

УДК 628.35

ДВОСТАДІЙНЕ ЗБРОДЖУВАННЯ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ

Отримано 11 бер. 2022; рекомендовано до публікації 6 черв. 2022
Доступно онлайн 30 черв. 2022

Г. О. Четверик

Автор для кореспонденції: Г. О. Четверик
e-mail: biomassa@ukr.net

канд. техн. наук, старший науковий співробітник
Інституту відновлюваної енергетики НАН України,
кандидат технічних наук <https://orcid.org/0000-0001-9398-1968>

Кабінет Міністрів України схвалив Національну стратегію управління відходами до 2030 року. У зв'язку з цим актуальним є перероблення відходів, що біологічно розкладаються, зокрема й харчових відходів, з використанням керованих біотехнологічних процесів, під час яких відбувається перетворення органічних речовин у біогаз. Стаття присвячена визначенню метанового потенціалу харчових відходів при їхньому зброджуванні у дві стадії та уточненню математичної моделі динаміки виходу біогазу. Виконано тест із визначення метанового потенціалу харчових відходів за умови, що процес анаеробного метанового зброджування був розділений на дві стадії – гідролізу і метаногенезу. Наведено результати експериментів з метанової анаеробної переробки модельного зразка харчових відходів. Оцінено метановий потенціал харчових відходів. Уточнено математичну модель динаміки виходу біогазу з урахуванням отриманих експериментальних даних, що дало змогу визначити тривалість стадій гідролізу і метаногенезу, біогазовий потенціал органічного субстрату, інтенсивність виходу біогазу. Основною проблемою, що вирішувалась у цьому дослідженні, було забезпечення стабільності виходу біогазу за умови швидкого розпаду органічної речовини при зброджуванні харчових відходів. Проблему було вирішено шляхом розділення процесу зброджування на дві стадії. Пояснюється це тим, що у такий спосіб знизився ступінь інгібування процесу метаногенезу продуктами розпаду на стадії гідролізу. Практичне значення отриманих результатів полягає в їхньому використанні для проектування промислових біогазових станцій, комплексів або заводів, в яких зброджують харчові відходи. Тривалість стадій для зброджування харчових відходів дає змогу визначити співвідношення між об'ємом реакторів гідролізу та метаногенезу для промислових біогазових станцій. З'ясовано, що для безперервного режиму зброджування харчових відходів об'єм ємності для зберігання підготовленої добової дози завантаження і реактора гідролізу однакові. Показано, що харчові відходи є перспективним органічним субстратом для отримання біогазу. В Україні щорічно утворюється до 500 млн тонн відходів, значну частину яких складають харчові відходи (від 35 до 49 %) з вмістом органічної речовини від 20 до 25 %. Біогазовий потенціал харчових відходів становить понад 500 м³ біогазу з тонни органічної речовини. Бібл. 20, табл. 6, рис. 2.

Ключові слова: біогаз, органічні субстрати, харчові відходи, зброджування, метановий потенціал.

TWO STAGE DIGESTION OF FOOD WASTE

Received 11 Mar 2022; accepted 6 June 2022.
Available online 30 June 2022

H. Chetveryk

Author for correspondence: Henadiy Chetveryk
e-mail: biomassa@ukr.net

Institute of Renewable Energy of NAS of Ukraine, senior researcher, PhD <https://orcid.org/0000-0001-9398-1968>

The Cabinet of Ministers of Ukraine approved the National Waste Management Strategy until 2030. In this regard, the processing of biodegradable waste, including food waste, using controlled biotechnological processes, in which organic substances are transformed into biogas, is relevant. The article is devoted to determining the methane potential of food waste

during its digestion in two stages and specifying the mathematical model of the dynamics of biogas yield. A test was performed to determine the methane potential of food waste under the condition that the process of anaerobic methane digestion was divided into two stages - hydrolysis and methanogenesis. The methane potential of food waste was assessed. The mathematical model of the dynamics of biogas yield was refined, taking into account the obtained experimental data, which made it possible to determine the duration of the hydrolysis stage, the duration of the methanogenesis stage, the biogas potential of the organic substrate, and the intensity of biogas yield. The main problem solved in this study was to ensure the stability of biogas output under the condition of rapid decomposition of organic matter during the digestion of food waste. The problem was solved by dividing the digestion process into two stages. This is explained by the fact that in this way the degree of inhibition of the methanogenesis process by decomposition products at the stage of hydrolysis decreased. The practical significance of the obtained results lies in their use for the design of industrial biogas stations, complexes or plants in which food waste is digested. The duration of the stages for digestion of food waste makes it possible to determine the ratio between the volume of hydrolysis and methanogenesis reactors for industrial biogas plants. It was found that for the continuous mode of digestion of food waste, the volume of the container for storing the prepared daily loading dose and the hydrolysis reactor are the same. The yield of methane from a unit of the initial value of organic matter of food waste was estimated. It is shown that food waste is a promising organic substrate for obtaining biogas. In Ukraine, up to 500 million tons of waste is generated annually, a significant part of which is food waste from 35% to 49% with an organic matter content of 20% to 25%. The biogas potential of food waste is more than 500 m³ of biogas from a ton of organic matter. Bibl. 20, tabl. 6, fig. 2.

Keywords: biogas, organic substrates, food waste, digestion, methane potential.

Вступ. Щорічно в Україні, за даними Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, утворюється до 500 млн тонн відходів, значну частину яких складають харчові відходи (від 35 до 49 %) з вмістом органічної речовини від 20 до 25 [1–3]. Кабінет Міністрів України схвалив Національну стратегію управління відходами до 2030 року. У зв'язку з цим актуальним є перероблення відходів, що біологічно розкладаються, зокрема й харчових відходів.

