

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина

УДК 57.014

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО Белгородский ГАУ

_____ А.В. Колесников

Отчет

о научно-исследовательской работе по теме:

**«Изучение метановой продуктивности отходов животноводства
Белгородской области при их анаэробной ферментации»**

Руководитель НИР _____

Мирошниченко И.В.

Майский 2016

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР

Начальник отдела НТИ, ИС и КНО,
кандидат биологических наук

подпись

Мирошниченко И.В.

РЕФЕРАТ

Отчет 37 с., 3 табл., 32 источн.

СПЕЦИФИЧЕСКИЙ ВЫХОД БИОГАЗА, КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА, СТЕПЕНЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА, СУБСТРАТ, НАВОЗ, ПОМЕТ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ЖИВОТНЫЕ, ВАТСН-ТЕСТ

В отчете представлены результаты исследований, выполненных в рамках договора № _____ от _____ «Изучение метановой продуктивности отходов животноводства Белгородской области при их анаэробной ферментации».

Цель работы – изучить основные показатели биогазовой продуктивности навоза разных видов сельскохозяйственных животных и помета сельскохозяйственной птицы Белгородской области: специфический выход биогаза, концентрацию метана, степень разложения органического вещества субстратов.

Научно-практическая значимость: полученные данные могут быть использованы при планировании и строительстве биогазовых станций Белгородской области, а также в учебном процессе (дисциплины «Сельскохозяйственная биотехнология», «Утилизация отходов предприятий АПК», «Экологические основы природопользования» и т.п.).

Для проведения эксперимента по анаэробной ферментации использовался Хоэнхаймский тест выхода биогаза. Объем биогаза измерялся с помощью счетчика газа, концентрация метана и углекислого газа – с помощью газоанализатора, степень анаэробной деградации органического вещества субстратов вычислялось по формуле расчета массы биогаза.

Были получены следующие результаты: установлен специфический выход биогаза, определена концентрация в нем метана, рассчитана степень разложения органического вещества субстратов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	7
1.1. Место биогаза в структуре альтернативной энергетики	7
1.1.1. Виды возобновляемых источников энергии	7
1.1.2. Структура биоэнергетики	9
1.1.3. Технология получения биогаза	9
1.2. Биологические основы анаэробной ферментации	11
1.3. Факторы, влияющие на состав, свойства биогаза и степень разложения органических веществ субстратов	12
1.4. Пути образования метана	17
1.4.1. Образование метана из углекислого газа и водорода	19
1.4.2. Межвидовой перенос водорода	19
1.4.3. Образование метана из формиата и метанола	20
1.4.4. Ацетатное брожение	20
1.5. Особенности анаэробной ферментации разных видов животноводческих отходов	21
2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	26
2.1. Основные принципы постановки Хоэнхаймского теста выхода биогаза	26
2.2. Материал и методы исследований	28
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	30
3.1. Характеристика исходных субстратов	30
3.2. Биогазовая продуктивность субстратов	31
3.3. Биодegradация органического вещества субстратов	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
ЛИТЕРАТУРА	35

ВВЕДЕНИЕ

В промышленных (сельскохозяйственных) биогазовых установках для улучшения экономических показателей в качестве субстратов используются различные органические вещества. Для планирования этих установок необходимо владеть точными данными о потенциальном выходе биогаза и метана из имеющихся в наличии субстратов. В настоящее время в России при проектировании биогазовых станций используются характеристики субстратов, описанные в источниках Управления техники и строительства в сельском хозяйстве (КТВЛ), по которым проектируются установки в Германии. Таким образом, не учитываются региональные особенности субстратов, которые могут существенно отличаться от немецких.

Для оценки биогазовой продуктивности субстратов, как правило, проводятся лабораторные эксперименты в установках накопительного типа объемом более трех литров (так называемые непроточные или Batch-системы), в результате определяется максимальный потенциал выхода биогаза. Стандартные эксперименты по DIN 38 414 (часть 8) закладываются для жидких субстратов – сточных вод с ограниченным потенциалом образования биогаза. Для типичных сельскохозяйственных субстратов со значительно более высоким содержанием органического вещества данный метод едва ли применим, поэтому в экспериментах по изучению процессов получения биогаза традиционно использовались различные требующие больших затрат экспериментальные сооружения.

Хоэнхаймский тест выхода биогаза (Hohenheimer Biogasertragstest, сокращенно – НВТ) – новый способ определения выхода метана из органического вещества, который проводится с помощью стандартных лабораторных методов. Благодаря небольшому размеру реакторов в одной установке можно исследовать большое количество проб и повторений – так называемых параллельных экспериментов – при ограниченных затратах труда.

Хоэнхаймский тест выхода биогаза был разработан с целью сокращения размера и упрощения экспериментальной установки, одновременного

проведения большого количества повторений, исключая возможные недостатки и погрешности, такие как, например, негерметичность газопроводов, а также для сокращения издержек на сооружение лабораторных установок, на научное сопровождение во время экспериментов и на количество тест-субстрата. Новый экспериментальный метод разработан таким образом, чтобы его можно было осуществлять с применением общепринятых лабораторных методик. Из-за сокращения объема вспомогательной жидкой биомассы упростился процесс ее культивирования. В конечном итоге данный метод дает результаты, сравнимые с результатами других существующих методов.

Хоэнхаймский тест выхода биогаза оптимален для определения специфического выхода метана из органического вещества, благодаря дополнительной обработке тест-субстрата. Отклонение между вариантами небольшое, так как пробы проходят предварительную подготовку, кроме того, навеску субстрата небольшого количества сделать легче. Это, в свою очередь, положительно влияет на результаты. Основанный на стандартных методах, Хоэнхаймский тест выхода биогаза является прогрессом в сфере экспериментов по анаэробной ферментации. По простоте конструкции он превосходит традиционные эксперименты, что также повышает функциональность лаборатории – снижается затрата рабочей силы и вероятность ошибок.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Место биогаза в структуре альтернативной энергетики

1.1.1. Виды возобновляемых источников энергии

На сегодняшний день доля возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мировом энергетическом балансе невелика – порядка 14%, а вклад биомассы – около 1,8%. Но, как показывает практика, даже незначительные колебания в предложении на рынках энергетических ресурсов вызывают сильные изменения цен. Это говорит о том, что роль альтернативной энергетики в укреплении стабильности на рынках этих ресурсов в перспективе будет только расти.

В структуре альтернативной энергетики в мире энергия биомассы составляет до 13%. По прогнозам ученых, доля возобновляемых источников энергии к 2040 г. достигнет 47,7%, а вклад биомассы – 23,8%.

Возобновляемые источники энергии как производные солнечной активности можно подразделить на две категории:

первичные ВИЭ – солнце, воздушные и водные потоки, энергия которых преобразуется непосредственно на преобразователях различного рода в необходимую для жизнедеятельности энергию;

вторичные ВИЭ – биомасса, использование которой требует переработки с определенными энергетическими затратами в газообразные, жидкие и твердые виды топлива.

Новая отрасль энергетики «Биоэнергетика» решает двудединую проблему получения топлива и охраны окружающей среды. Биоэнергетика, с научной точки зрения, изучает механизм преобразования энергии в процессах жизнедеятельности биологических объектов.

Источником для производства биотоплива является биомасса, представляющая собой биологически разлагаемые компоненты продуктов и отходов сельского хозяйства (как растительного, так и животного происхождения), лесного хозяйства и связанных с ними производств, а также биологически разлагаемые компоненты промышленных и бытовых отходов.

