

SEMICONINUOUS METHANE FERMENTATION OF CHICKEN MANURE IN THERMOPHILIC MODE

A. Saliuk, S. Zhadan, E. Shapovalov
National University of Food Technologies

Key words: <i>Methane fermentation</i> <i>Chicken manure</i> <i>Thermophilic mode</i> <i>Ammonia</i> <i>Inhibition</i> <i>Adaptation</i>	ABSTRACT The paper presents the results of studies on methane fermentation of chicken manure. The study was conducted in a reactor with effective volume of 3 liters, working in semicontinuous mode. Hydraulic retention time was 10 days, and total solids content of substrate — 10 %. The temperature was maintained at 50 °C. The content of the reactor was mixed with a mechanical stirrer with rotation frequency 38.4 rpm. for 15 minutes every hour. Methane fermentation took place with an average pH of 8.1, the concentration of ammonium nitrogen — 3880 mg/l and free ammonia — 1035 mg/l. As a result of microbial community adaptation to high concentration of ammonia nitrogen, the production of 2.62 l/l (262 ml/g TS) biogas with methane content of 58 % was achieved.
Article history: Received 30.12.2014 Received in revised form 12.01.2015 Accepted 18.02.2015	
Corresponding author: S. Zhadan E-mail: zhadan.nuft@gmail.com	

НАПІВБЕЗПЕРЕРВНЕ МЕТАНОВЕ БРОДІННЯ КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ В ТЕРМОФІЛЬНОМУ РЕЖИМІ

A.I. Салюк, С.О. Жадан, Є.Б. Шаповалов
Національний університет харчових технологій

У статті наведено результати дослідження метанового бродіння курячого посліду. Дослідження проводили у реакторі з корисним об'ємом 3 л, що працював у напівбезперервному режимі. Час обороту реактора становив 10 діб, а вміст сухих речовин у субстраті — 10 %. Температура підтримувалась на рівні 50 °C. Вміст реактора переміщувався за допомогою механічної мішалки з частотою обертання 38,4 об/хв протягом 15 хв кожену годину. Метанове бродіння проходило при середньому рН 8,1, концентрації амонійного азоту — 3880 мг/л та вільного аміаку — 1035 мг/л. У результаті пристосування мікробної популяції до високої концентрації амонійного азоту було досягнуто виробництво 2,62 л/л (262 мл/г СР) біогазу з вмістом метану 58 %.

Ключові слова: метанове бродіння, курячий послід, термофільний режим, аміак, інгібування, адаптація.

Постановка проблеми. Птахівництво є розвинутою галуззю агропромислового комплексу України. У 2013 р. за обсягом виробництва продуктів птахівництва країна увійшла в першу світову десятку країн-виробників. Україна знахо-

диться на 9 місці у світі з виробництва м'яса птиці та на 8 — з виробництва харчових курячих яєць.

У результаті діяльності птахівничих підприємств утворюється велика кількість посліду. Так, при утриманні 100 тис. курей-несучок утворюється близько 16 т такого відходу на добу. Послід є небезпечним для навколишнього середовища і потребує переробки.

Перспективним методом утилізації є метанове бродіння. Для курячого посліду характерний більший ступінь біологічного розкладу, ніж для інших відходів тваринництва. Анаеробна ферментація посліду вивчена недостатньо [2]. Курячий послід містить більше азоту, ніж інші сільськогосподарські відходи. Високий вміст загального азоту призводить до збільшення концентрації амонійного азоту, що може спричинити порушення метаногенезу.

Проведення метанового бродіння можливе у трьох температурних режимах: психрофільному, мезофільному і термофільному. Переробку відходів та очищення стічних вод у промислових масштабах здійснюють в основному в мезофільних або термофільних умовах. Більшість досліджень метанового бродіння курячого посліду було проведено у мезофільному режимі.

Метою дослідження є розширення відомостей про метанове бродіння курячого посліду в напіврідкому стані у термофільних умовах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Потенціал біологічного виробництва метану з курячого посліду вивчали Дж. Х. Хуанг і Дж. С. Х. Шіх. Процес проводили у термофільних умовах при концентрації сухих органічних речовин (COP) від 1 до 8 % і часі обороту реактора від 3 до 10 діб. При концентрації COP 8 % виробництво газу різко знизилось. Концентрація COP 6 %, час обороту реактора 4 доби, рН 7,5 і температура 50 °C були визнані оптимальними. За таких умов вихід газу становив 4,5 л/л, а метану — 3,2 л/л або 267 л/кг COP [7].