Постановка завдання. Складність визначення метанового потенціалу харчових відходів полягає у тому, що вони мають низьке значення рН і містять велику кількість легко зброджуваних компонентів у своєму складі (до 85 % органічної речовини), зокрема вуглеводів, що призводить до стрімкого перебігу реакції гідролізу, в результаті якої виникає закиснення середовища [4, 5]. Для субстратів, які швидко розщеплюються або мають схильність до окислення, здебільшого використовують двостадійну технологію [6–7]. Для цієї технології послідовно поєднують два біогазових реактори. Кислототенк зазвичай необхідний для переробки легкозброджуваних компонентів субстрату, доброджувач призначений для переробки важкозброджуваних компонентів субстрату. Розділення процесу зброджування органічних субстратів на дві стадії замість однієї приводить до зниження інгібування метаногенезу.

Іншими способами уникнення інгібування стадії метаногенезу є попередня термічна або хімічна обробка харчових відходів і підтримання значення рН середовища.

Завдяки моделюванню процесу метанового зброджування можна прогнозувати значення концентрацій компонентів органічних субстратів, мікробних популяцій та цільових продуктів у реакторі біогазової станції в довільний момент часу, що дає змогу перевірити різні рішення для технічних заходів, спрямованих на оптимізацію процесу перетворення органічних речовин в біогаз.

Модель, розроблена Ж. Батстоуном, описує процес метанового зброджування в проточному реакторі постійного об'єму найбільш повно та вичерпно. Початковий склад

субстрату визначається вмістом білків, жирів, вуглеводів, інертної розчиненої та нерозчиненої складових. Ця модель містить 32 змінних величини концентрацій, що описують 19 біохімічних процесів. Застосування такої моделі передбачає значну кількість дослідів, для того щоб визначити коефіцієнти кінетичних параметрів [8–9]. З енергетичної точки зору можна отримати динаміку виходу біогазу без опису зростання мікробних популяцій, використавши модель Гомпертца [10–12].

Показниками, які характеризують процес перетворення органічних речовин досліджуваного субстрату в біогаз, є ступінь деструкції органічної речовини і метановий потенціал субстрату. Показниками, що характеризують динаміку виходу біогазу, є інтенсивність виходу біогазу, тривалість лаг-фази, біогазовий потенціал.

Метою роботи є визначення метанового потенціалу харчових відходів при їхньому зброджуванні у дві стадії та уточнення математичної моделі динаміки виходу біогазу. Для досягнення поставленої мети сформульовано такі завдання: 1. Визначити вміст сухої речовини (СР) в органічних субстратах і вміст золи в СР на початку й наприкінці експерименту, що дасть змогу обчислити ступінь деструкції органічної речовини і виконати вимірювання об'єму виробленого біогазу, що дасть змогу оцінити значення метанового потенціалу харчових відходів; 2. Уточнити математичну модель динаміки виходу біогазу з урахуванням експериментальних даних.

Виклад основного матеріалу. Експериментальні дослідження проведено за такою послідовною схемою: було взято коров'ячий гній, який містив власну клітинну біомасу, і проведено експеримент із його зброджування, в результаті чого було отримано інокулят; наступним кроком було зброджено модельний зразок харчових відходів у дві стадії. У першому реакторі зброджено коров'ячий гній з додаванням одержаного інокуляту, при цьому процес було зупинено при затуханні фази експоненціального зростання виходу біогазу. В другому реакторі було проведено гідроліз харчових відходів з додаванням до них

одержаного інокуляту (дослід у другому реакторі було розпочато пізніше за часом, ніж у першому реакторі, оскільки зазвичай гідроліз триває 1-2 доби, а зброджування коров'ячого гною 20–30 діб); вміст другого реактора було поміщено до першого реактора для доброджування харчових відходів.

Загалом було підготовлено шість субстратів (три однакових за складом субстрати містили харчові відходи та інокулят, вони були поміщені в реактори ХВ-1г, ХВ-2г, ХВ-3г відповідно, три однакових за складом субстрати містили коров'ячий гній, інокулят та дистильовану воду, вони були поміщені в реактори ХВ-1м, ХВ-2м, ХВ-3м відповідно).

Харчові відходи зазвичай містять: відходи картоплі, лушпиння; відходи овочів та фруктів; кістки; м'ясні і рибні відходи; відходи хлібобулочних виробів; яєчну шкаралупу; відходи молочної продукції тощо. В табл. 1 наведено склад модельного зразку харчових відходів.

Таблиця 1. Компонентний склад модельного зразка харчових відходів

Table 1. Component composition of a model sample of food waste

Модельний зразок харчових відходів за своїм складом наближено відповідає харчовим відходам в Україні. Харчові відходи подрібнювали і доводили до гомогенного

Найменування компонентів у складі модельного зразка	Частка за вагою, %
Картопля та лушпиння	40
Овочеві відходи	12
Фруктові відходи	12
Хлібобулочні відходи	10
Молочні відходи	10
М'ясні відходи	5
Рибні відходи	5
Кістки	5
Яєчна шкаралупа	1

стану протягом 5–10 хв побутовим блендером.

Вміст СР в органічних субстратах, а саме: модельному зразку харчових відходів, інокуляті – та вміст золи в СР визначали гравіметричним методом згідно з ДСТУ EN 12048:2005 [13] і ГОСТ 26714-85 [14] відповідно.

Вміст СР в органічному субстраті визначали за методикою, наближеною до вимог ДСТУ EN 12048:2005. Використовували шафу сушильну «ШСУ-М», в яку було вмонтовано терморегулятор з можливістю підтримувати температуру повітря в шафі до 130 °С, дискретність вимірювань температури 0,1 °С; ваги електронні цифрові «JY-200», діапазон вимірювань ваги до 200 г, точність вимірювань ваги 0,01 г.