Эффективному энергетическому использованию биомассы в последнее время уделяется особое внимание. В пользу этого имеются следующие аргументы:

- использование растительной биомассы при условии ее непрерывного восстановления (например, новые лесные посадки после вырубki леса) не приводит к увеличению концентрации CO₂ в атмосфере;
- в промышленно развитых странах в последние годы появились излишки обрабатываемой земли, которую целесообразно использовать под возделывание энергетических культур;
- использование отходов (сельскохозяйственных, промышленных и бытовых) на энергетические цели решает также экологические проблемы;
- вновь созданные технологии позволяют использовать биомассу значительно более эффективно.

Потенциал биомассы, пригодной для энергетического использования, в большинстве стран достаточно велик, и его эффективному использованию уделяется значительное внимание.

В соответствии с Энергетической стратегией России на период до 2020 г. (распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 августа 2003 г. № 1234р) технический потенциал возобновляемых источников энергии составит около 4,6 млрд т н.э. в год, т.е. в 5 раз превысит объем потребления всех топливно-энергетических ресурсов России, а экономический потенциал определен в 270 млн т н.э. в год, что немногим больше 25% от годового внутреннего потребления энергоресурсов в стране. В то же время имеющийся в России ресурсный потенциал биомассы для нужд биоэнергетики с учетом возобновляемости практически неисчерпаем. Его формируют значительные, не используемые на сегодняшний день для нужд биоэнергетики, резервы: в сельском хозяйстве – пашня (9% от мировой), например, под масличные дополнительно можно ввести в оборот до 10 млн га, под сорго и зерновые – до 5,6 млн га, в лесном хозяйстве – запасы древесины (до 25% мировых запасов) [1].

1.1.2. Структура биоэнергетики

В настоящее время в мире за основу принята классификация, утвержденная Директивой ЕС от 8 мая 2003 г. № 2003/30 ЕС «О мерах по стимулированию использования биологического топлива и других видов возобновляемого топлива в транспортном секторе», согласно которой получили распространение следующие виды биотоплива:

биогаз – топливный газ, производимый из биомассы и/или из биологически разлагаемых компонентов отходов и используемый в качестве биотоплива, который может быть очищен до качества природного газа (химическая формула – CH_4), с получением сопутствующих продуктов (органические удобрения, топливные брикеты);

биоэтанол – этиловый спирт, производимый из биомассы и/или биологически разлагаемых компонентов отходов и используемый в качестве биотоплива (химическая формула – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с получением сопутствующих продуктов (барда, жом и т.д.);

дизельное биотопливо – сложный метиловый эфир с качеством дизельного топлива, производимый из масла растительного или животного происхождения и используемый в качестве биотоплива;

твердое биотопливо – пеллеты, брикеты, производимые из биомассы путем ее переработки и прессования и используемые в качестве печного топлива в быту для получения тепла или электроэнергии.

Анализ мирового опыта показывает, что развитие производства биотоплива наиболее целесообразно на основе масличных культур (биодизельное топливо), углеводородсодержащих составляющих (биоэтанол), растительного сырья и отходов животноводства (биогаз) [1].

1.1.3. Технология получения биогаза

По своим физико-химическим показателям биогаз близок к природному газу, поскольку основной его компонент – метан.

Источниками получения биометана служат продукты метанового брожения органических веществ растительного и животного происхождения.

В биогазовой технологии используется процесс ферментации — разложение органических материалов в результате жизнедеятельности микроорганизмов (специфический природный биоценоз анаэробных бактерий различных физиологических групп).

Основными продуктами этого процесса являются горючие газы (преимущественно метан, водород, моноокись углерода) и гумус. Для получения биометана биогаз очищают от CO_2 и влаги. Чисто энергетическая эффективность данной технологии невысока — в условиях средней полосы России до 70% производимого газа потребляется биогазовой установкой. Несмотря на это, технология отличается высокой рентабельностью, так как позволяет утилизировать стоки животноводческих ферм, сельскохозяйственные и бытовые отходы, отходы лесозаготовки и деревообработки.

Главные преимущества биогаза — наличие местных источников сырья, снижение парникового эффекта и экологического ущерба от систем сбора органических отходов, обеспечение экологически замкнутой энергетической системы.

Анаэробный процесс протекает при температуре 35 – 45°C без доступа кислорода в емкость, которая называется метантенком или реактором.

На эффективность работы биогазовой установки большое влияние оказывает предварительная подготовка исходного субстрата. Чем меньше размеры частиц органических компонентов исходного сырья, тем больше их удельная поверхность и соответственно, но интенсивнее происходят процессы сбраживания. Так, измельчение субстрата до частиц размером менее 1 мм повышает выход биогаза на 20%. Интенсивность метанообразования в значительной мере зависит и от степени однородности исходного субстрата.

В этих условиях под действием имеющихся в биомассе бактерий навоз и птичий помет разлагаются с выделением метана (CH_4) — 60 – 70%, углекислого газа (CO_2) — 30 – 40, небольшого количества сероводорода (H_2S) — 0,3%, примесей водорода, аммиака и окислов азота.

Теплота сгорания 1 м³ биогаза достигает 22 МДж (в топливе 6,1 кВт·ч), что эквивалентно: сгоранию 0,6 л бензина, 0,85 л спирта, 1,75 кг дров или выработке 2 кВт*ч электроэнергии [1, 2, 19, 22].

1.2. Биологические основы анаэробной ферментации

Биогаз представляет собой смесь газов, образующихся в процессе анаэробной ферментации органических веществ. Состоит он преимущественно из метана, углекислого газа, может содержать также некоторое количество водорода, кислорода, аммиака, сероводорода, паров воды.

В основе биогазовых технологий лежат сложные процессы биологического разложения органических веществ в анаэробных условиях. При этом под воздействием особой группы анаэробных микроорганизмов происходят процессы, сопровождающиеся минерализацией азотсодержащих, фосфорсодержащих и калийсодержащих органических соединений с получением этих элементов в наиболее доступных для растений формах.

Процесс разложения органических веществ условно можно разделить на четыре этапа, в каждом из которых участвуют разные группы бактерий [19, 22].

На первом этапе (гидролиз) бактерии с помощью энзимов перестраивают высокомолекулярные органические вещества (белок, углеводы, жиры, целлюлозу) в низкомолекулярные соединения – моносахариды, аминокислоты, жирные кислоты и воду. Энзимы, выделяемые гидролитическими бактериями, расщепляют органические составляющие субстрата на малые водорастворимые молекулы.

Далее расщеплением занимаются кислотообразующие бактерии. Отдельные молекулы проникают в клетки бактерий, где происходит их дальнейшее преобразование. В этом процессе частично принимают участие анаэробные бактерии, употребляющие остатки кислорода и образующие тем самым необходимые для метановых бактерий анаэробные условия. На этом этапе вырабатываются кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая, капроновая и молочная), спирты и кетоны (метанол, этанол, пропанол, бутанол, глицерин и ацетон), газы (углекислый газ, углерод, сероводород и аммиак).

После этого кислотообразующие бактерии создают из органических кислот исходные продукты для образования метана: уксусную кислоту, двуокись углерода и водород [17].

Для жизнедеятельности этих бактерий, поглощающих водород, очень важно соблюдение стабильного температурного режима.

На последнем этапе (метаногенез) образуется метан, углекислый газ и вода [29].

