

УДК 628.35:628.385:663.142

В.П.Клюс¹, канд.техн.наук, Г.О.Четверик² (Інститут відновлюваної енергетики НАН України, Київ)

Сумісне анаеробне бродіння гнойових відходів та конденсату газогенераторної установки

Наведено результати проведених експериментальних досліджень сумісного бродіння гнойових та рідких відходів термічної газифікації біомаси. Визначено ступінь деградації органічної речовини, вихід та склад біогазу з сумішшю гнойових відходів та конденсату газогенераторної установки залежно від концентрації конденсату у волозі субстрату. Оцінено питомий вихід біогазу з органіки, розчиненої у конденсаті. Бібл. 12, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: біогаз, біомаса, відходи, анаеробне бродіння, субстрат, газифікація, конденсат.

ORCID: ¹0000-0001-8536-3211; ²0000-0001-9398-1968

Вступ. Останнім часом в Україні починає відроджуватись газифікація твердого палива, зокрема біомаси. Для отримання генераторного газу та біовугілля використовуються автономні газогенераторні установки, сировиною для яких можуть бути відходи деревини, пелети, тріска тощо. Генераторний газ можна спалювати з отриманням теплової енергії, а біовугілля завдяки своїм адсорбційним властивостям покращує родючість ґрунтів.

Відомо, що генераторний газ виходить із газогенератора з температурою понад 150°C, а потім охолоджується до робочої температури 30-40°C. При цьому фізична теплота генераторного газу зазвичай втрачається. Крім того, при охолодженні генераторного газу утворюється конденсат, який складається зі смоли та підсмольної води. Масова концентрація смоли в конденсаті може досягати 8% від сухої маси палива [1].

Конденсат із газогенераторних станцій потребує очищення перед викидами у водоймища та водотоки. Зазвичай стоки спочатку очищуються фізико-хімічними, а потім, за необхідності, й біологічними способами. Використання фізико-хімічних способів очищення конденсату потребує значного ускладнення конструкції газогенераторної установки та збільшення капітальних вкладень у її будівництво. Натомість, біологічне очищення конденсату проводять сумісно з побутовими стоками на станціях аерації. Проблема очищення конденсату для газогенераторних

установок є актуальною та потребує нових технічних рішень [2].

Спосіб утилізації конденсату. Було розроблено новий спосіб біологічної утилізації конденсату з газогенераторної станції в біогазовій установці [3]. На рис. 1 показана технологічна схема сумісної роботи біогазової та газогенераторної установок.

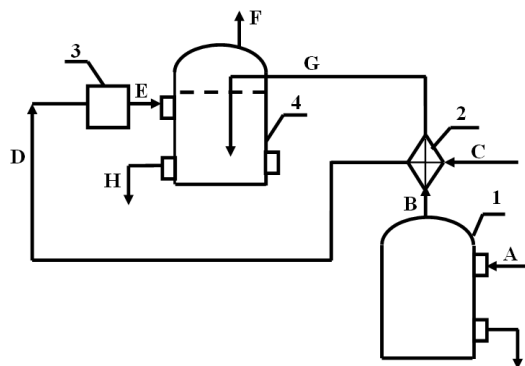


Рис. 1. Схема сумісної роботи біогазової та газогенераторної установок: 1 – реактор газогенераторної установки; 2 – холодильник; 3 – ємність для підготовки субстрату; 4 – анаеробний реактор; А – біомаса; В – гарячий генераторний газ; С – холодна вода; D – тепла вода; Е – рідкий субстрат; F – біогаз; G – охолоджений генераторний газ; H – зброджена маса; I – біовугілля.

Сумісна робота установок здійснюється наступним чином. Для газифікації використовується біомаса А, що надходить у реактор 1 газогенераторної установки. З реактора 1 генераторний газ В з температурою понад 150°C подається на охолодження в холодильник 2, де охолоджується до температури 80-90°C. Холодна вода С з водо-

гону надходить до холодильника 2. Підігріта вода D використовується для розбавлення субстрату E в ємності 3. Рідкий субстрат E подається в анаеробний реактор 4, в якому відбувається процес його біологічної конверсії з утворенням біогазу F. Генераторний газ G барботується через шар рідкого субстрату анаеробного реактора 4, охолоджується, внаслідок чого відбувається конденсація смоли, фенольних сполук, метилового спирту, жирних кислот, водяної пари тощо, які входять до складу генераторного газу, та перемішування рідкого субстрату генераторним газом. Сконденсовані органічні речовини слугують додатковим поживним середовищем для мікробних популяцій.