Вміст золи у сухому залишку вимірювали за методикою, наближеною до вимог ГОСТ 26714-86. Використовували

піч муфельну «ГМ-8», діапазон температур повітря у печі від 100 до 900 °С, дискретність вимірювань температури 1 °С; ваги електронні цифрові «JY-200».

Температуру повітря в термостаті підтримували терморегулятором «ТК-3», діапазон температури повітря від -55 до +125 °С, дискретність вимірювань і крок регулювання температури становить 0,1 °С. Підтримувану температуру повітря на терморегуляторі задали 36,1 °С, гістерезис температури повітря 0,2 °С. Поточне значення температури повітря в термостаті вимірювали виносним цифровим датчиком «DS18B20».

Об'єм виробленого біогазу вимірювали візуально за показами рухомої частини газгольдера і приводили до нормальних умов для сухого газу [15].

$$V_{\text{БГ,н.у}} = \frac{T_0}{T_{\text{л}}} \frac{P}{P_0} \left(1 - \frac{P_{\text{н}}}{P_{\text{л}}} \right) V_{\text{БГ}} \quad (1)$$

де: T_0 , К та P_0 , кПа – температура та атмосферний тиск за нормальних умов відповідно; $T_{\text{л}}$, К та $P_{\text{л}}$, кПа – температура та атмосферний тиск в приміщенні лабораторії, при яких виконували вимірювання; $V_{\text{БГ}}$ – об'єм виробленого біогазу в умовах навколишнього середовища, см³; $P_{\text{н}}$ – тиск насиченої водяної пари, кПа.

Кумулятивний вихід біогазу $Y_{\text{БГ}}$ на момент часу $\tau_{\text{н}}$ обчислювали за такою залежністю

$$Y_{\text{БГ}}(\tau_{\text{н}}) = \sum_{i=1}^{i=\text{н}} V_{\text{БГ,н.у}}(\tau_i) \quad (2)$$

де $V_{\text{БГ,н.у}}(\tau_i)$, дм³ – об'єм виробленого біогазу за нормальних умов за проміжок часу τ_i .

Початкове значення СОР у субстраті обчислювали за залежністю [13]

$$\text{COP}_{\text{св}} = m_{\text{с}} \cdot f_{\text{ср}} \cdot (1 - f_{\text{а}}) \quad (3)$$

де: $m_{\text{с}}$ – вага свіжого субстрату, г; $f_{\text{ср}}$ – вміст сухої речовини в органічному субстраті; $f_{\text{а}}$ – вміст золи у сухому залишку.

Ступінь деструкції СОР субстрату $k_{\text{д,СОР}}$ обчислювали за залежністю [16]

$$k_{\text{д,СОР}} = \frac{f_{\text{COP,св}} - f_{\text{COP,п}}}{f_{\text{COP,св}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

де: $f_{\text{COP,св}}$ – вміст СОР в органічному субстраті на початку експерименту; $f_{\text{COP,п}}$ – вміст СОР в органічному субстраті в кінці експерименту, г.

Вміст СОР в субстраті f_{COP} обчислювали за залежністю [13]

$$f_{\text{COP}} = \frac{m_{\text{CP}} - m_{\text{A}}}{m_{\text{S}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

де: m_{CP} – вага сухої речовини, г; m_{A} – вага золи у сухому залишку, г.

Усереднене значення кумулятивного виходу біогазу обчислювали як середнє арифметичне за трьома повторами [15]

$$XB_{\text{yc}} = \frac{\sum_{i=1}^3 XB_i}{3} \quad (6)$$

де: XB_{yc} – усереднене значення кумулятивного виходу біогазу, $\text{cm}^3 \text{ БГ/г СОР}_{\text{CB}}$; XB_i – i -те значення кумулятивного виходу біогазу, $\text{cm}^3 \text{ БГ/г СОР}_{\text{CB}}$.

Відхилення i -го кумулятивного виходу біогазу від усередненого значення кумулятивного виходу біогазу σ_i на час завершення експерименту обчислювали як [15]

$$\sigma_i = \frac{XB_i - XB_{\text{yc}}}{XB_{\text{yc}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Відхилення добового виходу біогазу по відношенню до кумулятивного виходу біогазу δ_{τ} на τ добу експерименту обчислювали як [15]

$$\delta_{\tau} = \frac{XB_{\text{yc},\tau} - XB_{\text{yc},\tau-1}}{XB_{\text{yc},\tau}} \cdot 100\% \quad (8)$$

де $XB_{\text{yc},\tau}$ – усереднене значення кумулятивного виходу біогазу на τ добу експерименту, г.

С. Боразані експериментально показав, що динаміка кумулятивного виходу біогазу для процесу гідролізу під час анаеробного зброджування харчових відходів узгоджується з лінійною залежністю [17]. Динаміку кумулятивного виходу біогазу на стадії гідролізу описували лінійною залежністю

$$Y_{\text{БГ},\tau}(\tau) = A \cdot \tau + B \quad (9)$$

де коефіцієнти рівняння (9) – це константи, які визначають шляхом апроксимації кривої (9) до отриманих експериментальних даних.

М. Яхай і К. Херманн показали, що процес зброджування харчових відходів найкраще описувати залежністю Гомпертца [12]. Динаміку кумулятивного виходу біогазу на стадії метаногенезу описували залежністю Гомпертца

$$Y_{\text{БГ},\tau}(\tau) = P \cdot \exp\left(-\exp\left(\frac{I_{\text{max}} e(L - \tau)}{P} + 1\right)\right) \quad (10)$$

де: P – біогазовий потенціал органічного субстрату, $\text{cm}^3 \text{ БГ/г СОР}_{\text{CB},\text{XB}}$; I_{max} – інтенсивність виходу біогазу, $\text{cm}^3 \text{ БГ/г СОР}_{\text{CB},\text{XB}} \cdot \text{добу}$; L – тривалість лаг-фази, доба.