Все эти процессы протекают в реакторе биогазовой установки. Микроорганизмы каждой «ступени» для своей жизнедеятельности нуждаются в разных условиях. Поэтому, если установка оборудована одним реактором, необходимо создавать наиболее благоприятные условия для метанообразующих микробов, так как они особо чувствительны к факторам, препятствующим их размножению. В установках с двумя реакторами процессы гидролиза и ацидогенеза протекают отдельно от двух других, поэтому микроорганизмы могут лучше приспособливаться к условиям среды и повышать свою производительность [22].

1.3. Факторы, влияющие на состав, свойства биогаза и степень разложения органических веществ субстратов

Сбраживание как биотехнологический процесс преобразования веществ пригоден для самых разных субстратов. Спектр их широк – от конденсатов до высококалорийных отходов от производства биодизеля (глицерин), от твердых и жидких до неоднородных смесей, как, например, бытовые отходы и отходы промышленности.

Химический состав субстрата – один из основных показателей, учитываемых при проектировании производственных биогазовых установок. На его основе делают выводы о пригодности сырья к сбраживанию. Он определяет количество и качество получаемого энергоносителя. В зависимости от вида перерабатываемых отходов, данный показатель сильно варьирует [22].

Субстраты могут быть классифицированы с точки зрения их специфических качеств и пригодности к сбраживанию. На основе этого в первую очередь должно быть определено, насколько субстрат пригоден для

анаэробной ферментации, и какие техники отбора и подготовки проб необходимы для дальнейшего его исследования посредством тестов сбраживания. Подготовка субстрата к ферментации заключается, например, в нейтрализации препятствующих брожению веществ, или в придании ему желательной консистенции.

Для сбраживания используют жидкие, пастообразные, полутвердые и твердые субстраты. Они могут находиться в гомо- или гетерогенной форме. Эти показатели определяют технические расходы на взятие пробы, предварительную обработку, хранение субстрата, а также его пригодность к сбраживанию, переработке.

Основными параметрами для описания субстратов в отношении химического состава являются: ХПК, содержание влаги (или сухого вещества), содержание органического вещества (под этим часто понимают теоретически сбраживаемую часть).

В свою очередь, органическая часть может быть подразделена на жиры, белки, углеводы, лигнин. Дальнейшая характеристика возможна по содержанию углерода, азота, серы, фосфора, магния, калия. Исходя из этих параметров, можно определить потенциальную сбраживаемость субстрата, наличие ингибирующих факторов, выход газа. Например, соотношение C:N и C:S позволяет предугадать возможное снижение качества биогаза из-за появления в нем аммиака или сероводорода, образующихся в ходе процессов.

Параметры N, P, K, Mg служат для характеристики субстрата относительно переваримости и при использовании переработанного субстрата в качестве удобрения [22, 31].

Мешающие вещества в субстратах для сбраживания – это вещества, которые замедляют процесс, повреждают детали оборудования или снижают качество продуктов сбраживания. Они могут находиться в смесях твердых веществ, используемых в качестве субстратов для сбраживания. К таким компонентам относятся, например, «тяжелые вещества» (песок, камни, стекло, металлические детали, кости и косточки фруктов) и «легкие вещества» (искусственные вещества, древесина, кожа) [19].

Вид и количество мешающих веществ в основном субстрате являются основанием для выбора метода сбраживания и техники для подготовки субстрата.

Метановое брожение может протекать при низких (психрофильное), средних (мезофильное) и высоких (термофильное) температурах. Наибольшая производительность достигается при термофильном метановом брожении. Особенность метанового консорциума позволяет сделать процесс непрерывным. Для нормального протекания процесса анаэробной ферментации необходимы оптимальные условия в реакторе: температура, анаэробные условия, достаточная концентрация и определенное соотношение питательных веществ, допустимый диапазон значений рН, отсутствие или низкая концентрация токсичных веществ.

Метанобразующие микроорганизмы возникли на Земле задолго до формирования атмосферы. Как раньше, так и по сей день, они являются анаэробами, поэтому даже ограниченное количество кислорода в реакторе могло бы оказаться для них губительным, однако они находятся в симбиозе с микробами предыдущих «ступеней» – факультативными анаэробами – что и позволяет им не снижать своей продуктивности.

Чем выше температура, тем быстрее протекают химические реакции. Это относится и к процессам биологического разложения. Микроорганизмы, участвующие в синтезе биогаза, можно разделить на три группы: психро-, мезо- и термофилы.

Температурный оптимум психрофилов составляет до +15 +20⁰С. В этом случае производительность установки невелика, однако не требуется дополнительного нагревания субстрата.

Большинство метанобразующих микроорганизмов – мезофилы. Для них оптимальны температуры от +32 до +42⁰С. Установки, работающие в таком режиме, наиболее широко распространены. В них отмечается стабильность процессов и большое выделение газа.

Если применяется субстрат сомнительного происхождения или требующий для разложения высоких температур, необходимо использовать

термофильные микроорганизмы, температурный оптимум которых составляет $+40+80^{\circ}\text{C}$. В данном случае достигается наибольшее выделение биогаза, однако необходимо дополнительное нагревание субстрата; процесс брожения наиболее чувствителен к нарушениям или нерегулярности в снабжении субстратом.

По требованию к кислотности среды микроорганизмы можно также отнести к нескольким группам. Для микробов двух первых «ступеней» оптимальными являются значения $\text{pH}=4,5 - 6,3$. Они могут существовать и при слегка повышенных значениях pH , активность их немного снизится. Для продуцентов уксусной кислоты и метана необходима близкая к нейтральной среда ($\text{pH}=6,8 - 7,5$). Если все четыре фазы протекают в одном реакторе, то необходимо поддерживать кислотность, оптимальную для ацето- и метанобразующих микроорганизмов.

Независимо от количества реакторов, значение pH устанавливается автоматически, благодаря образующимся продуктам обмена. Насколько хрупко это равновесие, показывает следующая реакция. Из-за выделения углекислого газа в нейтральную среду значение pH снижается, что замедляет метаногенез и ведет к накоплению кислот, образовавшихся в фазу ацидогенеза. Это еще сильнее понижает значение pH , деятельность метанобразующих микроорганизмов прекращается. В этом случае необходимо сократить подачу субстрата, чтобы предоставить бактериям время для разложения уже имеющихся в наличии кислот.

Процессы в реакторе можно сравнить с теми, что происходят в кишечнике жвачных. На ошибки в «кормлении» микроорганизмы реагируют так же, как и животные. Кроме того, из субстрата они должны синтезировать метан, и для их нормального существования и выживания необходимы питательные вещества, микро- и макроэлементы.

Кроме того, для стабильности протекания процессов важно определенное соотношение C:N в субстрате. Если оно повышенное, то имеющийся в наличии углерод затрачивается не полностью, и не реализуется возможный потенциал образования метана. В обратном случае избыток азота идет на образование аммиака, который даже в небольших концентрациях вредит росту и развитию

микроорганизмов. Для нормального течения процессов в ферментере соотношение С:N должно находиться в пределах 10 – 30. Для достаточного обеспечения микроорганизмов питательными веществами соотношение С:N:P:S должно быть 600:15:5:1 [19, 22, 31].

Образование газа может задерживаться по разным причинам. Одной из них является присутствие в субстрате веществ, препятствующих процессу. В некоторых случаях они даже в малых количествах токсичны для микроорганизмов и тем самым затрудняют разложение органических веществ.

