

УДК 504.064.4:658.657.3:662.65

Максішко Л.М. *, здобувач,**Малик О. Г.** **, д.б.н., професор ©**Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій імені С. З. Гжицького****Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та кормових добавок*

БІОЛОГІЧНА УТИЛІЗАЦІЯ ШКІДЛИВИХ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ, ЯКІ ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ БІОГАЗУ, А ТАКОЖ СІРКОВОДНЮ І АМІАКУ У ВОДІ АСОЦІАЦІЄЮ БІОЛОГІЧНО КОРИСНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

Досліджено, що біогаз, який виділяється із біоустановки у герметичний очисний пристрій з водою, насичує воду асоціацією цінних біологічно корисних мікроорганізмів – метаногенними і метанотрофними формами, які здатні утилізувати шкідливі парникові гази біогазу – метан і вуглекислий газ, а також сірководень, аміак.

Ключові слова: *біогаз, біологічна утилізація парникових газів, метанотрофи, метаногени, дегазація гною.*

Постановка проблеми. На сьогоднішній день відмічається зростання поголів'я свиней, яке, в свою чергу, веде до збільшення викидів шкідливих парникових газів, у тому числі метану, вуглекислого газу і оксидів азоту [1].

Екологічна небезпека гною визначається концентрацією в ньому токсичних сполук, а, зокрема, аміаку, сірководню, меркаптану, фенолу, крезолу і інших [2]. Свинарство в загальній структурі тваринництва України за об'ємом викидів парникових газів, а особливо метану і оксиду азоту займає друге місце. Тільки один свинарський комплекс на 100 тис. голів свиней або комплекс ВРХ на 35 тис. голів, можуть дати забруднення, рівне забрудненню навколишнього середовища, що дає великий промисловий центр з населенням 400-500 тис. осіб [2].

Перероблені в біогазовій установці органічні добрива зі свиноферми практично не мають неприємного запаху і є цінними для сільськогосподарських культур за вмістом поживних речовин. Але вони мають вищий вміст аміаку, порівняно з первинною сировиною, що обумовлює проблему підвищеного виділення аміаку при внесенні добрив.

Екологи Європи вважають, що основною причиною азотовмісних кислотних дощів є незадовільна робота з гноєм.

Згідно з даними Європейського Союзу, більше 80% аміаку, що забруднює атмосферу, і 10% метану, який руйнує озоновий шар, надходить із гною при несвоєчасному їх закладанні у ґрунт, при зберіганні у відкритих накопичувачах. [3]. Свинарство в загальній структурі тваринництва України за

об'ємами викидів парникових газів (а саме, метану і оксиду азоту) займає друге місце [1].

Свинокомплекси потужністю від 4 до 12 тис. голів на рік характеризуються валовими викидами забруднюючих речовин на рівні 7,47 – 186,47 т/рік (в тому числі без урахування метану – 1,94 – 9,45 т/рік). За якісним складом забруднюючих речовин у викидах переважають метан (1,26 – 178,25 т/рік, або 13,2 – 95,6% від загальної кількості викидів), пух хутра (0,09 -6,21 т/рік), оксид вуглецю (0,12 – 4,28), діоксин азоту (0,02 – 0,24 т/рік), аміак (0,33 – 2,87 т/рік), лімітуючими специфічними забруднювачами, що дають відчуття специфічних запахів, є сірководень (0,09-6,7 т/рік) [4].

Крім того, значні забруднення навколишньому середовищу завдають птахофабрики. Проблема утилізації відходів птахофабрик актуальна і тому, що для їх зберігання потрібні великі площі земель, а місця зберігання посліду є джерелом неприємних запахів, які поширюються на великі відстані. Птахофабрики змушені платити великі штрафи за порушення екології. Люди, які проживають поблизу птахофабрик, страждають асмою, алергічними захворюваннями [5,6].