Динаміку кумулятивного виходу біогазу під час метанового зброджування харчових відходів описували як суперпозицію двох функціональних залежностей (9) і (10)

$$Y_{\text{БГ}}(\tau) = Y_{\text{БГ},\tau}(\tau) + Y_{\text{БГ},\text{м}}(\tau) \quad (11)$$

Для виконання тесту з визначення біогазового або метанового потенціалу органічних субстратів було створено лабораторну установку, схему якої зображено на рис. 1.

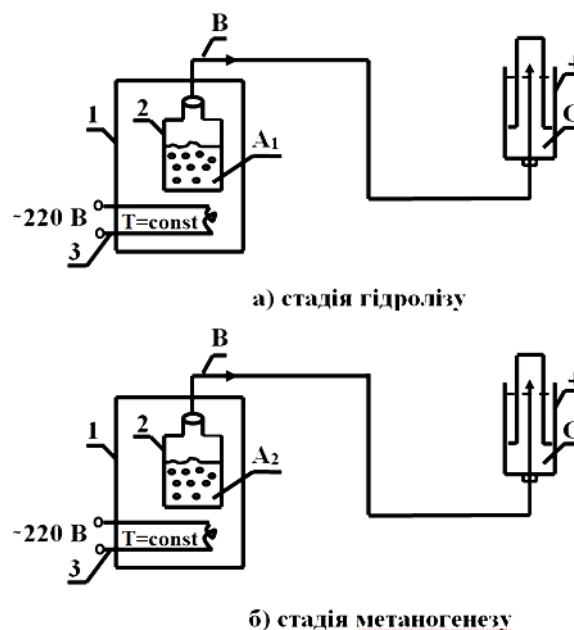


Рис. 1. Схема лабораторної установки:

1 – термостат; 2 – реактори; 3 – терморегулятор з нагрівачем; 4 – газгольдер; A₁ – субстрат на основі харчових відходів; A₂ – субстрат на основі коров'ячого гною; B – біогаз; C – розчин NaCl.

Figure 1. Scheme of the laboratory installation:

1 – thermostat; 2 – reactors; 3 – thermostat with heater; 4 – gasholders; A₁ – substrate based on food waste; A₂ – substrate based on cow manure; B – biogas; C – NaCl solution.

Постійна температура повітря всередині теплоізолюваних термостатів (1) підтримується терморегулятором з нагрівачем (3). Газгольдер (4) герметично з'єднаний з реакторами (2) гнучкими трубками. Нерухома частина газгольдерів виставлена горизонтально та заповнена 5%-м розчином NaCl для запобігання розчинення вуглекислого газу у воді. На рухомій частині газгольдерів нанесені відмітки для визначення об'єму виробленого біогазу.

Експеримент був виконаний у мезофільному режимі. Підтримувану температуру повітря на терморегуляторі задали 36,1 °C, а гістерезис температури повітря 0,2 °C. При цьому температура повітря в термостаті, де були розміщені реактори з органічними субстратами, коливалась від 35,4 до 36,6 °C.

Визначені такі характеристики харчових відходів: вміст СР в субстраті становив 20,2 %, вміст золи в СР – 5,9 %. Визначено такі характеристики інокуляту: вміст СР в субстраті становив 5,5 %, вміст золи в СР – 16,4 %. В табл. 2 наведено склад зразків органічного субстрату на основі харчових відходів.

Таблиця 2. Зразки органічного субстрату на основі харчових відходів

Table 2. Samples of organic substrate based on food waste

Найменування компонентів у складі органічного субстрату	Вага, г	Вміст СР, %	СР, г	Вміст золи в СР, %	СОР, г
Харчові відходи	100	20,2	20,2	5,9	19,0
Інокулят	200	5,5	22	16,4	18,4
Усього	300	4,2	42,2	11,4	37,4

М. Кім показав, що співвідношення між органічною речовиною досліджуваного субстрату і інокулятом впливає на тривалість лаг-фази метаногенезу і на константу гідролізу [18]. Тому співвідношення між харчовими відходами та інокулятом в органічних субстратах підбирали з таким розрахунком, щоб співвідношення між $COR_{CB, XB}$ і COR_{IH} становило 1:1 згідно з рекомендаціями, наведеними в роботі [15]. Початкове значення СОР харчових відходів й інокуляту $COR_{CB, XB}$ і COR_{IH} обчислили за залежністю (3). Значення $COR_{CB, XB}$ для органічних субстратів становить 19,0 г. Значення COR_{IH} становить 18,4 г. Вміст СР в органічних субстратах ХВ-1г, ХВ-2г, ХВ-3г становить 4,2 %.

Визначені такі характеристики коров'ячого гною: вміст СР в коров'ячому гної становив 17,6 %, вміст золи в СР – 17,1 %. Субстрати розводили дистильованою водою, для того щоб зменшити вміст СР до 4 %. Початкове значення СОР коров'ячого гною COR_{KG} становить 14,6 г. В табл. 3 наведено склад зразків органічного субстрату на основі коров'ячого гною.

Таблиця 3. Зразки органічного субстрату на основі коров'ячого гною

Table 3. Samples of organic substrate based on cow manure

Найменування компонентів у складі органічного	Вага, г	Вміст СР, %	СР, г	Вміст золи в СР, %	СОР, г
Коров'ячий	100	17,6	17,6	17,1	14,6
Інокулят	400	5,5	22	16,4	18,4
Дистильована вода	500	0	0	0	0
Усього	1000	4,0	39,6		33,0

Гідроліз харчових відходів. Результати і аналіз. Гідроліз харчових відходів тривав дві доби, після чого вміст кислотенка було поміщено в доброджувач, в якому поперед-

ньо зброджували коров'ячий гній. Об'єм виробленого біогазу вимірювали кожні вісім годин та приводили до нормальних умов для сухого газу за залежністю (1), кумулятивний вихід біогазу обчислювали за залежністю (2).