При подаче субстратов в реактор следует учитывать, что чрезмерное их количество может затруднять процесс брожения, а содержащиеся в них вещества – оказать отрицательное влияние на микроорганизмы (антибиотики, дезинфектанты, гербициды, соли, тяжелые металлы). Необходимые бактериям минеральные вещества в больших концентрациях также могут быть токсичными. В определенной степени микроорганизмы могут приспособляться, тогда концентрации, в которых вещества были бы губительными, лишь снижают усвояемость этих веществ. Между некоторыми вредными для бактерий веществами в процессах биологического разложения могут осуществляться взаимодействия. Так, тяжелые металлы препятствуют брожению лишь в свободной форме. Они могут быть осаждены с помощью сероводорода.

Препятствующие процессу вещества иногда образуются и во время брожения. Например, аммиак составляет определенное равновесие с концентрацией аммония в реакторе (происходит обратимая реакция между аммиаком и водой с образованием ионов аммония и гидроксид – ионов). При увеличении концентрации гидроксид-ионов (т.е. при повышении значения рН) равновесие сдвигается в сторону увеличения концентрации аммиака и уменьшения – аммония. Тогда как аммоний служит для микроорганизмов источником азота, а аммиак уже в концентрации 0,15 г/л вредит им. Повышенная концентрация этих веществ (от 3000 мг/л) может препятствовать синтезу биогаза.

Другой продукт процесса разложения органических веществ, сероводород, в свободной форме является ядом и в концентрации от 50 мг/л препятствует брожению. Однако сера является важным макроэлементом для метанобразующих микроорганизмов. С ее ионами (S^{2-}) тяжелые металлы связываются и осаждаются.

Для добычи биогаза обычно используют легкоразлагаемые органические вещества. В сельскохозяйственных установках основным субстратом служит жидкий навоз. Он стабилизирует процесс брожения, выравнивает колебания, возникающие при подаче других субстратов. Для синтеза биогаза могут использоваться испорченные корма, отходы с полей, пищевые отходы и другие биологические вещества.

Следует учитывать химический состав субстратов. Например, богатый аммонием куриный помет (а иногда и свиной навоз) смешивают с бедными азотом субстратами. Важно, чтобы в субстрате содержалось не более 15 % сухого вещества (т.е. чтобы он был пригоден для перекачивания) [17, 19, 22, 31].

1.4. Пути образования метана

Метан относится к наиболее восстановленным органическим соединениям. Его синтез является конечным этапом пищевых цепей у микроорганизмов, вызывающих брожение. Метанобразующие бактерии крайне чувствительны к присутствию кислорода, они обитают в анаэробной среде, где происходит разложение органических веществ.

Этот процесс образования биогаза (в том числе, и биометана) включает в себя несколько этапов. Вначале сложные органические полимеры (клетчатка, белки, жиры и др.) под действием природного сообщества разнообразных видов анаэробных бактерий разлагаются до более простых соединений: летучих жирных кислот, низших спиртов, водорода и окиси углерода, уксусной и муравьиной кислот, метилового спирта. Затем метанобразующие бактерии превращают органические кислоты в метан, углекислый газ и воду.

Первичные анаэробы представлены разнообразными физиологическими группами бактерий: разрушающими клеточную стенку, углеродосбраживающими (типа маслянокислых бактерий), аммонифицирующими (разлагающими белки, пептиды, аминокислоты), бактериями, разлагающими жиры и т.д. Благодаря этому составу, первичные анаэробы могут использовать разнообразные органические соединения растительного и животного происхождения, что является одной из важнейших особенностей метанового сообщества. Тесная связь между этими группами бактерий обеспечивает достаточную стабильность процесса.

Первичные анаэробы разлагают органические вещества до предшественников метана: водорода и углекислоты, ацетата, метанола, метиламидов, формиата. Ввиду субстратной специфичности метаногенов их развитие без трофической связи с бактериями предыдущих стадий невозможно. В свою очередь, метановые бактерии, используя вещества, продуцируемые первичными анаэробами, определяют возможность и скорость реакций, осуществляемых этими бактериями. Центральным метаболитом, осуществляющим регуляторную функцию в метанобразующем сообществе, является водород. За счет поддержания низкого парциального давления водорода в системе становится возможным его межвидовой перенос, меняющий метаболизм первичных анаэробов в сторону образования непосредственных предшественников метана. Если водород из системы не удаляется, то образуются более восстановленные продукты – летучие жирные кислоты и спирты. Метаболизм этих соединений осуществляется синтрофными бактериями, для жизнедеятельности которых необходимо связывание образующегося водорода метановыми бактериями.

Метанобразующие бактерии не способны использовать сложные органические соединения; они растут, используя такие субстраты, как углекислый газ, водород, формиат, метанол и ацетат. Наиболее важными природными субстратами служат углекислый газ, водород и ацетат [29].

1.4.1. Образование метана из углекислого газа и водорода

Почти все выделенные к настоящему времени метанобразующие бактерии могут расти, используя углекислый газ и водород. Углекислый газ подвергается последовательному восстановлению до метана, но образующиеся при этом промежуточные продукты формиат, формальдегид и метанол остаются прочно связанными с переносчиками, значительная часть которых к настоящему времени еще не установлена. Одним из важных переносчиков является кофермент М (2-меркаптоэтансульфоновая кислота). Метилкофермент М, судя по всему, является непосредственным предшественником метана. Кроме того, промежуточным соединением при образовании метана может служить метилкобаламин.

Оксид углерода (VI) восстанавливается до окислительного уровня формиата и формальдегида с образованием соединения переносчик – метил. Затем метильная группа непосредственно или через V_{12} переносится на кофермент М. На этапе последней восстановительной реакции образуется метан [11].

1.4.2. Межвидовой перенос водорода

Образование метана из углекислого газа и водорода – очень эффективный механизм использования водорода, выделяющегося при брожении. В рубце жвачных животных при анаэробном пищеварении, когда из углекислого газа и водорода в изобилии образуется метан, в результате жизнедеятельности метанобразующих бактерий парциальное давление водорода сохраняет низкое значение, соответствующее 10^{-4} атм. Это имеет большое значение. При высоком парциальном давлении водород может образоваться только из пирувата из формиата; при низких парциальных давлениях становится возможным выделение водорода из $NADH_2$ и других переносчиков водорода. При значениях парциального давления водорода ниже 10^{-3} атм. изменение свободной энергии процесса выделения водорода из $NADH_2$ является величиной отрицательной. Так, например, в смешанных бактериальных культурах, где благодаря жизнедеятельности метанобразующих бактерий поддерживается низкое парциальное давление водорода, другие процессы

брожения сдвигаются в сторону образования большого количества восстановленных органических соединений [29].

1.4.3. Образование метана из формиата и метанола

Формиат – хороший субстрат для многих метанобразующих бактерий; он сначала превращается в углекислоту и водород и, следовательно, не является прямым предшественником метана.

Метанол – хороший субстрат для отдельных видов метанобразующих микроорганизмов. Он служит прямым предшественником метана. В клетках использующих его бактерий имеется ферментная система, катализирующая превращение метанола и гидридокобаламина в метилкобаламин, из которого образуется метан. Восстановительные эквиваленты для образования метана из метилкобаламина через метилкоэнзим М образуются в результате реакции окисления метанола до углекислого газа. Это окисление происходит через стадии образования метилтетрагидрофолята, метилентетрагидрофолята, метенилтетрагидрофолята и формилтетрагидрофолята. Из последнего соединения при участии формилтетрагидрофолят-синтетазы образуется формиат. Конечная стадия окисления катализируется формиатдегидрогеназой, которая переносит водород на переносчик F_{420} [8].