При технологічних операціях видалення посліду із пташників, що супроводжуються підвищенням надходження шкідливих речовин в атмосферу, концентрації забруднюючих речовин на межі житлової забудови перевищують гігієнічні норми за сірководнем в 6,7 – 13,7, за фенолом в 1,3 – 1,4 раза, за формальдегідуом – в 13 разів, а за діоксином азоту досягали 0,96 ГДК, по пилу – 0,74 ГДК. Впровадження на птахофабриках вдосконаленої системи видалення посліду значно зменшило рівні забруднення повітряного середовища на межі житлової забудови: до 0,50 ГДК по сірководню і фенолу, 0,28 ГДК по діоксину азоту, одночасно спостерігається підвищення концентрації азоту до 0,91ГДК.

За коефіцієнтами небезпеки викидів окремих речовин досліджувані об'єкти належать до III – IV класу небезпеки для більшості птахокомплексів потужністю до 600 тис. бройлерів/рік і для найбільш потужних птахокомплексів (1,6-2,8 млн.бройлерів/рік), що не відповідає існуючій санітарній класифікації цих об'єктів, які належать до III та I класів небезпеки. Аналізуючи розрахункові приземні концентрації забруднюючих речовин від птахокомплексів, можна констатувати, що лімітуючими показниками забруднення повітря є метилмеркаптан, диметиламін, сірководень, діоксин азоту, пуховий пил [16].

Питання екологічного характеру активно обговорюється на міжнародних переговорах. Одними з таких питань є зобов'язання зменшити викиди парникових газів, а також питання про джерела наповнення Зеленого Кліматичного фонду. Для досягнення ефективної постКіотської угоди, в якій також зацікавлена Україна, необхідно докласти зусиль для ґрунтового перегляду офіційної мети зі скорочення парникових газів в Україні. У національному екологічному центрі України був проведений огляд досліджень з оцінки потенціалу скорочення викидів парникових газів в Україні. Згідно з отриманими даними, найбільш комплексним і прозорим є дослідження

Міжнародного інституту прикладного аналізу (НАСА). Відповідно до цього дослідження для України можлива стабілізація викидів парникових газів на рівні – 55% від рівня 1990 року до 2020 року без негативних наслідків для економічного розвитку країни. Таким чином, Україна має переглянути свою офіційну позицію на міжнародних переговорах зі зміни клімату, прийняти найбільш оптимальний варіант компромісу і докласти зусиль щодо попередження проблеми зміни клімату.

Отже, нові ринкові умови вимагають зміни ставлення до питань, пов'язаних з раціональним природокористуванням і охороною навколишнього середовища в сільському господарстві. Адже мова, по суті, йде про здоров'я людей і про дбайливий господарський підхід до національних багатств країни. Більше того, це питання і майбутнього. Тому в сучасних умовах стан навколишнього середовища багато в чому залежить від збереження, екологізації сільськогосподарського виробництва.

Звідси бачимо необхідність запровадження нових сучасних технологій, застосування сучасних заходів з попередження забруднення довкілля, переробки та утилізації відходів виробництва.

У зв'язку з цим актуальним є питання утилізації, переробки гною, посліду таким способом, щоб вони завдавали найменшу шкоду навколишньому середовищу, і навпаки, давали користь у вигляді підвищення якості і врожайності сільськогосподарських культур.

Мета роботи: дослідити процес утилізації розчинних шкідливих парникових газів біогазу у воді очисного пристрою закваскою бактерій, які заносяться туди з біогазом, а також окремо дослідити швидкість фіксації газів біогазу, які подаються у надводний простір очисного пристрою.