Постановка задачі. Позитивний результат від реалізації запропонованого способу потребує технічного та наукового обґрунтування сумісної переробки гнойових та рідких відходів термічної газифікації біомаси в анаеробному реакторі. Насамперед необхідно експериментально дослідити вплив масової концентрації конденсату у волозі субстрату на процес газоутворення та з'ясувати, яку максимальну кількість конденсату можна переробити разом із гнойовими відходами.

Матеріали та методи. Матеріали: коров'ячий гній, відібраний на приватному домогосподарстві Вінницької області; в якості інокуляту було взято зброджену масу після анаеробної переробки коров'ячого гною з діючої біогазової установки; конденсат, який було отримано під час газифікації деревини в газогенераторі оберненого процесу з рухомою зоною газифікації.

Методи. Масова концентрація сухої речовини (СР) визначалася згідно з ДСТУ EN 12048:2005 [4]. Масова концентрація золи у сухому залишку визначалася згідно з ГОСТ 26714-86 [5]. Об'єм виробленого біогазу визначався за допомогою способу витискування еквівалентного

об'єму рідини. Значення рН середовища вимірювали рН-метром РН-009(І). Об'ємну концентрацію вуглекислого газу в біогазі визначали за допомогою газоаналізатора ГХЛ-1. Об'ємну концентрацію метану в біогазі визначали виходячи з того, що за умов збалансованого та стійкого виділення біогазу справедливо наступне [6, 7]:

$$C_{CH_4} + C_{CO_2} = 95...100\%,$$

$$\text{або } C_{CH_4} = (97,5 \pm 2,5\%) - C_{CO_2}, \quad (1)$$

де C_{CH_4} – об'ємна концентрація метану в біогазі, %; C_{CO_2} – об'ємна концентрація вуглекислого газу в біогазі, %.

Значення масової концентрації сухої органічної речовини (COP) для субстрату обчислювали за залежністю [8, 9]:

$$f_{COP} = f_{CP} \cdot \left(1 - \frac{f_A}{100}\right), \quad (2)$$

де f_{CP} – масова концентрація сухої речовини, %; f_A – масова концентрація золи у сухому залишку, %.

Для експериментальних досліджень сумісного бродіння гнойових відходів з конденсатом було підготовлено п'ять модельних сумішей із вмістом конденсату від 0% до 8%: КС-0; МС-2; МС-4; МС-6; МС-8 відповідно.

Характеристики коров'ячого гною та інокуляту наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Вміст СР та COP у гної та інокуляті

Компоненти субстратів	СР, %	Зольність СР, %	COP, %
Коров'ячий гній	20,12±0,18	15,67±0,06	16,97±0,16
Інокулят	3,92±0,01	25,45±0,2	2,92±0,02

Експериментальна установка. Було створено експериментальну біогазову установку, схема якої зображена на рис. 2.

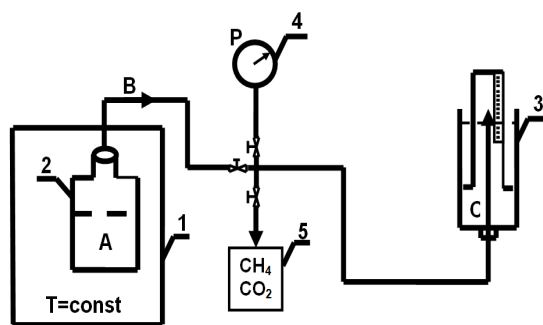


Рис. 2. Схема та фото експериментальної установки: 1 – термостат; 2 – реактори; 3 – евідіометри; 4 – датчики тиску; 5 – газоаналізатор; А – субстрат; В – біогаз; С – розчин кухонної солі.