Значення кумулятивного виходу біогазу визначили в перерахунку на одиницю початкового значення сухої органічної речовини харчових відходів $COR_{CB, XB}$.

В табл. 4 наведено питомий кумулятивний вихід біогазу в перерахунку на $COR_{CB, XB}$ залежно від тривалості зброджування т.

Таблиця 4. Питомий кумулятивний вихід біогазу, перша стадія зброджування

Table 4. Specific cumulative yield of biogas, the first stage of digestion

τ, год	Вихід біогазу, см ³ БГ/г $COR_{CB, XB}$			
	ХВ-1г	ХВ-2г	ХВ-3г	Усереднене значення
8	3,2	7,2	1,9	4,1
16	8,2	17,5	4,3	10,0
24	11,4	26,5	6,8	14,9
32	11,7	29,6	11,2	17,5
40	11,8	31,4	13,2	18,8
48	11,9	31,8	13,7	19,1

Константи отриманого рівняння регресії до вибірових даних визначено методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми, реалізованої в MathCad. В табл. 5 наведено значення визначених констант рівняння (9) і коефіцієнта детермінації апроксимації (R^2).

Таблиця 5. Константи рівняння (6) і коефіцієнт детермінації апроксимації

Table 5. Constants of equation (6) and coefficient of determination of approximation

τ,	A	B	R^2	Усереднене значення
8	0,5125	0	1,00	4,1
16	0,625	-0,3	0,99	10
24	0,6325	-0,34	1,00	14,9
32	0,5725	0,14	0,99	17,5
40	0,4968	0,9476	0,96	18,8
48	0,4205	1,9643	0,92	19,1

Очевидно, що починаючи з 32 год лінійну залежність виходу біогазу було порушено. Отже, приймемо, що гідроліз органічної речовини харчових відходів тривав 24 год. Тоді рівняння для визначення кумулятивного виходу біогазу з часом на першій стадії зброджування таке

$$Y_{BG}(\tau) = 0,6325 \cdot \tau - 0,34, \text{ де } \tau < 1 \text{ доба}, \quad (12)$$

Визначення біогазового потенціалу харчових відходів.

Результати і аналіз. Вміст реакторів ХВ-1г, ХВ-2г і ХВ-3г змішали з вмістом реакторів ХВ-1м, ХВ-2м і ХВ-3м відповідно.

В табл. 6 наведено питомий кумулятивний вихід біогазу в перерахунку на $COP_{cb,xb}$ залежно від тривалості зброджування τ , відхилення добового виходу біогазу по відношенню до кумулятивного виходу біогазу δ , відхилення і-го кумулятивного виходу біогазу від усередненого значення кумулятивного виходу біогазу σ_i на час завершення експерименту.

Таблиця 6. Питомий кумулятивний вихід біогазу, друга стадія зброджування

Table 6. Specific cumulative yield of biogas, the second stage of digestion

τ , доба	Вихід біогазу, $\text{cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb}$				δ , %
	ХВ-1м	ХВ-2м	ХВ-3м	Усереднене значення	
1	4,2	0,5	5,3	3,3	
2	14,5	6,9	26,4	15,9	79,2
3	71,2	58,5	85,3	71,7	77,8
4	125,7	107,8	152,9	128,8	44,3
5	180,6	158	194,1	177,6	27,5
6	239,3	217,2	250,7	235,7	24,6
7	312,5	290,4	322	308,3	23,5
8	352,9	330,5	355,7	346,4	11
9	389	375,4	397,1	387,2	10,5
10	443,6	420,1	454,8	439,5	11,9
11	485,3	463,6	497,9	482,3	8,9
12	509,2	484,5	520,6	504,8	4,5
13	518,4	500,9	530,6	516,6	2,3
14	521,4	507,1	533,6	520,7	0,8
15	521,5	507,1	533,8	520,8	0
16	521,5	507,1	533,9	520,8	0
σ_i , %	0,1	2,6	2,5		

Експеримент вважається завершеним, якщо починаючи з експоненційного зростання об'єму виробленого біогазу виконується така умова: три дні поспіль добовий вихід біогазу не перевищує 1 % сумарно отриманого біогазу за попередній період спостережень [15]. Експеримент було завершено на 16-ту добу, оскільки δ не перевищував 1 % за 14–16-ту добу спостережень.

Отримані дані вважаються достовірними, якщо відхилення виходу біогазу від усередненого значення виходу біогазу не перевищує 1 % за 14–16-ту добу згідно з рекомендаціями до виконання тесту з визначення біогазового або метанового потенціалу органічних субстратів [15]. Максимальне відхилення σ становить 2,6 %, тому отримані дані вважаються достовірними.

Усереднений вихід біогазу з одиниці початкового значення сухої органічної речовини становить $520,8 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb}$. Виконані вимірювання об'єму виробленого біогазу дали змогу оцінити значення об'єму виробленого метану. Об'ємна концентрація метану в біогазі, отриманого з різних видів харчових відходів, становить від 53 до 65 % [4, 5]. Будемо вважати, що склад біогазу, отриманого з харчових відходів, такий: об'ємна концентрація метану в біогазі становить 59 %, вуглекислого газу – 39 %, інших газів – 2 %. Тоді вихід метану з одиниці початкового значення $COP_{cb,xb}$ становить $307,3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{г } COP_{cb,xb}$.