Матеріал і методи. У процесі роботи проводили хімічне дослідження вод, у яких визначали рН досліджуваної води [7], вміст в ній розчинного кисню [8], вільних карбонатів [9], гідрокарбонатів [10], вміст фосфатів [11], аміаку і йонів амонію [12], сульфатів, [13], сірководню і сульфідів (в перерахунку на H_2S) [14]. На газовому хроматографі ЛХМ 8 МД визначали азот і кисень через кожні три дні. Метан визначали на газовому хроматографі на протязі трьох тижнів. Найінтенсивніше бродіння триває протягом семи днів. Біогаз, який утворився внаслідок бродіння гною, в мезофільному режимі при температурі 32 – 34°C проходив по відвідній трубці у очисний пристрій (герметичний резервуар з перевареною водою), де очищався з наступним надходженням у накопичувальну ємність. При цьому з біогазом у воду заносяться цінні біологічно-корисні мікроорганізми, які утилізують шкідливі гази у воді. Очисну герметичну ємність з водою після завершення бродіння відставляли на очистку води від розчинених у ній газів і наявних солей мікроорганізмами на протязі тижня часу. В іншому випадку із камери наявний біогаз подавали в надводний простір, де проходив процес фіксації газів з надводного простору.

Посів і диференціацію мікрофлори здійснювали на базі НЛТУ. При цьому було виділено такі штами мікроорганізмів: метанотрофи (аероби): *Methylococcus capsulatus*, *Methylocystis parvus*, *Methulomonas rubra*,

Methylococcus thermophilus, а також метаногени (анаероби): *Clostridium pasterianum*, *Metanobacterium* sp, *Metanobacterium sarcinum*. З них азотфіксуючими є: *Methylococcus capsulatus*, *Methylocystis parvus*, *Clostridium pasterianum*, які беруть участь в кругообігу вуглецю і являються фіксаторами атмосферного азоту. Процес утилізації проходив при температурі 25° С. Для запобігання інактивзації аборигенних метанотрофних штамів мікроорганізмів потрібно контролювати очисну воду на наявність азоту після кожного циклу бродіння в лабораторній установці.

У тому разі, коли концентрація азоту у воді дуже велика 20-25% бактерії інактивуються. Така велика концентрація азоту у воді можлива у тому разі, коли через одну і ту ж саму воду герметичного очисного пристрою пропускають біогаз багатьох циклів бродіння.

Щоденно, протягом шести днів, відбирали воду з очисного пристрою з метою дослідження бактерій, які заносилися біогазом і працювали у воді (фото 1-5). На фото - 6 зображені бактерії, які працюють в атмосфері газів за наявності невеликої кількості рідини (кілька мілілітрів).

Результати досліджень. У таблиці подано результати утилізації шкідливих газів біогазу у воді очисного пристрою (герметичного резервуару з перевареною водою) закваскою бактерій, які заносяться туди з біогазом.

Таблиця

Швидкість утилізації шкідливих газів біогазу у воді очисного пристрою бактеріями, які були занесені туди біогазом.

№ з/п	Показник	Вміст речовин і газів у воді			
		0	1 доба	3 доби	6 діб
1	pH, одиниці pH	5,81± 0,027	5,98±** 0,019	6,2±** 0,037	7,12±*** 0,021
2	Вміст розчиненого кисню, мг O ₂ /дм ³	3,7± 0,016	2,3±*** 0,009	2,3± 0,013	6,4±*** 0,025
3	Вміст CO ₂ , мг/дм ³	465,2± 1,296	265,8±*** 0,815	157,8±*** 0,266	29,1±*** 0,043
4	Вміст гідрокарбонатів (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³	302,2± 1,396	300,2± 0,752	288±** 1,395	263,3±*** 0,991
5	CO ₂ , мг/дм ³ (гідрокарбонатів)	216,5± 1,225	216,5± 0,239	207,7±*** 0,964	190,1±*** 0,62
6	Вміст фосфатів (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	0,168± 0,0004	0,114±*** 0,0006	0,025±*** 0,0001	0,01±*** 0,0002
7	перерахунок на P, мг/дм ³	0,055± 0,0005	0,037± 0,0005	0,008± 0,0005	0,003± 0,0005
8	Вміст аміаку і іонів NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	2,67± 0,011	1,57±*** 0,003	0,658±*** 0,002	0,05±*** 3E-04
9	перерахунок на N, мг/дм ³	2,075± 0,007	1,22±*** 0,0063	0,51±*** 0,001	0,04±*** 2E-04
10	Вміст сульфатів (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	16,1 0,016	17,67*** 0,0642	16,94** 0,0896	-
11	Вміст сірководню і сульфідів (в перерахунку на H ₂ S), мг/дм ³	3,16 0,017	2,05*** 0,0057	1,2*** 0,0059	-