Установка складається з термостата 1, в якому розміщені реактори 2, та евідіометрів 3, за допомогою яких проводилися вимірювання об'єму виробленого біогазу В. Для створення анаеробних умов у реакторі 2 газовий простір системи "реактор-евідіометр" продували азотом. Нерухома частина евідіометра 3 наповнена розчином кухонної солі С для запобігання абсорбції біогазу В, що поступає з реактора 1 до газгольдера евідіометра 3. Вимірювання об'єму біогазу В здійснювалося візуально за показами рухомої частини евідіометра 3.

Згідно статистичних даних для рідкого гною за мезофільного режиму бродіння зазвичай необхідно від 30 до 50 діб до припинення газоутворення [8, 9]. Згідно рекомендацій, наведених у роботі [10], тест для визначення біогазового потенціалу сировини вважається завершеним, якщо добове утворення біогазу не перевищує 1% від кумулятивного виходу біогазу за попередній період бродіння. Зазначимо, що дослід тривав 60 діб за температури $35 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Кожний реактор мав загальний об'єм $1,5 \text{ дм}^3$ з об'ємом субстрату $1,05 \text{ дм}^3$. Компоненти модельних субстратів та їхні складові частини були підбрані так, щоб співвідношення між СОР гною та СОР інокуляту становило 1:1 згідно з рекомендаціями, наведеними в роботі [10]. За таких умов виключається субстратне інгібування активності метаногенних популяцій.

Конденсат було отримано під час газифікації деревини клена за температури в зоні газифікації $700-750^\circ\text{C}$. Незважаючи на низьке значення рН

конденсату, що становило 4,2 після додавання конденсату до модельних субстратів, значення рН знизилось від 8,2 до 7,8-8,1. Таке незначне зниження рН пояснюється буферними властивостями гною.

Серед показників роботи експериментальної біогазової установки визначимо ті показники, що характеризують повноту процесу сумісного бродіння та процес газоутворення, а саме: ступінь деструкції органічної речовини та вихід біогазу.

Ступінь деструкції органічної речовини компонентів контрольних та модельних субстратів у відсотках визначимо за наступною залежністю [8, 9]:

$$k_{\text{COP}} = \frac{m_{\text{COP},n} - m_{\text{COP},k}}{m_{\text{COP},n}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де $m_{\text{COP},n}$ – маса органічної речовини на початку процесу бродіння, г; $m_{\text{COP},k}$ – маса органічної речовини в кінці процесу бродіння, г.

Об'єм виробленого біогазу приведено стандартним методом до нормальних умов ($273,15 \text{ K}$; $101,325 \text{ кПа}$) для сухого газу за такою залежністю [10]:

$$V_{\text{БГ},n,y} = f_{T,P} f_w V_{\text{БГ}} = \frac{T_0}{T_{\text{БГ}}} \frac{P_{\text{БГ}}}{P_0} \left(1 - \frac{P_n}{P_{\text{БГ}}} \right), \quad (4)$$

де T_0 , К та P_0 , кПа – стандартна температура і тиск відповідно за нормальних умов; $T_{\text{БГ}}$, К та $P_{\text{БГ}}$, кПа – температура і тиск біогазу за умов навколишнього середовища відповідно; P_n , кПа – тиск насиченої водяної пари.

Результати та обговорення. Було визначено ступінь деструкції СОР у підготовлених сумішах на 60-й день бродіння. Ступінь деструкції СОР у сумішах КС-0, МС-2, МС-4, МС-6 та МС-8 становить $44\pm0,9\%$; $36,1\pm1\%$; $33,1\pm1,1\%$; $21,1\pm1,2\%$ та $19,3\pm1,2\%$ відповідно. При цьому було отримано $4,77\pm0,1$ дм³; $5,9\pm0,12$ дм³; $5,78\pm0,12$ дм³; $5,09\pm0,11$ дм³; $5,06\pm0,11$ дм³ біогазу у сумішах відповідно.

