

UDC 628.35, 628.385, 628.381

METHANE FERMENTATION OF PIG STOCK

N. Bubliko¹, O. Semenova¹, O. Lavryniuk²

Article info

Received
27.04.2020

Accepted
24.06.2020

¹ National
University
of Food
Technology
68, Volodymyrska
Str., Kyiv,
01601, Ukraine

² Zhytomyr
National
Agroecological
University
7, Saryi Blvd,
Zhytomyr,
10008, Ukraine

E-mail: 3110nb@
gmail.com;
olena.semenova07
@gmail.com

Bubliko, N., Semenova, O., Lavryniuk, O. (2020). Methane fermentation of pig stock. *Scientific Horizons*, 07 (92), 74–79. doi: 10.33249/2663-2144-2020-92-7-74-79.

Pig farms are a significant source of environmental pollution, since their activity is accompanied by the generation of large volumes of concentrated waste and wastewater. Particularly dangerous for the environment are sewage effluents, which are characterized by a high content of contaminants. Therefore, it is urgent to solve the problem of biotechnological utilization of liquid waste of pig farms, which, through the use of biogas, would not only improve the local environmental situation, but would also be economically viable.

The purpose of the work is to study modern methods of ecological biotechnology, namely methane fermentation of manure waste from pig farms. This will solve the problem of wastewater disposal, while ensuring the production of a significant amount of biogas and of fermented biomass, which is a fertilizer.

The authors determined that the slurry is subjected to continuous methane fermentation at a temperature of 45°C. Methane digestion of the substrate with a moisture content of 96,1; 93,8 and 91,12 % were carried out at the dilution rates of $4,2 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$, $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

The amount of biogas synthesized per unit of dry matter loaded (DM_{loaded}) depends largely on concentration and dilution rate. The maximum production of biogas ($220 \text{ dm}^3/\text{kg } DM_{loaded}$) was recorded at a dilution rate of $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

The methane content of biogas was 70–78 % depending on the substrate concentration and process conditions, which testifies to its full use as fuel. The pH of the culture fluid ranged from 7,5 to 8,5 and did not require artificial regulation.

Reducing the intensity of the process of purification by chemical oxygen demand (COD) has a direct dependence on the substrate moisture and reversed the speed of dilution. The highest purification efficiency (88,92 %) was achieved when the substrate was digested with maximum humidity (96,1 %) and the lowest dilution rate ($4,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$).

The following forms of vitamins of the cobalamin group have been found in fermented biomass: B_{12} and factor III, which are active forms of the vitamin, and factor B is inactive, with a large number of them. The total content of vitamins largely depends on the characteristics of the substrate (type and concentration of pollutants), fermentation parameters, etc. and ranges from 21,23 to 43,74 mkg/g DM.

Keywords: *methanogenesis, continuous mode, biotransformation, biogas, vitamins, fertilizers.*

МЕТАНОВА ФЕРМЕНТАЦІЯ СТОКІВ СВИНОФЕРМ

Н. О. Бублієнко¹, О. І. Семенова¹, О. О. Лавринюк²

¹Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, м. Київ, 01601, Україна

²Житомирський національний агроєкологічний університет
бульвар Старий, 7, м. Житомир, 10008, Україна

Свинокомплекси є значним джерелом забруднення навколишнього природного середовища, адже їх діяльність супроводжується утворенням значних обсягів гнойових стоків з високим вмістом забруднювальних компонентів. Вирішення проблеми біотехнологічної утилізації рідких відходів свиноферм сприяло б покращанню не лише екологічної ситуації, але і було б економічно вигідним.

Метою роботи було дослідження сучасних методів екологічної біотехнології, а саме метанової ферментації гнойових стоків свиноферм для отримання біогазу та збродженої біомаси у якості добрива.