** - P≤0,01; *** - P≤0,001 за відношенням до попереднього досліді

В даному випадку, через воду пройшов біогаз одного циклу бродіння, який тривав сім днів. Після завершення циклу бродіння очисний пристрій

від'єднали від біоустановки зі збереженням герметики, де проходила очистка води від наявних газів і солей бактеріями, причому рН зростає в лужну сторону, вуглекислий газ, фосфати, аміак (амоній), сірководень майже повністю утилізується, а саме кількість вуглекислого газу зменшується у 15,9, фосфатів у 16,8, аміаку (амонію) у 53,4, сірководню у 2,63, гідрокарбонатів у 1,57 разів.

Згідно з аналізами газової хроматографії кількість метану в газовій суміші, яка надійшла у камеру, після процесу бродіння, з послідуною очисткою біогазу водою і утилізацією метану метанотрофними аеробами у воді, становила 10%, що може свідчити про те, що в процесі бродіння метан використовувався у воді метанотрофними бактеріями. Сірководень після очистки біогазу водою у очищеній газовій суміші повністю відсутній.

На рисунку 1 зображено швидкість утилізації у воді очисного пристрою вуглекислого газу, амонію (аміаку), сірководню.

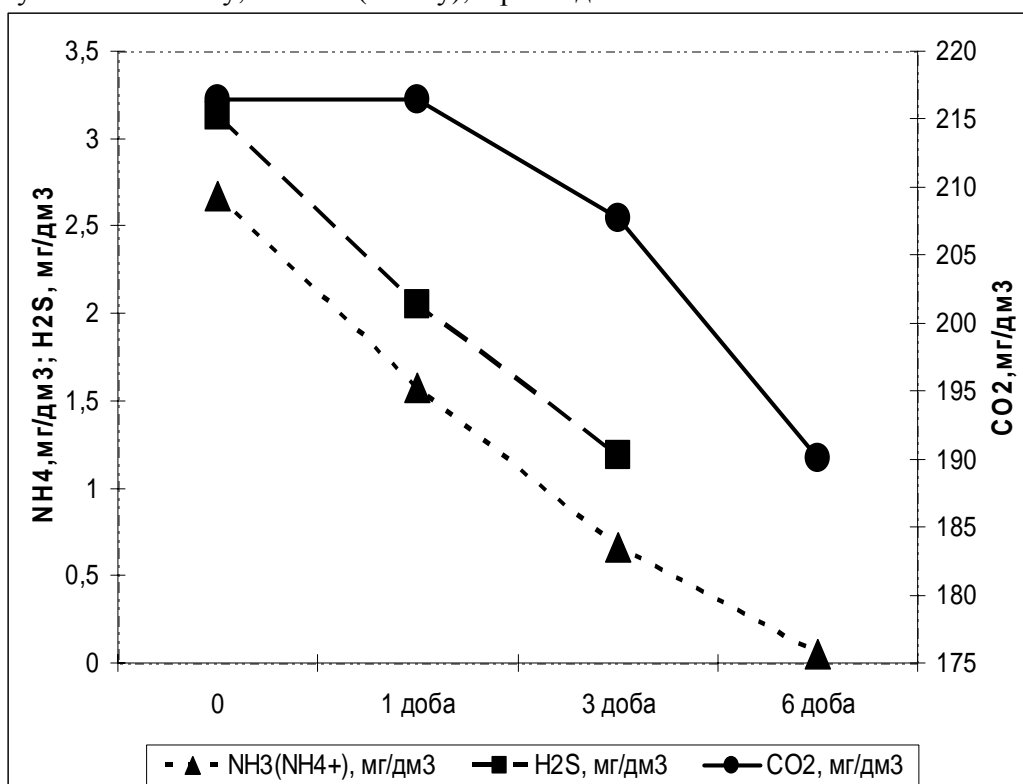
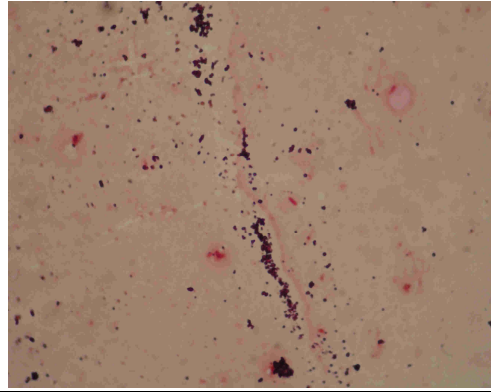
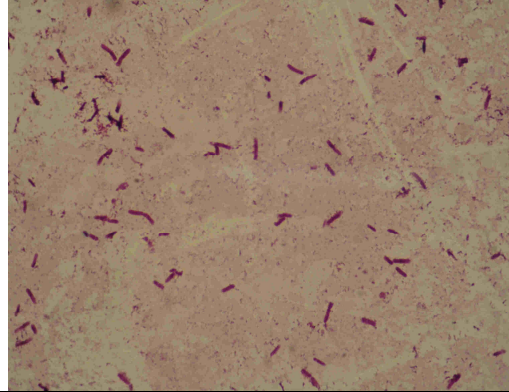
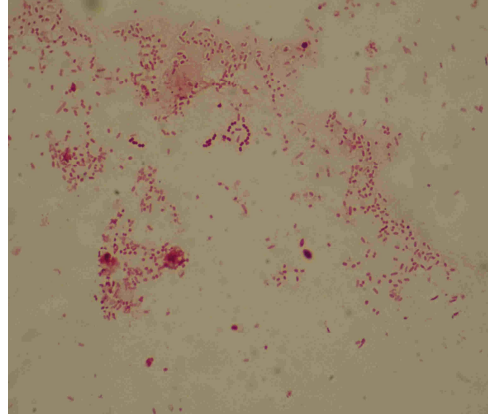
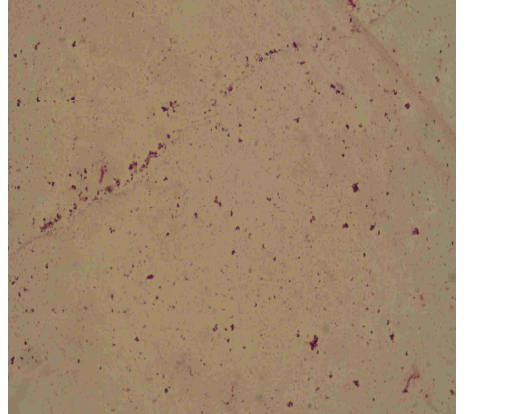
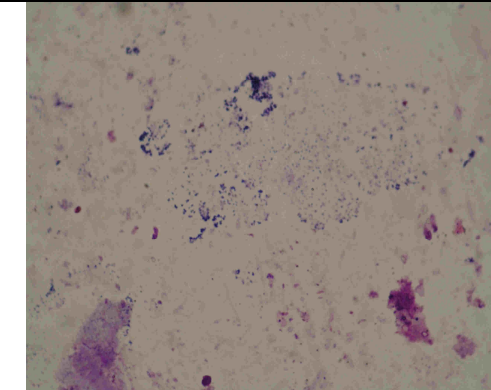
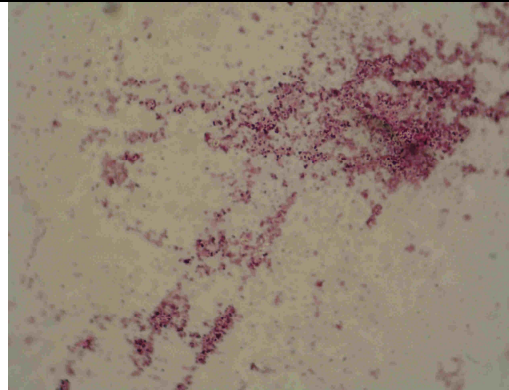


Рис 1. Швидкість утилізації у воді очисного пристрою вуглекислого газу, амонію (аміаку), сірководню.