Проаналізувавши отримані результати, констатуємо, що зі збільшенням масової концентрації конденсату у волозі субстрату ступінь деструкції СОР зменшується, а вихід біогазу збільшується. Це свідчить про перероблення розчинних органічних речовин (РОР) конденсату. Зменшення виходу біогазу для модельних сумішей МС-6 та МС-8 у порівнянні з МС-2 та МС-4 пояснюється більшим ступенем інгібування процесу бродіння речовинами, що містяться в РОР конденсаті (можливо, токсичною дією фенольних сполук на життєдіяльність метаногенних популяцій).

Середнє значення об'ємної концентрації метану в біогазі становить $61,6\pm2,5\%$; $62,6\pm2,5\%$; $66\pm2,5\%$; $69,6\pm2,5\%$ та $63,7\pm2,5\%$ у сумішах КС-0, МС-2, МС-4, МС-6 та МС-8 відповідно. З урахуванням похибки вимірювання можна вважати концентрацію метану сталою.

Зазначимо, що питомий вихід біогазу з біологічно розкладної частини органічної речовини (СОР_{б.к}) для контрольної суміші КС-0 становить 653 ± 2 мл біогазу/г СОР_{б.к} або 402 ± 18 мл метану/г СОР_{б.к}, що узгоджується з літературними даними [11].

Як відомо, під час біологічної конверсії суміші двох різних продуктів живлення в один цільовий продукт може утворитись більше цільового продукту, ніж прогнозовано із суми кожного з них за рахунок синергетичного ефекту, або навпаки – менше цільового продукту за рахунок незворотних змін процесу конверсії [12].

Припустимо, що:

– питомий вихід біогазу з біологічно розкладної частини органічної речовини гнойових відходів в усіх сумішах співпадає, тобто $V_{БГ,n}(S_1) = \text{const}$;

– зазначені вище явища синергетичного ефекту та незворотних змін у процесі біологічної конверсії органіки не мають місця, тобто справедлива рівність:

$$V_{БГ}(S_1 + S_2) = V_{БГ}(S_1) + V_{БГ}(S_2), \quad (6)$$

де $V_{БГ}(S_1 + S_2)$, дм³ – біогаз, що утворюється з суміші СОР та РОР; $V_{БГ}(S_1)$, дм³ – біогаз, що утворюється з СОР; $V_{БГ}(S_2)$, дм³ – біогаз, що утворюється з РОР.

Тоді, згідно з прийнятими припущеннями, оцінимо вихід біогазу з розчиненої органіки в конденсаті. Спочатку з урахуванням ступеня деструкції СОР визначимо вихід біогазу з СОР гною за наступною залежністю:

$$V_{БГ}(S_1) = V_{БГ,n}(S_1) \cdot m_{СОР,n} \cdot k_{СОР}, \quad (7)$$

тобто для контрольної суміші КС-0 маємо:

$$V_{БГ}(S_{1,КС-0}) = 653 \frac{\text{мл}}{\text{г СОР}_{б.к}} \cdot 16,6 \text{ г СОР} \times \\ \times 0,44 \frac{\text{г СОР}_{б.к}}{\text{г СОР}} = 4,77 \text{ дм}^3.$$

Аналогічно було визначено об'єм біогазу, що утворився з гною, для інших модельних сумішей (див. табл. 2). Також у табл. 2 наведено об'єм біогазу, отриманого з РОР конденсату, який було обчислено за залежністю (6).

На рис. 3 показано вихід біогазу із СОР гною та РОР конденсату в контрольному та модельних субстратах.

На рис. 4 зображено залежності питомого виходу біогазу з 1 м³ віднесеного на 1 м³ об'єму субстрату за добу для різних значень масової концентрації конденсату у волозі субстрату.

Таблиця 2. Біогаз, отриманий із гною та конденсату

Суміші	Біогаз із СОР гною, дм ³	Біогаз із РОР конденсату, дм ³	Усього біогазу, дм ³
КС-0	4,77	–	4,77
МС-2	3,92	1,99	5,9
МС-4	3,59	2,18	5,78
МС-6	2,29	2,81	5,09
МС-8	2,09	2,97	5,06