Ступінь деструкції $COP_{cb,xb}$ при переробці органічної речовини харчових відходів визначали за залежністю (4). Усереднене значення ступеня деструкції $COP_{cb,xb}$ становить 53,5 %.

Константи рівняння регресії (10) до вибірових (експериментальних) даних, визначені методом найменших квадратів за допомогою комп'ютерної програми, реалізованої в MathCad, такі: біогазовий потенціал становить $561 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb}$; максимальна інтенсивність виходу біогазу – $64,2 \text{ cm}^3/\text{г } COP_{cb,xb}$ доби; тривалість лаг-фази – 2,1 доби. При цьому коефіцієнт детермінації апроксимації становить 0,99.

Підставивши отримані значення біогазового потенціалу, максимальної інтенсивності виходу біогазу і тривалості лаг-фази в залежність (10), отримали таке рівняння виходу біогазу для другої стадії зброджування

$$Y_{\text{БГ}}(\tau) = 561 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb} \times \exp \left(-\exp \left(\frac{64,2 \text{ cm}^3/\text{г } COP_{cb,xb} \cdot \text{добу} \cdot 2,7 \cdot (2,1 \text{ доба} - \tau)}{561 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb}} + 1 \right) \right), \text{ де } \tau > 1 \text{ доба} \quad (13)$$

Тоді кумулятивний вихід біогазу для метанового зброджування харчових відходів обчислюємо за такою залежністю

$$Y_{\text{БГ}}(\tau) = \begin{cases} 1, \tau < 1 \\ 0, \tau > 1 \end{cases} \cdot [0,6325 \cdot \tau - 0,34] + \begin{cases} 0, \tau < 1 \\ 1, \tau > 1 \end{cases} \cdot 561 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb} \times \exp \left(-\exp \left(\frac{64,2 \text{ cm}^3/\text{г } COP_{cb,xb} \cdot \text{добу} \cdot 2,7 \cdot (2,1 \text{ доба} - \tau)}{561 \text{ cm}^3 \text{ БГ/г } COP_{cb,xb}} + 1 \right) \right) \quad (14)$$

На рис. 2 зображено графік кумулятивного виходу біогазу, обчисленого за залежністю (14).

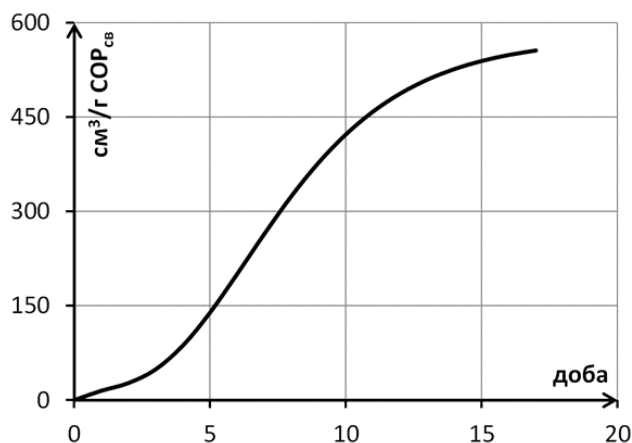


Рис. 2. Динаміка зміни кумулятивного виходу біогазу при зброджуванні харчових відходів

Figure 2. Dynamics of cumulative yield of biogas during digestion of food waste

Експоненційна фаза зростання об'єму виробленого біогазу почалась приблизно з 3-ї доби і тривала до 12-ї доби, після чого відбулося різке затухання процесу зброджування. Друга стадія зброджування харчових відходів тривала приблизно 17 діб. Тривалість стадій для зброджування харчових відходів дає змогу визначити співвідношення між об'ємом реакторів гідролізу та метаногенезу для промислових біогазових станцій. При цьому реактор гідролізу і ємність для добової дози завантаження мають однаковий об'єм.

Основною проблемою зброджування харчових відходів було забезпечення стабільності виходу біогазу за умови швидкого розпаду органічної речовини. Для цього необхідно зменшити інгібування виходу метану продуктами розпаду стадії гідролізу.

На основі аналізу показників, що характеризують процес перетворення органічних речовин харчових відходів у біогаз, і показників, що характеризують динаміку виходу біогазу, в дослідженнях таких науковців, як С. Хоббс, К. Холігер, М. Яхай, С. Боразані, Е. Портман, можна стверджувати, що за умови стабільного виходу біогазу деструкція органічної речовини різних за своїм складом видів харчових відходів становить від 40 до 75 %, вихід метану – від 240 до 450 см³/г СОР; зброджування в періодичному режимі триває від 10 до 20 діб. Отримані в цій роботі результати узгоджуються з раніше опублікованими відомими результатами. Очевидно, що за рахунок розділення процесу зброджування на дві стадії було досягнуто стабільного виходу біогазу.

Також було визначено залишковий біогазовий потенціал органічних субстратів у реакторах ХВ-1м, ХВ-2м і ХВ-3м. Усереднений вихід біогазу з одиниці початкового значення СОР становить 62,0 см³ БГ/г СОР_{кг}. Виконані вимірювання кумулятивного виходу біогазу дали змогу оцінити значення кумулятивного виходу метану. Будемо вважати, що склад біогазу, отриманого з коров'ячого гною, такий: об'ємна концентрація метану в біогазі становить 55 % [19], об'ємна концентрація вуглекислого газу в біогазі – 43 %, об'ємна концентрація інших газів у біогазі – 2 %. Тоді вихід метану з одиниці початкового значення сухої

органічної речовини коров'ячого гною становить 34,1 см³ СН₄/г СОР_{кг} станцій, комплексів або заводів.