Фото1. Мікрофлора першого дня бродіння.	Фото 2. Мікрофлора другого дня бродіння.
	
Фото 3. Мікрофлора третього дня бродіння	Фото 4. Мікрофлора четвертого дня бродіння
	
Фото 5. Мікрофлора шостого дня бродіння	Фото 6. Мікрофлора в атмосфері газів
	

На рисунку 2 зображено швидкість фіксації азоту, метану та кисню з газової суміші азотфіксуючими і метанотрофними бактеріями з надводного простору очисного пристрою. В нашому випадку, так як серед газів надводного простору присутній кисень, а також він присутній у воді, діють аеробні форми мікроорганізмів – азотфіксаторів, можуть діяти факультативні анаероби.

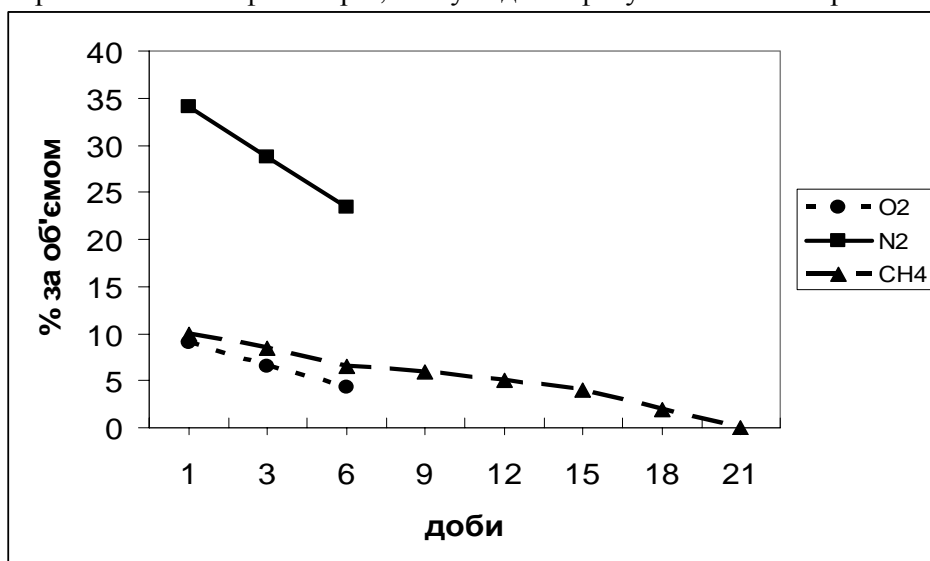


Рис. 2. Швидкість фіксації азоту, метану та кисню з газової суміші азотфіксуючими і метанотрофними бактеріями з надводного простору очисного пристрою

Висновки

1. Досліджено, що біогаз, який проходить очистку водою, насичує її біологічно цінними мікроорганізмами: метанотрофами (аероби) - *Methylococcus capsulatus*, *Methylocystis parvus*, *Methulomonas rubra*, *Methulococcus termophilus*, а також метаногенами (анаероби) - *Clostridium pasterianum*, *Metanobacterium sp*, *Metanobacterium sarcinum*.

2. Досліджено, що дані мікроорганізми утилізують шкідливі гази біогазу, які розчиняються у воді.

3. Доведено, що очистка води, через яку пройшов біогаз одного циклу бродіння, біологічними бактеріями здійснюється на протязі тижня часу. Причому метанотрофи працювали в більшій мірі, ніж метаногени.

4. Після очистки води бактеріями її можна використовувати в наступних циклах бродіння, так як відбувається нарощування біомаси бактерій.

5. Після утилізації шкідливих газів, очищену воду з бактеріями, можна вносити у ґрунт, розводити переброджену масу або застосовувати в наступних циклах бродіння.