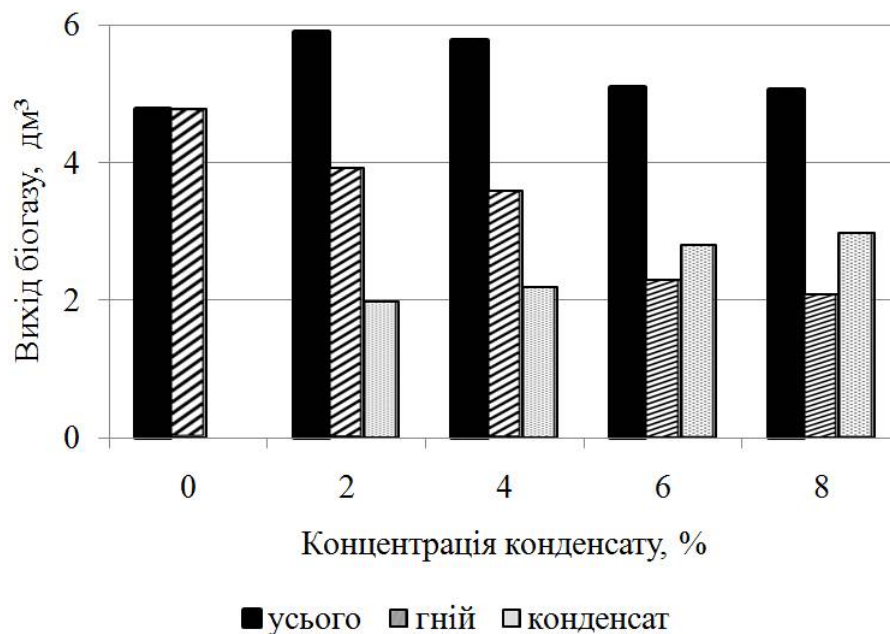


Рис. 3. Вихід біогазу.

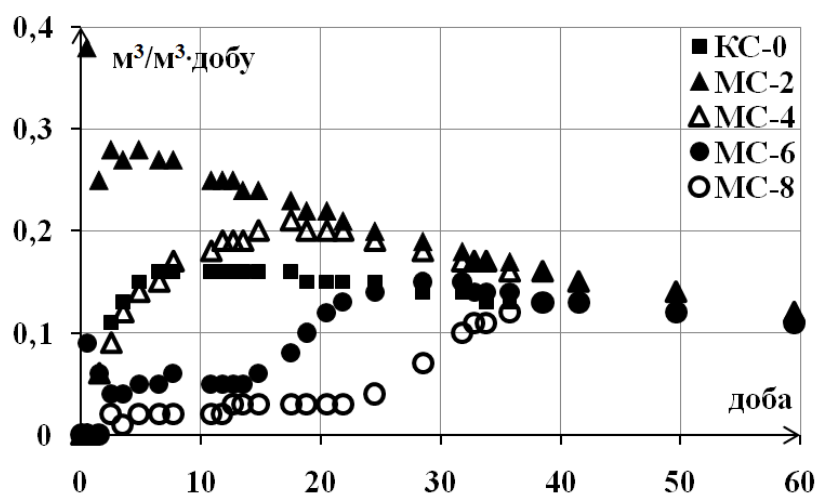


Рис. 4. Інтенсивність виходу біогазу.

Як бачимо, для модельних субстратів MC-2 та MC-4 на 20-й день процесу бродіння вихід біогазу становив $0,3 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{добу}$. На 40-й день бродіння для всіх субстратів вихід біогазу становив $0,15 \text{ м}^3 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{добу}$. Таке низьке значення виходу біогазу пов'язане із незначним вмістом СОР, що становив $15,8 \text{ г}$ на дм^3 . Згідно з літературними даними оптимальна вологість субстрату з ко-

ров'ячого гною становить від 90% до 92%. За таких умов вміст СОР буде досягати 40 г СОР на дм^3 . За таких параметрів субстрату можна отримувати біогазу від $0,5$ до $0,75 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{добу}$.

На рис. 5 зображено графіки залежності між кумулятивним виходом біогазу та тривалістю бродіння для різних значень масової концентрації конденсату у волозі субстрату.