С.С. Стайнсбергер і Дж. С.Х Шіх. вивчали роботу біогазової установки, що складалася з двох горизонтальних реакторів, з'єднаних послідовно. Корисний об'єм першого реактора становив 8 м³, другого— 16 м³. Температура у першому реакторі підтримувалась на рівні 50 °C. У другому реакторі температура не підтримувалась і становила 30—35 °C. При концентрації інфлюенту 3 % COP, часі обороту реактора 4 доби і навантаженні 7,5 кг COP / (м³·добу) вихід газу становив 3,9 м³/м³ з вмістом метану 55 %. Збільшення навантаження до 9,4 кг COP/(м³·добу) з 5-денним часом обороту реактора і концентрацією інфлюенту 4,5 % COP викликало початкове збільшення виходу біогазу протягом тижня перед стійким його зниженням [8].

С. Досретс і Р. Ламед досліджували метаногенез курячого посліду у термофільному режимі (55 °C) після тривалих процедур адаптації. Вміст COP становив від 24 до 96 г/л, циклу роботи реактора від 5 до 20 діб. Метан утворювався у кількості від 0,5 до 0,7 л/л [6].

Д.Б. Марченко проводив анаеробне бродіння курячого посліду при концентрації сухих речовин (CP) 8 % і часі обороту реактора 10 діб. Продуктивність установки по добриву становила 3 м³ на добу, а по біогазу — 75 м³ на добу [1].

В. Ніу і співавт. досліджували метанове бродіння курячого посліду в термофільному режимі (55 °C) при концентрації CP 10 % і часі обороту реактора

30 діб. Процес проходив у стійкому інгібованому стані. Виробництво метану становило 0,13 л/г СОР. Вміст метану коливався від 33 % до 50 % [9].

Матеріали і методи. Метанове бродіння курячого посліду проводили у термофільному режимі при температурі 50 °С. Використовували реактор з нержавіючої сталі, що працював у напівбезперервному режимі. Загальний об'єм реактора становив 8 л, а корисний — 3 л. Реактор розміщувався у сухоповітряному термостаті ТС 80 М2. Вміст реактора перемішувався за допомогою механічної мішалки з частотою обертання 38,4 об/хв протягом 15 хв кожену годину. Біогаз збирався у газовий мішок, призначений для відбору проб об'ємом 10 л. Цикл роботи реактора становив 10 діб, а вміст СР — 10 %. Завантаження реактора проводили один раз на добу. Як посівний матеріал використовували надлишковий анаеробний активний мул, взятий з метантенків Бортницької станції аерації Курячий послід отримали з Васильківської птахофабрики, де курки-несучки утримувались у кліткових батареях. Робочий об'єм реактора заповнювали на 1/10 суспензією курячого посліду з вмістом СР 10 %, а решту об'єму — анаеробним активним мулом. Кожну наступну добу вилучали 1/10 частину субстрату і додавали еквівалентну кількість суспензії курячого посліду. Дослід тривав 50 діб. Таким чином, було виконано 5 циклів роботи. Субстрат для живлення реактора готували на тиждень і зберігали в холодильній камері при температурі +4 °С.

Вміст вуглекислого газу визначали шляхом пропускання біогазу через 2-відсотковий розчин NaOH. Вміст СР визначали шляхом висушування проби у сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. Для визначення СОР сухий залишок прожарювали в муфельній печі при 600 °С. рН визначали за допомогою рН-метра рН-150 МИ. Електропровідність встановлювали за допомогою кондуктометра РНУВЕ cobra 4 mobil-link з модулем «Conductivity». Концентрацію амонійного азоту й летких жирних кислот (ЛЖК) визначали перегонкою. Вміст вільного аміаку та вільних ЛЖК визначали розрахунковим методом.

Вміст вільного аміаку розраховували на основі концентрації амонійного азоту за рівнянням [4]:

$$\text{NH}_3 \text{ (мг/л)} = \text{NH}_4^+ - \text{N} (1 + 10(\text{pK}_w - \text{pK}_b - \text{pH})) - 1,$$

де pK_w — константа іонізації води при 50 °С, що дорівнює 13,262 [3]; pK_b — константа дисоціації амонію при 50 °С, що дорівнює 4,723 [4].