1.4.4. Ацетатное брожение

Ацетат относится к наиболее важным субстратам для образования метана. Он преобразуется отдельными видами метанобразующих бактерий в метан и углекислый газ. Углерод метильной группы ацетата вместе со связанными с ним атомами водорода превращается в метан, а углекислый газ образуется из карбоксильной группы ацетата.

Существуют клостридии, которые почти полностью сбрасывают гексозы до ацетата. Они не обладают способностью к выделению водорода и образованию восстановленных соединений, таких как лактат, этанол или бутират. Метаболизм этих соединений протекает следующим образом.

Сначала гексоза распадается до пирувата. Далее одна молекула пирувата распадается до ацетата. Восстановительные эквиваленты, аккумулярованные в форме восстановленных коферментов, используются для восстановления

углекислого газа до связанной с переносчиком метильной группы. Пируват и метильная группа вступают в транскарбоксилазную реакцию с образованием двух молекул ацетат.

Углекислый газ восстанавливается до формиата при участии формиатдегидрогеназы. Фермент содержит селен и вольфрам, что отличает его от формиатдегидрогеназы кишечной палочки, у которой молибдат не может быть заменен на вольфрамат.

Затем в реакции, катализируемой соответствующей синтетазой, формиат превращается в формилтетрагидрофолят. В результате реакций восстановления образуется метилтетрагидрофолят. Далее следует перенос метильной группы на V_{12} -содержащий белок, и в транскарбоксилазной реакции из пирувата и из метильной группы, связанной с V_{12} , образуются две молекулы ацетата [8].

1.5. Особенности анаэробной ферментации разных видов

животноводческих отходов

Теоретически все органические вещества можно хотя бы частично разложить как аэробным, так и анаэробным путем. Принципиальным правилом является то, что твердые, со сложной структурой материалы – такие как древесина и солома – лучше подходят для аэробных условий, то есть компостирования, в то время как текучие, жидкие материалы – навоз, отходы продуктов питания, жиры и т.д. лучше разлагаются в анаэробных условиях, то есть при брожении. Выбор метода (брожение или компостирование), которым их лучше всего перерабатывать, зависит, в первую очередь, от содержания сухого вещества.

Для переработки отходов с применением биогазовых технологий необходимо, чтобы содержание сухого вещества в субстрате составляло 5 – 15%. Если этот показатель ниже 5%, то процессы будут происходить медленнее, что окажет существенное негативное влияние на рентабельность. 15% содержания сухого субстрата является верхней границей, при которой субстрат еще можно перекачивать насосом, перемешивать смешивать.

Важным является соотношение углерода и азота, которое должно составлять от 10 : 1 до 40 : 1. В этом плане отходы сельскохозяйственных животных создают благоприятные условия как для анаэробного, так и для аэробного брожения, поскольку они имеют сбалансированный состав питательных веществ и большой буферный потенциал. При составлении «рациона» биогазовой установки важно, чтобы загрузка реактора была как минимум меньше 4 кг – еще лучше, если меньше 3 кг – органического вещества на 1 м³ объема реактора, независимо от вида субстрата или его смеси.

Смесь, состоящая из множества разных субстратов, в зависимости от вида субстратов, имеет очень разные характеристики по расслоению. Это в свою очередь влияет на образование плавающей корки и оседание.

Всегда действует правило: чем гуще субстрат или смесь, тем менее она склонна к расслоению. Гомогенная смесь с небольшим размером составляющих частиц и высоким содержанием сухого вещества, например навоз крупного рогатого скота, перемешанный с растительными косубстратами, имеет небольшую склонность к расслоению. Повышенную склонность к расслоению имеет текучий жидкий навоз свиней и жидкий куриный помет, сточная вода в сочетании с растительными косубстратами (например, с неизмельченной свежей соломой, скошенной травой и т.п.) [31].

Птичий помет – это продукт обмена веществ коллоидной консистенции, серо-зеленого цвета, комковато-пористой структуры, выделяемый из организма птицы в виде смеси мочи и кала. Основное направление использования помета – удобрение сельскохозяйственных культур. Внесение помета в почву в течение всего года невозможно, поэтому на протяжении нескольких месяцев его накапливают в помехранилищах. При всех существующих способах хранения помета из него теряется азот, поскольку конечным продуктом азотистого обмена у птиц является мочевая кислота, составляющая около 60% от общего содержания азотистых веществ в помете. Мочевая кислота под действием уробактерий и выделяемого ими фермента уреазы расщепляется до аммиака и углекислоты. Этот процесс идет как в присутствии кислорода воздуха, так и без

него и ускоряется при контакте помета с водой, что приводит к потерям азота в виде аммиака [3].

Для сокращения потерь питательных веществ при хранении помета используют различные приемы его переработки: аэробная и анаэробная ферментация, добавление химических реагентов, смешивание с веществами, способными уничтожать неприятный запах и закреплять азот, термический метод обезвоживания и обеззараживания. Кроме того, добавление в помет торфа, древесных опилок, лигнина или соломы заметно снижает потери азота.

Выход помета зависит от вида птицы, ее возраста, рациона и способа содержания. В современном птицеводстве в основном применяют клеточную и напольную систему содержания. При напольной системе получают смесь помета с подстилкой (в виде опилок, соломы). Важную роль играет также способ удаления помета (гидросмыв, скребковый механизм и т. д.). На содержание сухого вещества в помете, скорость разложения органических веществ в процессе накопления или хранения заметное влияние оказывает испарение из него влаги [15, 9, 12, 13, 16].

Помет кур содержит перья, которые склонны к формированию плавающей корки, в то же время, вследствие особенностей кормления, он содержит большое количество мела и песка, поэтому следует учесть также выпадение осадка [22].

Жвачные животные являются классическим примером проявления симбиоза между животным организмом и микрофлорой, обитающей в преджелудках. Биологическая сущность такого симбиоза состоит в том, что микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности обеспечивают превращение составных частей с корма в преджелудках в такое состояние, при котором они легко всасываются и используются организмом животного, образуют новые, необходимые организму метаболиты (бактериальный белок, аминокислоты, витамины, органические кислоты), подготавливают вещества для лучшего переваривания и усвоения в нижележащих отделах желудочно-кишечного тракта. Организм животного, в свою очередь, обеспечивает

оптимальные условия для жизнедеятельности микроорганизмов, обитающих в его пищеварительном тракте.

В рубце жвачных температура несколько выше, чем в прямой кишке, что во многом зависит не только от интенсивности кровоснабжения, но и от анаэробного брожения в рубце, и составляет 38 – 42 °С. Относительно постоянные кислотность, ионный состав содержимого, а также достаточное количество жидкости способствуют обеспечению нормальной жизнедеятельности микроорганизмов. Кислотность рубцового содержимого находится на уровне от 6,8 до 7,2, создавая тем самым благоприятные условия для микрофлоры. Частый прием корма обеспечивает снабжение бактерий питательной средой.