На етапі проектування біогазових комплексів, заводів або станцій важливим завданням є визначення метанового потенціалу органічних субстратів, які можуть бути першочергово використані для отримання біогазу в біоенергетичних установках. Особливо це стосується субстратів, які вирізняються непостійністю протягом року та залежні від географічного розташування місцевості. Тому на біогазових об'єктах зазвичай створюють лабораторії, де перевіряють характеристики вихідного субстрату і виконують тести з визначення його метанового потенціалу.

Модельний зразок харчових відходів за своїм складом наближено відповідає харчовим відходам в Україні. Методика визначення показників, які характеризують процес перетворення органічних речовин харчових відходів у біогаз, і уточнена математична модель динаміки виходу біогазу можуть бути застосовані в разі дослідження харчових відходів, що їх планують використати для отримання біогазу.

Отримані результати зброджування модельного зразка харчових відходів були виконані в лабораторних умовах, вони є підґрунтям для проектування промислових біогазових станцій, комплексів або заводів. К. Холігер виконав аналіз отриманих результатів роботи промислових біогазових станцій з реакторами типу CSTR і дійшов висновку, що вихід метану на цих установках становить 80–90 % метанового потенціалу органічних субстратів, використовуваних для одержання біогазу [6].

В Україні працює понад 60 біогазових станцій, комплексів або заводів, в яких для виробництва біогазу використовують буряковий жом, курячий послід, коров'ячий і свинячий гній, силос кукурудзи і сорго тощо, також біогаз отримують в результаті анаеробного очищення промислових, господарсько-побутових стічних вод, збирають на полігонах ТПВ. Згідно з директивою ЄС 2018/2001 використовувати жом і силос як сировину для біогазу не рекомендовано [20]. В країнах ЄС фінансують виробництво біопалива, яке сприяє зменшенню викидів парникових газів і виробляється з нехарчових рослин і біомаси.

Зазвичай гній змішують з рослинною біомасою для підвищення виходу біогазу. З огляду на наведені вище обмеження, виникає необхідність пошуку нових видів ко-субстратів, одним з яких можуть бути харчові відходи, що, як було показано в цій роботі, не поступаються за метановим потенціалом рослинній біомасі. Серед перспектив подальших досліджень з урахуванням сучасних тенденцій розвитку біоенергетики виділимо дослідження сумісного зброджування традиційних органічних субстратів з харчовими відходами.

ВИСНОВКИ

1. Визначено ступінь деструкції органічної речовини харчових відходів, який становить 53,5 %, оцінено метановий потенціал харчових відходів, який становить 307,3 см³ СН₄/г СОР_{св,ХВ}. Показники, що характеризують процес перетворення органічних речовин харчових відходів у біогаз, було визначено в лабораторних умовах у мезофільно-

му режимі, при цьому процес анаеробного метанового зброджування був розділений на дві стадії, а інокулят, отримано зброджуванням коров'ячого гною. Отримані у цій роботі результати узгоджуються з раніше опублікованими відомими результатами.

2. Уточнено математичну модель динаміки виходу біогазу, яка на відміну від існуючих враховує дві стадії зброджування, гідролізу і метаногенезу, що дозволило визначити показники, які характеризують динаміку виходу біогазу при зброджуванні харчових відходів.

ПОСИЛАННЯ

1. Ю. Б. Матвеев, Г. Г. Гелетука. Перспективи енергетичної утилізації твердих побутових відходів в Україні. Аналітична записка БАУ № 22. К.: Біоенергетична асоціація України, 2019. 48 с.
2. Прохоренко А. В. "Реконструкція та технічне переоснащення полігону твердих побутових відходів у с. Підгірці Київської області". Кременчук: ТОВ «НВП Агропроект Україна», 2019. 181 с.
3. Офіційний сайт Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України [Електронний-ресурс]. – Режим доступу: <http://www.mepr.gov.ua> (Дата звернення 15.06.2022 р.)
4. Dhamodharan K., Kumar V., Kalamdhad A. S. "Effect of different livestock dungs as inoculum on food waste anaerobic digestion and its kinetics". *Bioresource Technology*. 2015. No. 180. Pp. 237–241.
5. Hobbs S. R., Landis A. E., Rittmann B. E., Young M. N., Parameswaran P. Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios". *Waste Management* (Scopus, SNIP – 2,167). 2018. No. 71. Pp. 612–617.
6. Holliger C., Lactos H., Hack G. "Methane production of full scale anaerobic digestion plants calculated from substrates biomethane potentials compares well with one measured on site". *Frontiers in Energy Research* (Scopus, SNIP – 0,914). 2017. Vol. 5.
7. Porman E., Schnurer A., Bjorn A., Moestedt J. "Serial anaerobic digestion improves protein degradation and biomass production from mixed food waste". *Biomass and bioenergy* (Scopus, SNIP – 1,387). 2022. Vol. 161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106478>.
8. Batstone D.J., Keller J., Angeladaki I. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. *Water Science and Technology* (Scopus, SNIP – 0,648). London: IWA Publishing. 2002. Vol. 45. No. 10. Pp. 65 – 73.
9. Zvietering M., Jongenburger I., Rombouts F., Vant Riet K. Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and environmental microbiology* (Scopus, SNIP – 1,281). 1990. No. 56. Pp. 1875–1881.
10. Adamu A., Aluyor E. Empirical model for predicting rate of biogas production. *Global journal for engineering research*. 2013. Vol. 12. Pp. 63–68.
11. Deepanraj B., Senthilkumar N., Ranjitha J. Effect of solid

concentration on biogas production through anaerobic digestion of rapeseed oil cake. *Energy sources*. 2021. Vol. 43. Iss. 11. Pp. 63–68.