6. При дослідженні фіксації метану з надводного газового простору ми виявили, що даний газ протягом трьох тижнів досліджень повністю фіксується метанотрофними бактеріями.

7. Виявлено, що на тлі зменшенням кисню покращується азотфіксуюча активність аеробних бактерій – азотфіксаторів.

8. Азотфіксація з газової суміші надводного простору відбувається за наявності азоту у водному середовищі.

Література

1. Кравец І. Еволюція свиноферми або біогаз і електрика з гною // *Зерно*. – № 10, 2010.

2. Доповідь "Про збереження навколишнього природного середовища Російської Федерації в 2000-2010 роки" // *Зелений світ*. -2000. - № 25. - С. 9.

3. Ткаченко С.Й., Ларюшкін Є.П., Степанов Д.В. Біоконверсія органічних відходів АПК та екологічно збалансовані технології // *Екологічний вісник*. – 2002. - № 5-6.– С. 6-7.

4. Махнюк В.М., Кіреєва І.С., Турос О.І, Фещенко і ін. Вплив виробничих об'єктів свинарства на забруднення навколишнього середовища // *Гігієна населених місць*. - № 57, 2011.

5. Екологічні проблеми птахофабрик Росії і роль біотехнології в переробці органічних відходів Державна екологічна інспекція у Київській області. 2012. (новини) <http://www.unn.com.ua/ua/news/864798-gpu-dodatkovo-perevirila-diyalnist-makarivskoyi-ptahofabriki,-yaka-bez-dozvoliv-zabrudnyue-atmosferu/>

6. Прикін О. Птахівництво масового ураження // *Український тиждень*. - № 24 (189), 2011.

7. ДСТУ 4077-2011. Якість води. Визначення рН.

8. ДСТУ ISO 5813:2004. Якість води. Визначення розчиненого кисню, йодометричний метод (ISO 5813:1983, IDT).

9. Строганов Н.С., Буїнова Н.С. Практичний посібник по гідрохімії. – М.: вид-во Московського університету, 1980. – С.69-72. (метод визначення вільної вуглекислоти).

10. ГОСТ 23268.3-78. Води мінеральні питні лікувальні, лікувально-столові і природні столові. Методи визначення гідрокарбонат-іонів (титрометричний метод). Введ. 01.09.1978. – М.: Вид-во стандартів, 1978. – 15 с.

11. ГОСТ 18309-72. Вода питна. Метод визначення вмісту поліфосфатів. Введ. 28. 12.1972. – М.: Вид-во стандартів, 1972. – 1 с.2.

12.ГОСТ 4192-82. Вода питна. Методи визначення мінеральних азотовмістимих речовин . Введ. 25.01.1982. – М.: Вид-во стандартів, 1982. – 2 с.

13.ГОСТ 4389 – 72. Вода питьевая. Методи определения содержания сульфатов (3. Турбодиметричний метод).

14. Шицкова А. П. Методи дослідження якості води водойм. - М.: Медицина. – 1990. – 114 с. (метод визначення сірководню).

15. Кіреєва І. С., Махнюк В. М і ін. Гігієнічні аспекти проектування сучасних птахівницьких підприємств // *Гігієна населених місць*. - № 54, 2009. – С.32-40.

Summary

BIOLOGICAL UTILIZATION OF HARMFUL GREENHOUSE GASES THAT IS INCLUDED IN COMPOSITION OF BIOGAS, AND ALSO TO THE SULPHURETTED HYDROGEN AND AMMONIA IN WATER BY THE ASSOCIATION OF BIOLOGICALLY-USEFUL MICROORGANISMS

Investigational, that a biogas that is distinguished from biosetting in an impermeable cleansing device with water satiates water the association of valuable biologically useful microorganism, that form methane and microorganisms that oxidize him, that is able to utilize harmful greenhouse gases of biogas - methane and carbon dioxide, and also the sulphuretted hydrogen, ammonia.

Рецензент – д.вет.н., професор Демчук М.В.