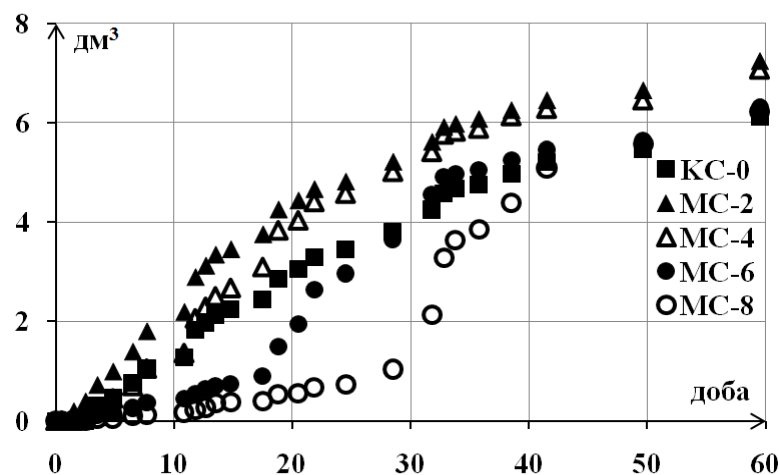


Рис. 5. Кумулятивний вихід біогазу.

Як бачимо, мікробні популяції толерантні до розчинених у конденсаті органічних речовин, якщо масова концентрація конденсату у волозі субстрату знаходиться в межах до 4%. Починаючи з 6% вмісту конденсату у волозі субстрату, спостерігається значне збільшення тривалості лаг-фази.

Висновки. 1. Вперше шляхом фізичного експерименту встановлено можливість утилізації конденсату термічної газифікації біомаси в анаеробному реакторі за мезофільного температурного режиму в кількості до 8% від маси субстрату за час переробки від 30 до 50 діб.

2. Експериментально встановлено, що зі збільшенням концентрації конденсату в субстраті зменшується ступінь деструкції СОР, а вихід біогазу збільшується. Збільшення виходу біогазу відбувається за рахунок перероблення РОР конденсату.

3. Об'ємний вміст метану в біогазі практично не залежить від концентрації конденсату в субстраті (до 8%), є сталим і становить приблизно 63%.

1. Лямин В.А. Газификация древесины. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 262 с.

2. Деягин, Н.Н. Водосмоляное хозяйство газогенераторных станций. – М.: ГНТИ, 1959. – 86 с.

3. Ключ В.П., Четверик Г.О. Спосіб виробництва суміші генераторного газу і біогазу газогенераторною та біогазовою установками: патент на корисну модель № 111933. – К.: ДП "Український інститут інтелектуальної власності", 2016.

4. Добрива тверді та вапнувальні матеріали. Визначення вмісту води гравіметричним методом. Висушування за температури 105±2°C: ДСТУ EN 12048:2005. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 13 с.

5. Удобрения органические. Метод определения золы: ГОСТ 26714-85. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. – 8 с.

6. Дубровскис В.С., Вьестур У.Э. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. – Рига: Знание, 1988. – 204 с.

7. Марасін О.В. Розробка та дослідження паликових пристроїв для спалювання біогазу в промислових котлах: автореф. дис. канд. техн. наук, спец. 05.14.06. – К.: ДДП "Експо друк", 2015. – 24 с.

8. Эдер Б., Шульц Х. Биогазовые установки. Практическое пособие. – К.: Зорг Украина, 2011. – 268 с.

9. Баадер В., Бренндерфер Е., Доне М. Биогаз. Теория и практика. – М.: Колос, 1982. – 148 с.

10. Офіційний сайт компанії "Bioprocess Control" [Електронний ресурс].

11. Офіційний сайт компанії "Зорг Биогаз АГ" [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.zorg.ua>

12. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. Практический курс – М.: Фаир-Пресс, 1999. – 720 с.