Встановлено, що гнойові стоки піддаються метановій ферментації у безперервному режимі, при температурі 45°C. Метанове збродження субстрату вологостями 96,1; 93,8 та 91,12 % здійснювали при швидкостях розбавлення $4,2 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$, $6,3 \cdot 10^{-3}$ год⁻¹.

Кількість біогазу, синтезованого з одиниці звантаженої сухої речовини ($CP_{завант}$) значно залежить від концентрації та швидкості розбавлення. Максимальне продукування біогазу ($220 \text{ дм}^3/\text{кг } CP_{завант}$) зафіксовано при швидкості розбавлення $4,2 \cdot 10^{-3}$ год⁻¹.

Вміст метану в біогазі становив 70–78 % залежно від концентрації субстрату та умов здійснення процесу, що свідчить про повноцінність використання його як палива. рН культуральної рідини коливалося в межах 7,5–8,5 і не потребувало штучного регулювання.

Зниження інтенсивності процесу очищення за хімічним споживання кисню (ХСК) має пряму залежність від вологості субстрату та обернену від швидкості розбавлення. Найбільша ефективність очищення (88,92 %) досягнута при збродженні субстрату з максимальною вологістю (96,1 %) та найменшій швидкості розбавлення ($4,2 \times 10^{-3}$ год⁻¹).

У зброженій біомасі було виявлено такі форми вітамінів кобаламінової групи: B_{12} і фактор III, що є активними формами вітаміну, а також фактор В – неактивна. Загальний вміст вітамінів значно залежить від характеристик субстрату (типу і концентрації забруднювальних речовин), параметрів ферментації тощо і коливається від 21,23 до 43,74 мкг/г CP .

Ключові слова: метаногенез, безперервний режим, біотрансформація, біогаз, вітаміни, добрива.

Вступ

Біотехнологічна переробка відходів сільського господарства, харчової та переробної промисловості повинна забезпечувати не лише вирішення екологічних проблем, але й бути економічно виправданою. Особливо це є важливим при розробленні технологій утилізації відходів свиноферм, кількість яких, а також концентрація забруднювальних речовин в них, є дуже значними (Makara & Kowalskib, 2018; Rexasa et al., 2020).

Такі великі обсяги стоків пояснюються високими нормами водоспоживання на одну голову худоби: 15 дм³/добу (свині на відгодівлі), 25 дм³/добу (свиноматки дорослі), 60 дм³/добу (свиноматки з приплодом), суттєвими витратами води для видалення гною (від 1,5 до 25 дм³/добу на тварину, залежно від використовуваної системи видалення) тощо (Svynarski ..., 2005).

Особливістю стічних вод свинокомплексів є

висока концентрація в них органічних речовин і надзвичайно високий вміст сполук азоту. Гнойові стоки містять екскременти тварин різних статевовікових груп, залишки підстилкового матеріалу і корму, лікарські препарати, інсектициди, гормони для лікування й стимуляції росту свиней, речовини для дезінфекції й дезінсекції приміщень утримання худоби.

Склад стоків залежить не лише від типу годівлі свиней (концентратний чи комбінований), але також особливостей технології утримання худоби. Хімічний склад стоків наведено у таблиці 1 (Yaremchuk et al., 2012). Значення показників загального мікробного числа ($27,0 \times 10^6$ – $20,1 \times 10^9$), колі-титру (10^{-8} – 10^{-10}) та титру ентерокока (10^{-7}) свідчать про високу бактеріальну забрудненість гнойових стоків свиноферм, що обмежує їх використання як добрив та потребує спеціальної обробки (Yaremchuk et al., 2012).

Таблиця 1. Хімічний склад стоків свинарських підприємств за різних типів годівлі, %

Показник	Концентратний тип годівлі		Комбінований тип годівлі	
	свиноматки (підсисні)	молодняк на відгодівлі	свиноматки (підсисні)	молодняк на відгодівлі
Вологість	94,3	93,83	90,10	93,10
Сухі речовини	5,70	6,20	9,90	6,90
Протеїн	18,42	21,63	10,03	11,22
Клітковина	18,80	22,63	25,10	26,10
Жир	3,63	4,30	2,60	1,80
Зола	21,20	19,53	16,42	17,16

Найчастіше такі гнойові стоки скидають у гноєсховища, де їх витримують протягом 8–12 місяців, після чого зазвичай використовують на сільськогосподарських угіддях як добриво.