Благодаря деятельности микроорганизмов, питательные вещества корма подвергаются сложным превращениям (ферментации), в результате которых образуются простые растворимые соединения: аммиак, аминокислоты, летучие жирные кислоты, которые используются организмом животного как энергетический материал. Основная масса органического вещества рациона жвачных представлена углеводами (до 80%). Это такие высокомолекулярные соединения, как клетчатка, крахмал, гемицеллюлоза и др. Они перевариваются в основном в рубце, где расщепляются до 95% сахаров и крахмала и до 50% переваримой клетчатки корма. Лишь незначительное количество растворимых углеводов и до 50% потребленной клетчатки переходят в нижележащие отделы пищеварительного тракта, где продолжается их переваривание [14].

По выходу газа самые низкие показатели имеет навоз скота. Крупный рогатый скот, как все жвачные животные, благодаря особой микрофлоре желудка, содержащей среди прочих и метановые бактерии, а также длинному кишечному тракту и сильному измельчению легко перевариваемых веществ, потребляет существенное количество сырой клетчатки. Однако этот недостаток в некоторой степени компенсируется высоким содержанием сухого вещества [2, 17].

У свиней коэффициент переваривания корма гораздо ниже, что обусловлено однокамерным желудком и коротким кишечником. Поэтому

выход газа из навоза свиней существенно выше, чем из навоза крупного рогатого скота из-за того, что содержит множество неразложенных, не использованных организмом питательных веществ. Куры, как и все птицы, имеют короткий пищеварительный аппарат, что обуславливает их малый вес. Переваривание является неполным. В помете содержится большое количество веществ, пригодных к перевариванию. Поэтому помет дает самые высокие показатели выхода газа. Однако, он настолько богат сухой массой, что, как правило, его необходимо разбавлять водой. К тому же, высокое содержание азота может вызвать проблемы с биологическим процессом анаэробной ферментации [2, 17].

Смесь навоза скота, свиней и куриного помета помогает избежать трудностей, сопутствующих моносбраживанию фекалий отдельных видов животных. Таким образом успешно работают отдельные биогазовые установки. Вследствие специализации в сельском хозяйстве многие биогазовые установки загружаются навозом одного вида животных; в основном это скот (молочные коровы, мясные быки, молодняк скота). Меньшее количество установок работает на навозе откормочных свиней, и лишь незначительное количество – на птичьем помете [2, 17].

Степень разложения указывает, какой процент органического сухого вещества разложился в пределах заданного времени брожения. Полное разложение до состояния минерализации теоретически возможно только тогда, когда субстрат не содержит лигнина. На практике полное разложение требовало бы очень длинного периода брожения, поскольку скорость разложения не всегда остается одинаковой – наоборот, после прохождения начального этапа она заметно снижается, соответственно падает и газообразование. В производственных масштабах это означает, что последние порции от общего количества добытого газа будут стоить высоких затрат. Высокая степень разложения зависит от состава субстрата, отображает производство газа и к ней стоит стремиться. На практике максимальное разложение может составлять до 70% [22].

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Основные принципы постановки Хоэнхаймского теста выхода биогаза

Основой для создания Хоэнхаймского теста выхода биогаза стал Хоэнхаймский кормовой тест, который позволяет дать оценку энергии корма путем химического анализа и определения количества образовавшегося газа с применением кишечного сока *in vitro*. В основе этого испытанного способа – стеклянные шприцы со шкалой объемом от 100 мл каждый, служащие реакторами. С одной стороны к шприцу герметично крепится газовая трубка, которая может перекрываться зажимом. Щель между стеклянной колбой и поршнем герметизируется с помощью стойкого к анаэробному разложению геля (силиконовый гель).

Стеклянные колбы помещаются горизонтально в лунки снабженного мотором ротора – за счет его медленного вращения обеспечивается перемешивание субстратов. Вся эта конструкция встроена в термостат, где устанавливается необходимая для сбраживания температура.

Для постановки эксперимента по сбраживанию нужен вспомогательный субстрат, содержащий необходимые для анаэробного разложения бактериальные культуры. С этой целью используется, например, перебродившая жижа из реактора сельскохозяйственной биогазовой установки. Храниться этот вспомогательный субстрат должен в герметичной емкости и при определенной температуре. Для его культивирования приспособлены также проточные или накопительные (непроточного типа) лабораторные биогазовые установки. Вспомогательная жидкость адаптируется к тест-субстрату, как правило, во время эксперимента. Однако при этом можно наблюдать, что она не слишком «проголодалась» и проявляет достаточную жизнеспособность. С другой стороны, она должна быть не слишком «сытой», т.к. впоследствии может образовывать слишком много «собственного» газа, что нежелательно влияет на точность эксперимента. Вспомогательная жижа должна храниться при определенной температуре и 1 – 2 раза в неделю «подкармливаться» не содержащей вредных для нее веществ жижой КРС. По сравнению с

необработанной жижой из сельскохозяйственной установки, при использовании в эксперименте культивированной в лаборатории жижи значительно снижается отрицательное воздействие на результаты ее неоднородности (а, следовательно, и разной способности отдельных проб к газообразованию). Это проявляется при сравнении результатов параллельных проб.

Ввиду малого объема реактора (необходимое для одного реактора количество тестируемого субстрата составляет менее 1 г) взятие и подготовка пробы имеет особое значение. В зависимости от содержания сухого вещества, для эксперимента берут по 1 кг и более каждого субстрата в натуральной массе. В пробах определяют содержание сухого и органического вещества, золы. После этого субстраты сушат в термошкафу в течение 48 ч при температуре 50 – 60°C. Этот метод используется при анализе кормовых средств; он не оказывает значительного влияния на способность к газообразованию. После сушки берут 100 г субстрата с содержанием сухого вещества минимум 85%. Затем пробы измельчают до диаметра частиц не более 1 мм. Для этого используют приспособления, которые размалывают субстрат с минимальным образованием пыли. Подготовка пробы позволяет получить для каждого реактора навеску, соответствующую 500 г субстрата в натуральной массе. Такая комбинация приемов сушки и измельчения также соответствует существующим способам подготовки проб при исследованиях кормовых средств. Чтобы можно было упорядочивать и регистрировать для научного применения результаты исследования субстратов с сильно колеблющимся составом, например сенаж травяной, рекомендуется применять те же методы, как при анализе кормовых средств по ван Зюсту. Для этого необходимо ок. 70 г подготовленного субстрата.

Вспомогательный субстрат просеивают и выдерживают на водяной бане при постоянном помешивании и подаче углекислого газа. В подготовленные колбы помещают сначала ок. 30 мл вспомогательного субстрата. С помощью аналитических весов отвешивают 500 мг тестируемого субстрата. В соотношении между вспомогательным и тестируемым субстратом навеска вспомогательного не должна по массе превышать навеску тестируемого.

Большая часть образуемого газа должна выделяться именно из тестируемого субстрата; специфический выход газа из вспомогательного материала может оказывать значительное влияние на результаты. В зависимости от содержания энергии, соотношение тестируемого субстрата и вспомогательной жидкости должно составлять 2 – 3 : 1 по концентрации сухого вещества.

Колбы герметично закрывают обработанным силиконовым гелем поршнем, предварительно вытеснив из них оставшийся воздух. Подготовленные таким образом колбы помещаются в ротор и, как правило, находятся там при температуре +35°C (в мезофильном режиме), пока не начнет выделяться газ. Согласно DIN 38 414 (часть 8) [20], эксперимент заканчивается, когда в сутки выделяется газ объемом, равным 1% от количества газа, образовавшегося до сих пор. Для каждого тестируемого субстрата необходимо приготовить как минимум 3 пробы; в каждом эксперименте следует заложить также минимум 3 колбы со вспомогательным субстратом в качестве нулевого варианта. Чтобы сравнить результаты экспериментов, которые были заложены не одновременно, в каждом опыте используют стандартный субстрат с известным потенциалом выхода метана. Таким образом осуществляют постоянный контроль за течением процессов в тестируемом и вспомогательном субстратах.