REFERENCES

1. Lyamin V.A. Gasification of wood. – М.: Lesnaya promyshlennost, 1967. – 262 p. (RUS)

2. Delyahyn. N.N. Water and tar farm of syngas plants. – М.: HNTY, 1959. – 86 p. (RUS)

3. Klius V.P., Chetveryk H.O. A method for producing a mixture of syngas and biogas with syngas and biogas plants: patent No. 111933. – К.: DP "Ukrayinskyy instytut intelektual'noyi vlasnosti", 2016. (UKR)

4. Solid fertilizers and limestone materials. Determination of moisture content by gravimetric method. Drying at temperature 105±2°C: DSTU EN 12048:2005. – К.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006. – 13 p. (UKR)

5. Organic fertilizers. Method for determining ash: HOST 26714-85. – М.: Hosudarstvennyy komitet SSSR po standartam, 1987. – 8 p. (RUS)

6. Dubrovskys V.S., Vvestur U.É. Methane digestion of agricultural waste. – Ryha: Znanye, 1988. – 204 p. (RUS)

7. Marasin O.V. Development and research of burner devices for combustion of biogas in industrial boilers: avtoref. dys. kand. tekhn. nauk, spets.05.14.06. – K.: DDP "Ekspo druk", 2015. – 24 p. (UKR)
8. Éder B., Shults Kh. Biogas plants. Practical handbook. – K.: Zorh Ukrayna, 2011. – 268 p. (RUS)
9. Baader V., Brennderfer E., Done M. Biogas theory and practice. – M.: Kolos, 1982. – 148 p. (RUS)
10. Official site of the company "Bioprocess Control" [Electronic resource]. (ENG)
11. Official site of the company "Zorh Byohaz AH" [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.zorg.ua>. (UKR)
12. Varfolomeev S.D., Hurevych. K.H. Biokinetics. Practical course. – M.: Fayr-Press, 1999. – 720 p. (RUS)

В.П.Клюс, канд.техн.наук, **Г.А.Четверик** (Институт возобновляемой энергетики НАН Украины, Киев)

Совместное анаэробное брожение навозных отходов и конденсата газогенераторной установки

Приведены результаты экспериментальных исследований совместного брожения навозных отходов и жидких отходов термической газификации биомассы. Определены степень деструкции органического вещества, выход и состав биогаза из смесей навозных отходов и конденсата газогенераторной установки в зависимости от концентрации конденсата. Оценен удельный выход биогаза из органики, полученной в конденсате. Библ. 12, табл. 2, рис. 5.

Ключевые слова: биогаз, биомасса, отходы, анаэробное брожение, субстрат, газификация, конденсат.

Klius V., Chetveryk H. (Institute of Renewable Energy, NAS of Ukraine, Kyiv)

Anaerobic digestion of mixture of manure with condensate from syngas plant

There have been presented the results of experimental studies on digestion of mixture of manure with condensate. The bio-

logical conversion of organic matter, yield of biogas and composition of biogas from mixture of manure with condensate depends on the concentration of condensate has been determined. Specific yield of biogas from organic matter has been estimated. Ref. 12, tabl. 2, fig. 5.

Keywords: biogas, biomass, waste, anaerobic digestion, substrate, gasification, condensate.

SYNOPSIS

Recently, gasification of solid fuels, in particular biomass, is beginning to revive in Ukraine. Condensate from syngas plants needs to be cleaned before being released to the reservoirs and watercourses. Usually, condensate is first purified by physico-chemical, and then, if necessary, by biological methods. The problem of cleaning condensate from syngas plants is relevant and requires new technical solutions.

A new way to biological utilize condensate from syngas plant has been developed. According to this method, the syngas is bubbled through the layer of liquid substrate and cooled down, resulting in condensation of the tar, phenolic compounds, methyl alcohol, fatty acids, water vapor, etc., which are part of the syngas. Condensed organic matter serves as an additional nutrient medium for microbial populations.

The purpose of the work is to investigate the effect of condensation concentration in the substrate's moisture the process of gas formation and to find out what maximum amount of condensate can be processed together with manure in anaerobic conditions.

As a result of the research, a regularity was found, namely, with an increase in the concentration of condensate in the substrate, the degree of destruction of organic manure decreases, and the output of biogas increases. Thus, an increase in the output of biogas occurs due to the processing of organic matter, dissolved in condensate. Summing up the obtained results it can be concluded that it is possible to utilize the condensate in an anaerobic reactor in a mesophilic regime, and thus the concentration of condensation in the substrate's moisture should be up to 8%, and the processing time from 30 to 50 days.

Стаття надійшла до редакції 24.06.17

Остаточна версія 09.08.17