При витримуванні гнойових стоків у гноєсховищах відбувається випаровування рідини, фільтрування в ґрунт, а також самовільне природне метанове бродіння. Це зумовлює неконтрольоване виділення в атмосферне повітря небезпечних сполук, речовин з неприємним запахом, парникових газів (аміак, сірководень, меркаптани, метан, вуглекислий газ тощо) (Fridrich et al., 2014; Pramod et al., 2016). Ці викиди є неорганізованими, очищення їх зорганізувати технічно складно, тому для захисту жителів прилеглих територій та працівників свиногокомплексу необхідне обов'язкове дотримання розмірів санітарно-захисної зони, прийнятої для підприємств такого профілю, що не завжди виконується.

Також використання гноєсховищ супроводжується значним забрудненням ґрунтів і ґрунтових вод усіма компонентами стоків, сприяє розповсюдженню шкідливих і небезпечних видів флори і фауни.

Суттєвим є також те, що водночас

втрачаються корисні компоненти гнойових стоків, які можливо раціонально використати, перш за все, для отримання цінного енергопалива – біогазу.

Біогаз складається переважно із метану (CH₄), діоксиду карбону (CO₂) та незначної кількості сірководню, водню, меркаптанів. Співвідношення між основними компонентами (метан:діоксид карбону) може становити від 50:50 до 80:20, залежно від особливостей здійснення метанової ферментації, субстрату, що зброджується тощо (Pipatmanomaia et al., 2009).

Завдяки високому вмісту метану, біогаз використовується як альтернативне джерело енергії (O'Shea et al., 2017). Його або спалюють для отримання теплової енергії, або отримують електричну енергію, яку продають за «зеленим тарифом» (Henning et al., 2014; Hengeveld et al., 2016). Останнє є найефективнішим з огляду на економічні показники (Börjesson & Ahlgren, 2012).

Така технологія є не лише екологічно, але і економічно виправданою, про що свідчать прискорені темпи будівництва біогазових установок, у тому числі, в Україні (таблиця 2) (Derzhavne agentstvo ..., 2020).

Таблиця 2. Динаміка зростання біогазових потужностей в Україні (що працюють за «зеленим тарифом»)

Роки	Кількість біогазових установок,		Встановлені потужності, МВт	
	сільськогосподарська сировина	з полігонів твердих побутових відходів	сільськогосподарська сировина	з полігонів твердих побутових відходів
2012	–	7	–	7
2013	2	7	7	7
2014	3	7	8	7
2015	5	7	11	7
2016	6	7	14	7
2017	9	12	23	11
2018	13	20	28	18
2019 (III квартал)	20	25	47	23

Тому метою роботи було дослідження методів екологічної біотехнології, а саме метанової ферментації гнойових стоків свиноферм, що дасть можливість отримання із відходів біопалива для заміни вичерпних джерел енергії та зброденої біомаси, збагаченої цінними біокомпонентами (Corbala-Roblesa et al., 2018; Ghirardinia et al., 2020).

Матеріали та методи дослідження

Дослідження проводили щодо утилізації гнойових стоків свиноферм із використанням метанової ферментації на кафедрі екологічної безпеки та охорони праці Національного університету харчових технологій.

Метанову ферментацію гнойових стоків свиноферм здійснювали у лабораторній установці, що складалась із метантенка (об'єм 2 дм³) і водяного газгольдера. Метантенк розміщувався у термостаті для забезпечення температури 45 °С (початкові значення термофільного режиму бродіння).