Как только в реакторе образуется достаточное количество биогаза, шкалы колбы считывают его объем, с помощью поршня выпускают его и анализируют состав. После снова герметично закрывают, записывают данные.

2.2. Материал и методы исследований

В качестве субстратов протестирован навоз животных и помет кур учебно-физиологического комплекса Белгородского ГАУ и личного подсобного хозяйства: навоз кроликов, навоз крупного рогатого скота, навоз лошадей, навоз овец, помет куриный (4 вида: цыплят-бройлеров, 2 вида кур-несушек, кур комбинированного направления продуктивности личного подсобного хозяйства).

В исходных субстратах определяли содержание влаги, сухого остатка, органического вещества и золы. При этом использовали соответствующие стандартные методики:

1. ГОСТ 26712-94 «Удобрения органические. Общие требования к методам анализа» [4],
2. ГОСТ 26713 – 85 «Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка» [5],
3. ГОСТ 26714 – 85 «Удобрения органические. Метод определения золы» [6],
4. ГОСТ 27980 – 88 «Удобрения органические. Методы определения органического вещества» [7].
5. «Messmethodensammlung Biogas: Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich» [27].

Степень разложения органических веществ, выход биогаза и метана с единицы внесенного органического вещества рассчитывали согласно VDI 4630 (2006): «Vergärung organischer Stoffe; Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche» [31] по массе выделившегося биогаза согласно уравнению:

$$m_{\text{biogas}} = V_{\text{biogas}} * (1,96 * C_{\text{CO}_2} / 100 + 0,73 * C_{\text{CH}_4} / 100),$$

где:

m_{biogas} – масса биогаза (г),

V_{biogas} – объем биогаза (л_н),

C_{CO_2} – концентрация углекислого газа (%),

C_{CH_4} – концентрация метана (%).

Результаты исследований сравнивали с данными KTBL [24], используемыми при планировании биогазовых станций в России.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Характеристика исходных субстратов

Биогазовая продуктивность субстратов напрямую зависит от их химического состава, в частности – от содержания веществ, способных разлагаться в условиях среды реактора биогазовой установки. На практике для первичной оценки субстратов определяют, как правило, содержание сухого вещества и органики. На основе этих данных в промышленном масштабе рассчитывают объем реактора, норму и кратность загрузки субстрата и т.п., при постановке лабораторного Batch-эксперимента – соотношение инокулума и субстрата, массу навесок.

Данные о содержании сухого вещества и органики в субстратах приведены в таблице 1.

Таблица 1. - Характеристика исходных субстратов

Субстраты	В свежих субстратах из России		В субстратах из России после сушки		В субстратах из Германии	
	СВ [%НМ]	ОСВ [%СВ]	СВ [%НМ]	ОСВ [%СВ]	СВ [%НМ]	ОСВ [%СВ]
Инокулум	-	-	-	-	5,3	63,8
Стандарт-субстрат 1 (сено)	-	-	-	-	92,6	90,3
Стандарт-субстрат 2 (комбикорм)	-	-	-	-	91,0	92,6
Помет кур (личное подсобное хозяйство)	37,1	74,8	92,6	64,0	32 ^[22]	63 – 80 ^[22]
Помет кур-несушек 1	34,0	75,8	93,6	76,3		
Помет кур-несушек 2	53,6	76,9	93,7	71,9		
Помет цыплят-бройлеров	58,1	92,2	92,8	88,4		
Навоз овец	44,1	86,6	92,1	88,3	11,1 – 24 ^[30, 32]	77,09 – 83,6 ^[30, 32]
Навоз кроликов	25,8	91,0	93,4	91,8	50 ^[18]	-
Навоз лошадей	25,8	89,7	93,4	91,7	18,9 – 45,9 ^[26]	14,7 – 41,7 ^[26]
Навоз крупного рогатого скота	17,0	87,8	93,1	86,0	8 – 25 ^[22]	68 – 82 ^[22]

Содержание сухого вещества в исследуемом помете кур (из России) в среднем составило 45,7 %, что превосходит среднее значение показателя

помета кур из Германии на 14 %, содержание органического вещества превосходит на 8 % (80 % в сравнении с 72 %). В навозе овец из России сухого вещества больше на 26,6, органики – на 6,2 % (44,1 по сравнению с 17,5 и 86,6 по сравнению с 80,4% соответственно). Навоз крупного рогатого скота из России превосходит аналогичный субстрат из Германии по данным показателям на 0,5 и 12,8 % соответственно. Сухого вещества в навозе лошадей из России на 2,2 % меньше, а органики – на 14,7 % выше. Навоз кроликов из России уступает по содержанию сухого вещества на 24,2 %.

3.2. Биогазовая продуктивность субстратов

Основными показателями биогазовой продуктивности субстратов являются: специфический выход биогаза и концентрация метана в биогазе (таблица 2).

Таблица 2. - Биогазовая продуктивность субстратов

Субстраты	Специфический выход биогаза [м ³ /кг ОСВ]		Содержание метана, %	
	Субстраты из России	Субстраты из Германии	Субстраты из России	Субстраты из Германии
Инокулум	0,012		55	
Стандарт-субстрат 1 (сено)	0,505		53	
Стандарт-субстрат 2 (комбикорм)	0,670		53	
Помет кур (личное подсобное хозяйство)	0,375	0,250 – 0,450 ^[22]	54	60 ^[22]
Помет кур-несушек 1	0,339		59	
Помет кур-несушек 2	0,387		58	
Помет цыплят-бройлеров	0,456			
Навоз овец	0,189	0,252 – 0,301 ^[30]	62	72,7 – 81,3 ^[30]
Навоз кроликов	0,390		57	64 ^[21]
Навоз лошадей	0,116	0,305 ^[24]	65	54 ^[24]
Навоз крупного рогатого скота	0,134	0,200 – 0,500 ^[22]	66	60 ^[22]

Специфический выход биогаза – выход биогаза на единицу внесенного органического вещества, приведенный к нормальным условиям.

Концентрацией метана обусловлена энергетическая ценность биогаза. Биогаз горюч при содержании в нем не менее 45% метана.

Анализ биогазовой продуктивности субстратов показал, что помет кур из России дает несколько больший выход биогаза (на 4,85 %), однако содержание в нем метана на 2,75 % ниже. У исследуемого навоза овец и выход биогаза, и содержание в нем метана ниже – на 31,6 и 15 % соответственно. Содержание метана в биогазе из навоза российских кроликов на 7 % ниже. Выход биогаза из навоза лошадей и крупного рогатого скота из России соответственно на 38,0 и 38,3 % ниже, концентрация метана ниже на 11 и 6 % соответственно.

3.3. Биодegradация органического вещества субстратов

Для условий Белгородской области России немаловажное значение имеет степень биологической деградации субстратов, т.к. биогазовые технологии здесь играют важную роль в утилизации отходов сельского хозяйства.

Степень разложения – сокращение количества органического вещества в процессе анаэробной ферментации; определяется как разница содержания органического вещества до и после сбраживания.

Показатели анаэробной разлагаемости субстратов приведены в таблице 3.