Вміст вільних ЛЖК було розраховано на основі концентрації ЛЖК за рівнянням [5]:

$$\text{вільні ЛЖК (мг/л)} = \text{ЛЖК} (10(\text{pK}_a - \text{pH})) / (1 + 10(\text{pK}_a - \text{pH})),$$

де pK_a — константа дисоціації оцтової кислоти, що при температурі 50 °С становить 4,787.

Результати і обговорення. Виробництво біогазу з одиниці маси й одиниці об'єму протягом бродіння представлено на рис. 1.

Вихід біогазу зростав протягом 7 діб, а потім знижувався до 11 доби. Далі під час 2-го, 3-го і 4-го циклу роботи реактора виробництво газу збільшувалось. Так, під час 2-го циклу роботи реактора середній вихід біогазу становив 1,06 л/л, 3-го — 1,53 л/л, 4-го — 2,26 л/л, 5-го — 2,62 л/л. Виробництво метану також збільшувалось. Під час 2-го циклу роботи реактора середній вихід метану становив 0,5 л/л, 3-го — 0,79 л/л, 4-го — 1,25 л/л, 5-го — 1,5 л/л. Збільшення

виробництва біогазу з подальшим його зменшенням протягом 1-го циклу роботи реактора може бути пов'язане з насиченням мікробної популяції субстратом і його інгібуванням підвищеною концентрацією амонійного азоту.

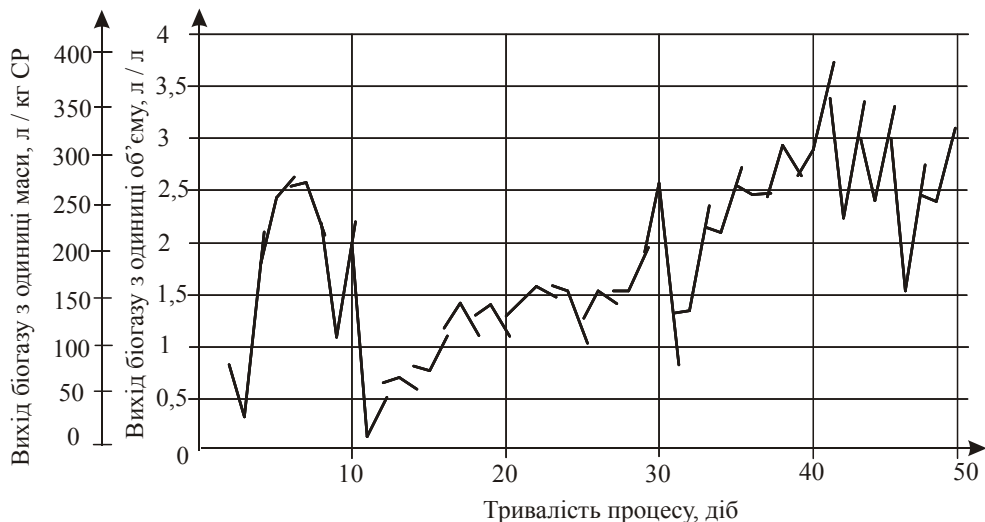


Рис. 1. Виробництво біогазу з одиниці маси й одиниці об'єму протягом бродіння

Зростання виходу газу під час 2-го, 3-го і 4-го циклу роботи реактора можна пояснити поступовою адаптацією мікроорганізмів до дії амонійного азоту. Максимальний вихід газу становив 3,34 л/л (334 мл/г СР, 477 мл/г СОР) на 41 добу. Середній вихід газу протягом експерименту складав 1,87 л/л (187 мл/г СР, 267 мл/г СОР).

Вміст метану у біогазі і теплота його згоряння протягом бродіння представлено на рис. 2.

