that for methane fermentation in a continuous mode chicken manure must have necessary for that consistency, mathematical modeling of methane production was conducted for influent moisture content in the range from 86 to 99 %.

Established the technological parameters corresponding to the different modes of operation of a biogas plant in the mesophilic and thermophilic conditions.

The maximum yield of methane from unit of volume in the mesophilic mode is observed at substrate moisture content of 88 % and hydraulic retention time of 14.75 days, and in the thermophilic mode at substrate moisture content of 92 % and hydraulic retention time of 4.88 days.

Biogas production is justified from the energy point of view in the range of values of substrate moisture content from 86 to 96 %.

Optimal values of substrate moisture content for the production of methane from chicken manure taking into account the cost of maintaining a temperature mode in mesophilic conditions is 90 %, and thermophilic – 92 %.

Thermophilic mode enables the replacement of large quantity of natural gas at the enterprise, causes lower capital costs for the construction of a biogas plant and a greater degree of decontamination.

A comparison of the amount of energy that can be obtained from biogas and the amount of energy needed for work of the compressor to reduce the content of ammonia nitrogen and sulfides to acceptable for biogas plant level was conducted.

Minimal energy consumption by compressor when removing ammonium nitrogen ranges from 41.1 to 233.6 %, and sulfides – from 0.6 to 4.9 % relative to the amount of energy that can be obtained from biogas. At the same time, experiments conducted on solutions of ammonium salt showed that ammonia nitrogen removal required much higher energy consumption than theoretically predicted.

Thus, the use of recirculation of the gas phase with its purification to reduce the concentration of ammonia nitrogen is inappropriate in terms of energy

consumption, while its use to reduce the concentration of sulfides can be regarded as acceptable.

A new approach to the removal of ammonia nitrogen from the liquid phase by sorption of ammonia from the gas phase by nonvolatile sorbent, which is located directly in the reactor, but does not contact with the substrate was proposed.

Since the results obtained on solutions that simulate the substrate with a high concentration of the inhibitor, indicated the possibility of using the ammonia sorption from the gas phase directly in biogas reactor to adjust the concentration of ammonia nitrogen, this method was used in methane fermentation of chicken manure in semicontinuous mode.

Research carried out in thermophilic mode at 50 °C, substrate moisture content 90 % and hydraulic retention time 10 days.

In the research apparatus concentration of ammonia nitrogen was lower than in the control apparatus during the whole experiment. The average content of ammonia nitrogen in the research reactor was at the level of 1984 mg/dm³ and in the control reactor – 2994 mg/dm³. The degree of ammonia nitrogen removal was 33.7 %.

The concentration of sulfides in the research apparatus was significantly lower than in the control apparatus. The average content of sulfides in the research reactor was 2.2 mg/dm³ and in the control reactor – 211.6 mg/dm³. The degree of sulfides removal in the research reactor was 98.5 %.

The content of methane in the research reactor during the experiment was greater than in control reactor or equal to it. The average concentration of methane in the research reactor was 67.5 % and in control reactor – 64.5 %. The difference increased with time. At the end of the experiment the concentration of methane in the research apparatus was by 5.0 % higher than in the control apparatus in absolute terms and by 8.3 % in relative terms.

The proposed approach to ammonia nitrogen removal can be used in the processing of other wastes with a high nitrogen content, such as poultry manure, pig manure, manure of large and small cattle, horse manure, slaughterhouse waste, excessive aerobic activated sludge and other.

Distinctive features of the developed technology of anaerobic processing of chicken manure are: the use of chicken manure as monosubstrate, continuous operation of biogas plant, the use of thermophilic mode, higher performance of biogas plant, higher quality of produced biogas, increased operation stability of the biogas plant, production of monoammonium phosphate or diammonium phosphate, effluent with low concentration of ammonia nitrogen and sulfides, which creates conditions for recycling of liquid phase.

The developed technology is cost-effective. Profit of poultry farm with capacity of 750 thousand of laying hens at technological parameters of the biogas plant operation that took place in the experiment estimated at 63415.4 thousand UAH per year. Production of feed ammonium phosphate allows to increase the profit by 29.2 % without taking into account sales of organic fertilizers.

Key words: chicken manure, methane fermentation, biogas, ammonia nitrogen, sulfides, inhibition.