Біогаз накопичувався у водяному газгольдері. Кількість біогазу реєстрували за кількістю рідини, що витісна біогазом із газгольдера у приймальну колбу. Вміст основних компонентів визначали прискореним методом шляхом пропускання біогазу через 10 %-ний розчин натрію гідроксиду.

Показник рН визначався портативним рН-метром лабораторним рН-305.

Для визначення основних показників процесу використовували стандартні методики (Muravev, 2010; Semenova & Bublienکو, 2019).

Результати досліджень та обговорення

Гній свиноккомплексів завантажували у біореактор об'ємом 2 дм³, в якому відбувалася

метанова ферментація. Субстрат подавався за допомогою саморегульованої системи, причому його кількість відповідала кількості культуральної рідини, що безперервно виводилась із апарату за допомогою перистальтичного насосу. Тобто, бродіння здійснювали у безперервному режимі. Для досліджень був використаний анаеробний активний мул із Юзефо-Миколаївської біогазової станції (Вінницька обл.).

Безперервний режим бродіння дає можливість здійснювати процес у стабільних умовах, регулювати параметри ферментації та отримувати цільові продукти з необхідними, заздалегідь визначеними, властивостями. Також важливою є можливість автоматизації процесу.

Температура метанової ферментації відповідала початковому значенню термофільного режиму – 45 °С, що, забезпечуючи достатню швидкість та ефективність процесу, не є надто енерговитратним.

Хід процесу контролювався за такими параметрами: температура, рН, вміст сухих речовин (СР), хімічне споживання кисню (ХСК), кількість біогазу, вміст метану в ньому, якісний та кількісний склад вітамінів кобаламінової групи, ефективність очищення.

Метанове зброджування субстрату з вологістю 96,1; 93,8 та 91,12 % здійснювалося при швидкостях розбавлення $4,2 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$, $6,3 \cdot 10^{-3}$ год⁻¹.

У таблиці 3 наведені основні показники метанового бродіння гнойових стоків (об'єм біогазу в перерахунку на завантажені (СР_{завант}) та зброджуванні (СР_{збродж}) сухі речовини, ефективність очищення за ХСК) залежно від вологості та швидкості розбавлення.

Таблиця 3. Показники процесу безперервного метанового бродіння при різних швидкостях розбавлення та вологістю субстрату

Вологість субстрату, %	Швидкість розбавлення, $D \cdot 10^{-3}$ год ⁻¹	Об'єм біогазу, дм ³ /кг СР _{завант}	Об'єм біогазу, дм ³ /кг СР _{збродж}	Ефективність очищення за ХСК, %
96,1	4,2	202	477	88,82
	5,0	204	493	87,84
	6,3	215	551	86,76
93,8	4,2	220	524	83,09
	5,0	210	530	82,19
	6,3	193	672	80,82
91,12	4,2	197	510	81,09
	5,0	186	519	80,21
	6,3	156	620	78,74

Згідно з даними таблиці 3, кількість біогазу, синтезованого з одиниці завантаженої сухої речовини, в значній мірі залежить від концентрації та швидкості розбавлення. Максимальне продукування біогазу ($220 \text{ дм}^3/\text{кг СР}_{\text{завант}}$) зафіксовано при швидкості розбавлення $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$. Після цього спостерігається зниження інтенсивності синтезу біогазу. Це вказує на те, що існує деякий поріг концентрації забруднювальних компонентів та швидкості розбавлення, за яким ефективність метанової ферментації знижується. Тобто відбувається пригнічення процесу надмірною кількістю субстрату та продуктами його неповного розкладу (наприклад, леткими жирними кислотами).

Розрахунки виходу біогазу на одиницю зброджених сухих речовин субстрату свідчать, що найкращі результати газогенерації досягнуті при збродженні субстратів різної вологості з максимальною швидкістю розбавлення. Так, найбільший вихід біогазу ($672 \text{ дм}^3/\text{кг СР}_{\text{збродж}}$) отримано при вологості 93,8 % та швидкості розбавлення $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$.