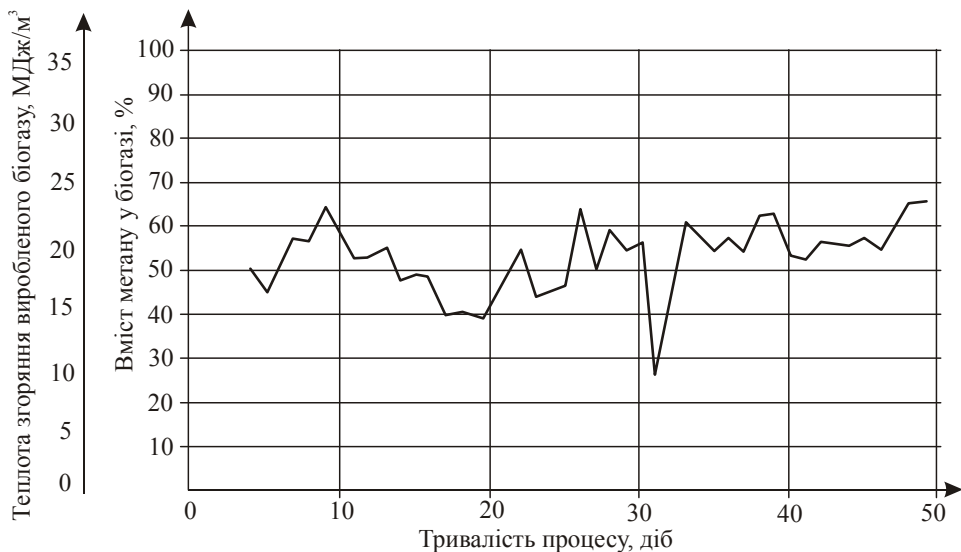


Рис. 2. Вміст метану в біогазі і теплота його згоряння протягом бродіння

Вміст метану в біогазі збільшувався з кожним циклом. Під час 2-го циклу роботи реактора середня концентрація метану становила 48 %, 3-го — 51 %, 4-го — 53 %, 5-го — 58 %. Збільшення концентрації метану також свідчить про адаптацію мікроорганізмів до дії амонійного азоту. Оскільки теплота згоряння біогазу визначається вмістом метану, то вона також збільшувалась. Під час 2-го циклу роботи реактора середня теплота згоряння біогазу становила 17,22 МДж/м³, 3-го — 18,3 МДж/м³, 4-го — 19,02 МДж/м³, 5-го — 20,81 МДж/м³. Мінімальний вміст метану становив 25,3 % (теплота згоряння — 9,08 МДж/м³) на 31 добу, а максимальний — 65,8 % (теплота згоряння — 23,61 МДж/м³) на кінець експерименту. Середня концентрація метану протягом досліду становила 52 %, що відповідає теплоті згоряння 18,66 МДж/м³.

Протягом 5-го циклу роботи реактора виробництво біогазу становило 2,62 л/л з вмістом метану 58 %. Вихід газу з одиниці маси та одиниці об'єму був більшим, ніж отриманий іншими авторами при концентрації СР, близькій до 10 %, і був схожий на той, що одержав Д.Б. Марченко — 2,5 л/л при концентрації СР 8 % [1, 6, 7, 8, 9]. Слід відмітити, що отриманий вихід біогазу при часі обороту реактора 10 діб був більшим, ніж при 30-добовому циклі у дослідженні В. Ніу і співавт. Вміст метану був вищим, ніж одержаний Дж. Дж. Хуангом і Дж. С.Х. Шіхом (52,97 %), В. Ніу і співавт. (33—50 %) при концентрації СР 10 % [7, 9]. Однак він був меншим, ніж той, що отримали Дж. Дж. Хуанг і Дж. С. Х. Шіх (64,17 %) при концентрації СР 8 % [7].

У результаті метанового бродіння відбулось збільшення рН з 6,5 до 8,1 за рахунок збільшення концентрації амонійного азоту. У дослідженні В. Ніу і співавт. повідомлялося про аналогічне значення рН — 8,1—8,3 [9]. Вміст амонійного азоту в реакторі становив 3880 мг/л. С. Досретс і Р. Ламед отримали вміст амонійного азоту 2830 мг/л, В. Ніу і співавт.— близько 6000 мг/л [6, 9]. Вищу концентрацію амонійного азоту в дослідженні В. Ніу і співавт. можна пояснити більшим циклом роботи реактора. Недисоційований аміак вважають більш токсичним, ніж іони амонію. Середній його вміст складав 1035 мг/л. У [9] вміст становив близько 2000 мг/л. Вміст ЛЖК протягом 2-го циклу роботи реактора становив 6660 мг/л, а під час 5-го — 3690 мг/л. Зниження концентрації можна пояснити адаптацією ацетотрофних метаногенів до амонійного азоту. Завдяки мінералізації органічної речовини електропровідність зросла з 6060 мк См/см до 21650 мк См/см. За рахунок слабко лужної реакції середовища вміст недисоційованих ЛЖК був незначним і під час 5-го обороту реактора становив 1,8 мг/л.