12. Yahya M., Hermann C., Ismaili S., Jost C., Truppel I., Ghorbal A. Kinetic studies for hydrogen and methane co-production from food wastes using multiple models. *Biomass and bioenergy* (Scopus, SNIP – 1,387). 2022. Vol. 161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106449>.
13. Добрива тверді та вапнувальні матеріали. Визначення вмісту води гравіметричним методом. Висушування за температури 105±2°C: ДСТУ EN 12048:2005. – К.: Держспоживстандарт України, 2006.
14. Удобрения органические. Метод определения зольности: ГОСТ 26714-85. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1987.
15. Automatic methane potential test system. Operation and maintenance manual. – Lund: Bioprocess control Sweden, 2016.
16. Pecar D., Gorsek A. Kinetics of methane production during anaerobic digestion of chicken manure with sawdust and miscanthus. *Biomass and bioenergy* (Scopus, SNIP – 1,387). 2020. Vol. 143.
17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105820>.
18. Borazjani S., Capela I., Tarelha L. Over-acidification control strategies for enhanced biogas production from anaerobic digestion: A review. *Biomass and bioenergy* (Scopus, SNIP – 1,387). 2020. Vol. 143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105833>.
19. Kim M., Kim S. Condition of lag-phase reduction during anaerobic digestion of protein for high efficiency biogas production. *Biomass and bioenergy* (Scopus, SNIP – 1,387). 2020. Vol. 143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105813>.
20. Едер Б., Шульц Х. Біогазові установки. Посібник. Переклад під. ред. Реддих І.Г. К.: Зорг Україна, 2011. 268 с.
21. Renewable Energy Directive – RED II. Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018. [Електронний-ресурс]. – Режим доступу: <https://lexparency.org/eu/32018L2001> (Дата звернення 15.06.2022 р.)

REFERENCES

1. Matvyeyev YU. B., Heletukha H. H. Prospects of energy utilization of solid household waste in Ukraine. Аналітична записка БАУ № 22. – К.: Біоенергетична асоціація України, 2019. – 48 p. [in Ukrainian].
2. Prokhorenko A.V. Reconstruction and technical re-equipment of the solid household waste landfill in the village of Pidhirtsi, Kyiv region. Kremenichuk: TOV «NVP Ahroproyekt Ukrainy», 2019. 181 p. (in Ukrainian).
3. Official website of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine. [Online]. Available: <http://www.mepr.gov.ua> (Data zvernennya 15.06.2022 r). (in Ukrainian).

4. Dhamodharan K., Kumar V., Kalamdhad A. S. Effect of different livestock dungs as inoculum on food waste anaerobic digestion and its kinetics. *Bioresource Technology*. 2015. No. 180. Pp. 237–241.
5. Hobbs S. R., Landis A. E., Rittmann B. E., Young M. N., Parameswaran P. Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. *Waste Management*. 2018. No. 71. Pp. 612–617.
6. Holliger C., Lactos H., Hack G. Methane production of full scale anaerobic digestion plants calculated from substrates biomethane potentials compares well with one measured on site. *Frontiers in Energy Research*. 2017. Vol. 5.
7. Porman E., Schnurer A., Bjorn A., Moestedt J. Serial anaerobic digestion improves protein degradation and biomass production from mixed food waste. *Biomass and bioenergy*. 2022. Vol. 161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106478>.
8. Batstone D. J., Keller J., Angeladaki I. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. *Water Science and Technology*. London: IWA Publishing, 2002. Vol. 45. No. 10. Pp. 65–73.
9. Zwietering M., Jongenburger I., Rombouts F., Vant Riet K. Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and environmental microbiology*. 1990. No. 56. Pp. 1875–1881.
10. Adamu A., Aluyor E. Empirical model for predicting rate of biogas production. *Global journal for engineering research*. 2013. Vol. 12. Pp. 63–68.
11. Deepanraj B., Senthilkumar N., Ranjitha J. Effect of solid concentration in biogas production through anaerobic digestion of rapeseed oil cake. *Energy sources*. 2021. Vol. 43. Iss. 11. Pp. 63–68.
12. Yahya M., Hermann C., Ismaili S., Jost C., Truppel I., Ghorbal A. Kinetic studies for hydrogen and methane co-production from food wastes using multiple models. *Biomass and bioenergy*. 2022. Vol. 161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106449>.
13. State Standard EN 12048:2005. Fertilizers for solid and lime materials. Determination of moisture content by gravimetric method. Drying at 105 ± 2 °C. State Committee of Ukraine for Technical Regulation and Consumer Policy Publ. Kyiv. 2006. (in Ukrainian)
14. GOST 26714–85. Udobreniya organicheskie. Metod opredeleniya zoly. M. Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam, 1987. 8 p. (in Russian).
15. Automatical methane potential test system. Operation and maintenance manual. Lund. Bioprocess control Sweden AB. 2016. 95 p.
16. Pecar D., Gorsek A. Kinetics of methane production during anaerobic digestion of chicken manure with sawdust and miscanthus. *Biomass and bioenergy*. 2020. Vol. 143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105820>.
17. Borazjani S., Capela I., Tarelha L. Over-acidification control strategies for enhanced biogas production from anaerobic digestion: A review. *Biomass and bioenergy*. 2020. Vol. 143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105833>.
18. Kim M., Kim S. Condition of lag-phase reduction during anaerobic digestion of protein for high efficiency biogas production. *Biomass and bioenergy*. 2020. Vol. 143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.105813>.
19. Eder B., Shul'ts Kh. Biogas plants. Manual. Pereklad pid red. Reddikh I. H. K.: Zorh Ukraine, 2011. 268 p. (in Ukrainian).
20. Renewable Energy Directive – RED II. Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018. [Online]. Available: <https://lexparency.org/eu/32018L2001> (Data zvernennya 15.06.2022 r)