Вміст метану в біогазі становив 70–78 % залежно від концентрації субстрату та умов здійснення процесу. рН культуральної рідини коливалось в межах 7,5–8,5 та не потребувало

штучного регулювання, адже у разі незначних змін параметрів система здатна до саморегулювання.

Найбільша ефективність очищення (88,92 %) досягнута при збродженні субстрату з максимальною вологістю (96,1 %) та найменшій швидкості розбавлення ($4,2 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$). Це свідчить про те, що для асоціації анаеробних бактерій найсприятливіші умови для дисиміляції забруднень утворені тоді, коли концентрація забруднень не є критично високою. Це сприяє інтенсивності масообмінних процесів, кращому перемішуванню компонентів культуральної рідини, активній взаємодії бактерій з компонентами субстрату.

Одночасно із очищенням та газогенерацією, при метановій ферментації в результаті життєдіяльності бактерій анаеробного активного мулу, утворюються біологічно активні речовини. Особливо цікавим є накопичення деяких вітамінів кобаламінової групи.

У збродженій біомасі було виявлено такі форми цих вітамінів: В₁₂ і фактор ІІІ (фІІІ), які є активними формами вітаміну, а також фактор В (фВ) – неактивна форма, причому кількість їх є достатньо великою (табл. 4).

Таблиця 4. Вміст деяких вітамінів у збродженій біомасі

Вологість субстрату, %	Вміст вітамінів, мкг/г СР, при швидкості розбавлення, $D \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$											
	4,2				5,0				6,3			
	всього	фВ	В ₁₂	фІІІ	всього	фВ	В ₁₂	фІІІ	всього	фВ	В ₁₂	фІІІ
96,1	24,39	1,29	6,00	17,10	22,53	1,55	7,37	13,61	21,23	1,66	10,53	9,04
93,8	32,08	2,44	20,24	9,40	30,95	2,51	20,33	8,11	24,72	2,10	16,44	6,18
91,12	43,74	8,09	13,21	22,44	42,37	8,35	19,83	14,19	33,65	6,80	19,75	7,10

Їх загальний вміст значно залежить від характеристик субстрату (типу і концентрації забруднювальних речовин), параметрів ферментації тощо і коливається від 21,23 до 43,74 мкг/г СР. Очевидно, що кількість вітамінів є прямопропорційна концентрації субстрату і обернено пропорційна швидкості розбавлення.

Також характеристики субстрату та режими ферментації суттєво впливають на якісний склад вітамінів кобаламінової групи. Так, кількість активних форм вітаміну переважає та перебуває в межах 19,6–35,65 мкг/г СР. При збільшенні концентрації субстрату до середніх показників, збільшується уміст активних форм вітаміну, однак підвищення швидкості розбавлення

впливає негативно на їх біосинтез, особливо це позначається на факторі ІІІ. Найоптимальніше співвідношення активних і неактивних форм вітаміну отримують при збродженні гнойових стоків вологістю 93,8 % та швидкості розбавлення $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$.

Також зброджена в цих умовах біомаса містить такі макроелементи, як нітроген, фосфор, калій; вільна від гельмінтів, термочутливих збудників хвороб; насіння бур'янів втрачає здатність до проростання. Тому доцільним є використання збродженої біомаси як добрива у сільському господарстві, для зрошування сільськогосподарських земель, а в перспективі, за умови подальших досліджень, як добавки до корму тварин.

Висновки

1. Встановлено, що метанова ферментація стоків свинокомплексів забезпечує повну ліквідацію цього виду відходів, водночас супроводжуючись потужною біогазовою генерацією (до 672 дм³ з 1 кг зброджених сухих речовин).

2. Біогаз містить до 78 % горючого газу метану, що робить його високоякісним заміном традиційного палива.

3. Зброджена біомаса, утворювана в процесі метанової ферментації, має комплекс біоактивних компонентів, особливо цінними серед яких є вітаміни кобаламінової групи (вміст активних форм вітаміну досягає 35,65 мкг/г СР), що зумовлює можливість використання її як добрива.