Висновки

При проведенні метанового бродіння курячого посліду у термофільних умовах і концентрації СР 10 % після запуску реактора спостерігається різке збільшення виробництва біогазу з подальшим його зменшенням протягом 1-го циклу роботи реактора. Такий ефект може бути пов'язаний з насиченням мікробного співтовариства субстратом і його інгібуванням підвищеною концентрацією амонійного азоту. Також спостерігається адаптація, що проявляється у поступовому підвищенні виробництва біогазу і частки метану в ньому. У результаті пристосування мікробного співтовариства до високої кон-

центрації амонійного азоту було досягнуто виробництво 2,62 л/л (262 мл/г СР) з вмістом метану 58 %.

Література

1. *Марченко Д.Б.* Обоснование конструктивных и технологических параметров оборудования для получения органического удобрения и биогаза из птичьего помета: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.20.01 «Технологии и средства механизации сельского хозяйства» / Д.Б. Марченко. — Омск, 2009. — 24 с.
2. *Abouelenien F.* Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture [Electronic resource] / F. Abouelenien, N. Nishio, Y. Nakashimada // *J. Biosci. and Bioeng.* — 2009. — № 107(3). — P. 293—295.
3. *Bandura A.V.* The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density/A.V. Bandura, S.N. Lvov // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2006. — Vol. 35, No. 1. — P.15—30.
4. *Bates R.G.* Acidic Dissociation Constant of Ammonium Ion at 0° to 500 C, and the Base Strength of Ammonia/R.G. Bates, D.P. Gladys // *Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards.* — 1949. — Vol. 42. — P. 419—430.
5. *Bujoczek G.* High solid anaerobic digestion of chicken manure/G. Bujoczek, J. Oleszkiewicz, R. Sparling, S. Cenkowaski. // *J. Agric. Eng. Res.* — 2000. — № 76(1). — P. 51—60.
6. *Dosoretz C.* Chicken Manure Methanogenesis. Toxicity of Dietary Feed Ionophores to Methane Formation from Acetate / C. Dosoretz, R. Lamed // *Annals New York Academy of Sciences.* — 1987. — Vol. 506. — № 1. — P. 676—681.
7. *Huang J.J.H.* The potential of biological methane generation from chicken manure/J.J.H. Huang, J.C.H. Shih // *Biotech. and Bioeng.* — 1981. — № 23(10). — P. 2307—2314.
8. *Huang J.J.H.* The Construction and Operation of A Low—Cost Poultry Waste Digester / J.C.H. Shih, S.C. Steinsberger // *Biotechnology and Bioengineering.* — 1984. — Vol. XXVI, — P. 537—543.
9. *Microbial* community shifts and biogas conversion computation during steady, inhibited and recovered stages of thermophilic methane fermentation on chicken manure with a wide variation of ammonia / Q. Niu, W. Qiao, H. Qiang, Y. Li // *Bioresource Technology.* — 2013. — № 146. — P. 223—233.
10. *Webb A. R.* Laboratory scale anaerobic digestion of poultry litter: Gas yield-loading rate relationship / A.R. Webb, F.R. Hawkes // *Agric. Waste.* — 1985. — № 13(1). — P. 31—49.

ПОЛУНЕПРЕРЫВНОЕ МЕТАНОВОЕ БРОЖЕНИЕ КУРИНОГО ПОМЕТА В ТЕРМОФИЛЬНЫХ РЕЖИМЕ

А.И. Салюк, С.А. Жадан, Е.Б. Шаповалов

Национальный университет пищевых технологий

В статье приведены результаты исследований по метановому брожению куриного помета. Исследования проводили в реакторе с полезным объемом 3 л,

который работал в полунепрерывном режиме. Цикл работы реактора составляло 10 суток, а содержание сухих веществ в субстрате — 10 %. Температура поддерживалась на уровне 50 °С. Содержимое реактора перемешивалось с помощью механической мешалки с частотой вращения 38,4 об/мин на протяжении 15 мин каждый час. Метановое брожение проходило при среднем рН 8,1, концентрации аммонийного азота — 3880 мг/л и свободного аммиака — 1035 мг/л. В результате приспособления микробной популяции к высокой концентрации аммонийного азота было достигнуто производство 2,62 л/л (262 мл/г СВ) биогаза с содержанием метана 58 %.

Ключевые слова: метановое брожение, куриный помет, термофильный режим, аммиак, ингибирование, адаптация.