Таблица 3. - Биологическая деградация субстратов

Субстрат	Степень разложения органического вещества, %	
	Субстраты из России	Субстраты из Германии
Инокулум		1,6
Стандарт-субстрат 1 (сено)		65,7
Стандарт-субстрат 2 (комбикорм)		87,1
Помет кур (личное подсобное хозяйство)	48,8	67
Помет кур-несушек 1	41,8	
Помет кур-несушек 2	48,2	
Помет цыплят-бройлеров	49,1	
Навоз овец	22,6	26,2 – 32,23 ^[30]
Навоз кроликов	49,1	-
Навоз лошадей	13,5	39,5
Навоз крупного рогатого скота	15,4	24

При небольших объемах реакторов и при высокой точности измерений данный показатель соответствует массе образовавшегося биогаза, выраженной в % от общей массы заложенных в реактор субстратов.

Все субстраты российского происхождения уступают по степени биодegradации: помет кур в среднем на 20 %, навоз овец, крупного рогатого

скота и лошадей – на 6,6, 8,6 и 26 % соответственно. Данных о степени разложения навоза кроликов в литературных источниках не приводится, а при отсутствии данных о специфическом выходе биогаза расчет этого показателя невозможен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изученные российские субстраты, за исключением навоза кроликов и лошадей, по содержанию сухого вещества превосходят субстраты из Германии; по содержанию массовой доли органического вещества немецким уступает лишь навоз лошадей.

В целом навоз крупного рогатого скота и лошадей из России уступают аналогичным субстратам из Германии по выходу биогаза, однако превосходят их по содержанию метана. Помет кур из России несколько превосходит аналогичный субстрат из Германии по выходу биогаза, однако уступает ему в содержании метана. Навоз российских овец значительно уступает по обоим показателям; навоз кроликов уступает по содержанию метана, данных по выходу биогаза в литературе не приводится.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биоэнергетика: мировой опыт и прогноз развития: Науч. ан. обзор. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 204 с.
2. Выход биогаза из навоза [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rosbiogas.ru/literatura/biogazovie-ustanovki-prakticheskoe-posobie/vixod-biogaza-iz-navoza.html>. – (Дата обращения: 07.12.2016)
3. Гнеуш А.Н. Технология получения и комплексное использование биопрепаратов кормового и зоогигиенического назначения при выращивании птицы мясного направления [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kubsau.ru/upload/iblock/6f4/6f4749680b13d4041dc61f297fada70c.pdf>. – (Дата обращения: 10.12.2016)
4. ГОСТ 26712-94 «Удобрения органические. Общие требования к методам анализа».
5. ГОСТ 26713 – 85 «Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка».
6. ГОСТ 26714 – 85 «Удобрения органические. Метод определения золы».
7. ГОСТ 27980 – 88 «Удобрения органические. Методы определения органического вещества».
8. Готтшалк Г. Метаболизм бактерий/Г.Готтшалк. – М.: Мир, 1982. – 310 с.
9. Дабаева М. Д. Эколого-безопасная утилизация отходов: монография / М.Д. Дабаева, И.И. Федоров, А.И. Куликов. Улан-Удэ: Бурятская ГСХА, 2001. – 94 с.
10. Зиатдинов Ф.З., Салихов Д.З., Аксенова Н.Н., Сотников М.В. Анализ технических средств для перемещения жидкого навоза и птичьего помёта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2015/pdf/15124.pdf>. – (Дата обращения: 11.12.2016)
11. Иларионов С.А. Образование метана по одноуглеродному пути в сообществах микроорганизмов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/obrazovanie-metana-po-odnouglerodnomu-puti-v-soobshchestvakh-mikroorganizmov>. – (Дата обращения: 11.12.2016)

12. Лысенко В. Утилизация органических отходов / В. Лысенко // Животноводство России. – 2007. – No 3. – С. 8 – 9.
13. Маренюк, Г.В. Гигиенические аспекты применения отходов животноводства в сельском хозяйстве / Г.В. Маренюк, А.П. Дискаленко, Г.М. Пономаренко, Д.И. Сирецяну // Гигиена и санитария. –1981. – No 1. – С. 68–71.
14. Особенности пищеварения жвачных животных [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://oladki.ru/proizvodstvo-govyadiny/osobennosti-pishhevareniya-zhvachnyx-zhivotnyx.html>. – (Дата обращения: 07.12.2016)
15. Птичий помет [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://wineworld.narod.ru/pomet1.html>. – (Дата обращения: 10.12.2016)
16. Салихов Д.З., Аксенова Н.Н. Совершенствование поточно-технологической линии удаления куриного помёта и техническое обслуживание предлагаемого спирально-винтового транспортера [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2015/1236/13714>. – (Дата обращения: 10.12.2016)
17. Эдер Б., Шульц Х. Биогазовые установки. Практическое пособие [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://libed.ru/knigi-nauka/350087-1-barbara-eder-haync-shulc-biogazovie-ustanovki-prakticheskoe-posobie-osnovi-planirovaniya-stroitelnie-raboti-t.php>. – (Дата обращения: 11.12.2016)
18. Ausgleichleistungen in Wasserschutzgebieten gemäß § 51a NGW für das Erntejahr 2005. Berechnungsgrundlagen der Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 107 S.
19. Biogas – eine natürliche Energiequelle [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eduhi.at/dl/biogas1.pdf>. – (Дата обращения: 10.12.2016)
20. DIN 38 414 – 8: 1985-06 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Faulverhaltens (S 8) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.beuth.de/de/norm/din-38414-8/1209064>. – (Дата обращения: 08.12.2016)
21. Energie aus dem Kaninchenstall [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.buw.uni-kiel.de/wp-content/uploads/2011/11/hp2_2011.pdf

22. Handreichung. Biogasgewinnung und -nutzung. – Institut für Energetik und Umwelt gGmbH, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V.: Gülzow, 2006. – 232 S.

23. Hellfrich D.; Oechsner H. (2003): Hohenheimer Biogasertragstest. Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse. Agrartechnische Forschung (9) Heft 3, S.27 – 30

24. KTBL: Faustzahlen Biogas [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ktbl.de/shop/produktkatalog/show/Product/19506/>

25. Leitfaden Biogas Von der Gewinnung zur Nutzung [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/l/e/leitfadenbiogas2013_web_komp.pdf. – (Дата обращения: 10.12.2016)

26. Mönch-Tegeeder, M. Untersuchungen zur Verwertbarkeit von Pferdemist im Biogasprozess [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://opus.uni-hohenheim.de/volltexte/2014/987/>. – (Дата обращения: 09.12.2016)

27. Pfeiffer, D.; Dittrich-Zechendorf, M. (2012): Messmethodensammlung Biogas: Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich. Leipzig, Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ)

28. Pferdemist in Biogasanlagen [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.harms-info.de/pferdemist-in-biogasanlagen>. – (Дата обращения: 01.12.2016)

29. Sahn H.. Biologie der Methanbildung/ Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) № 11, Verlag Chemie GmbH, S. 854 – 863.

30. Shan M. Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Biogasgewinnung aus Schaf- und Ziegenkot. Diss. Dr. Sc. agr. Stuttgart-Hohenheim, 1992 – 151 S.

31. VDI 4630 (2006): «Vergärung organischer Stoffe; Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche». Beuth Verlag GmbH, 92 S.

32. Wellinger A. Biogas-Handbuch: Grundlagen, Planung, Betrieb landwirtschaftliche Anlagen. Wirz, 1984.