References

- Börjesson, M. & Ahlgren, E. (2012). Cost-effective biogas utilisation – A modelling assessment of gas infrastructural options in a regional energy system. *Energy*, 48 (1), 212–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.058>.
- Corbala-Roblesa, L., Sastafianaab, W. N. D. & Vanlinden, V. (2018). Life cycle assessment of biological pig manure treatment versus direct land application – a trade-off story. *Resources, Conservation and Recycling*, 131, 86–98. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.12.010>.
- Derzhavne agentstvo z energoefektivnosti ta energozberezhennya Ukrayini. Novini. – URL: <http://sae.gov.ua/uk/news/2270> [in Ukrainian].
- Fridrich, B., Krčmar, D. & Dalmacija, B. (2014). Impact of wastewater from pig farm lagoons on the quality of local groundwater. *Agriculture Water Management*, 135, 40–53. doi: <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.12.014>.
- Ghirardinia, A., Grillinia, V. & Verlicchiab, P. (2020). A review of the occurrence of selected micropollutants and microorganisms in different raw and treated manure – Environmental risk due to antibiotics after application to soil. *Science of The Total Environment*, 707, 118–136. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136118>.
- Hengeveld, E. J., Bekkering, J. & van Gemert, W. J. T. (2016). Biogas infrastructures from farm to regional scale, prospects of biogas transport grids. *Biomass and Bioenergy*, 86, 43–52. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.01.005>.
- Henning, H., Krautkremer, B. & Hartmann, K. (2014). Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 383–393. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.085>.
- Makara, A. & Kowalskib, Z. (2018). Selection of pig manure management strategies: Case study of Polish farms. *Journal of Cleaner Production*, 173, 187–195. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.095>.
- Ministerstvo aharnoi polityky Ukrainy (2005). Svyinarski pidpriemstva (kompleksy, fermi, mali fermi) [Pig enterprises (complexes, farms, small farms)] (VNTP–APK–02.05). Kyiv [in Ukrainian].
- Muravyev, A. G. (2010). Rukovodstvo po opredeleniyu pokazateley kachestva vody polevymi metodami [Guidance for the determination of water quality indicators by field methods]. Sankt-Peterburg : Krismas [in Russian].
- O’Shea, R., Wall, D. M. & Murphy, J. D. (2017). An energy and greenhouse gas comparison of centralised biogas production with road haulage of pig slurry, and decentralised biogas production with biogas transportation in a low-pressure pipe network. *Applied Energy*, 208, 108–122. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.045>.
- Pexasa, G., Mackenziea, S. & Wallace, M. (2020). Environmental impacts of housing conditions and manure management in European pig production systems through a life cycle perspective: A case study in Denmark. *Journal of Cleaner Production*, 253, 120–125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120005>.
- Pipatmanomaia, S., Kaewluana, S. & Vitidsantb, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy*, 86 (5), 669–674. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.07.007>.
- Pramod, K., Wenlong, C. & Wang, Yi (2016). Simulating the effects of mesophilic anaerobic and aerobic digestions, lagoon system, and composting on pathogen inactivation. *Ecological Engineering*, 97, 633–641. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.047>.
- Semenova, O. I. & Bublienko, N. O. (2019). Pryrodokhoronni tekhnolohii ta obladnannia: laboratornyi praktykum [Environmental technologies and equipment: laboratory workshop]. Kyiv : NUKhT [in Ukrainian].
- Yaremchuk, O. S., Zakharenko, M. O. & Kovalenko V. O. (2012). Hihienichna otsinka stokiv svynarskykh pidpriemstv za riznoho typu hodivli svynei [Hygienic assessment of effluents of pig enterprises for different types of pig feeding]. *Naukovi dopovidi NUBiP*, 3 (32), 15–26 [in Ukrainian].