



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

ЕНЕРГОМАШИНОСТРОИТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ

Катедра „Хидроаеродинамика и хидравлични машини“.

Маг. инж. Анелия Иванова Цанова Донева

**ИЗСЛЕДВАНЕ ЕФЕКТИВНОСТТА НА БИОГАЗ,
ГЕНЕРИРАН ОТ НАШИ ОРГАНИЧНИ ОТПАДЪЦИ
И ТЕХНОЛОГИЧНИ СИСТЕМИ ЗА
ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕТО МУ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.4. Енергетика

Научна специалност: Енергопреобразуващи технологии и системи

Научен ръководител:

Проф. д-р инж. Ивайло Гинев Ганев

СОФИЯ, 2018 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „ХАД и ХМ“ към Енергомашиностроителен факултет на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 12.07.2018г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 12.11.2018 г. от 13.00 часа в Конферентната зала на БИЦ на Технически университет – София на открито заседание на научното жури, определено със Заповед № ОЖ - 251/19.07.2018 г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. Проф. д-р инж. Бончо Бонев – председател
2. Проф. д-р инж. Ивайло Ганев – научен секретар
3. Проф. д-р инж. Александър Кирий
4. Доц. д-р инж. Васил Йорданов
5. Доц. д-р инж. Тодор Чакъров

Рецензенти:

1. Проф. д-р инж. Бончо Бонев
2. Проф. д-р инж. Александър Кирий

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Енергомашиностроителен факултет на ТУ-София, блок № 2, кабинет № 2345.

Дисертантът е задочен докторант към катедра „ХД и ХМ“ на Енергомашиностроителен факултет. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Анелия Иванова Цанова Донева

Заглавие: ИЗСЛЕДВАНЕ ЕФЕКТИВНОСТТА НА БИОГАЗ, ГЕНЕРИРАН ОТ НАШИ ОРГАНИЧНИ ОТПАДЪЦИ И ТЕХНОЛОГИЧНИ СИСТЕМИ ЗА ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕТО МУ

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

През последните десетилетия все по-актуален става въпросът с намаляване количеството традиционни източници на енергия вследствие рязкото нарастване на експлоатацията им, както и евентуалните последици за околната среда от използването на атомната енергия. Това наложи намирането на алтернативни екологично чисти енергийни източници. Пресечна точка на търсенията по посочените проблеми - екологичния и енергийния е възможността органичните отпадъци да се трансформират до горива (газови смеси) като същевременно се пречистват. Това може да бъде осъществено чрез контролиран анаеробен процес на биодеградация на органични съединения, известен като метанова ферментация, водещ до получаване на т.н. биогаз, чиито основен компонент е метан.

Производството на възобновяема енергия от биомаса е един модерен начин за комплексно решаване на въпроси, свързани с оползотворяване на биологичните отпадъци, производство на възобновяема енергия и осъществяване целите на Европейския съюз за устойчива енергетика и опазване на околната среда. Биогазовите технологии са уникални с това, че позволяват извличане на енергийния потенциал от широк спектър органични отпадъци, включително и такива с високо съдържание на вода. Получените полезни продукти са: биогаз, електроенергия, топлина, висококачествен органичен тор и въглероден диоксид за използване в промишлеността. Изграждането на биогазови инсталации за производство на биогаз и електроенергия ще позволи на страната ни да стане по-независима в енергийно отношение и за намаляване на емисиите от въглероден диоксид [5, 6]. Нарастващите изисквания за използване на все повече възобновяеми енергийни източници налага търсене на нови начини за тяхното управление, диагностика и мониторинг [3, 4, 7].

Поради сложните взаимодействия между различните видове микроорганизми, участващи в нея и комплексните трансформации на замърсяващата органика [42], метановата ферментация е силно нестабилен процес. Това налага необходимостта от интензификация и стабилизация на процеса чрез добавяне в средата на различни стимулиращи субстанции, оказващи благоприятно въздействие върху бактериалния метаболизъм. Като всеки биохимичен процес, метановата ферментация е трудна за контролиране [4, 10], поради неспособността за цялостно повлияване вътрешната среда на клетките чрез манипулиране външното обкръжение, в което се развиват. Върху нейното протичане оказват влияние различни фактори, чието изследване би било от изключителна полза с оглед мониторинг и оптимизация на процеса. Детайлното и прецизно проучване на анаеробната биодеградация, както от биологичен аспект, така и от гледна точка на математическото моделиране би могло да осигури максимален добив на продукт-биогаз, съчетан с висока степен на пречистване на субстратите [9].

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Основната цел на дисертационния труд е изследване на ефективността при производството на биогаз, генериран при анаеробно разграждане на смеси от органични отпадъци.

За постигането на тази цел е необходимо да се решат следните основни задачи:

- Систематизиране, обобщаване и сравнение на основните категории работни параметри за оценка на ефективността на инсталациите за биогаз.
- Систематизиране и сравнение на технико-технологични концепции за производство и енергийно оползотворяване на биомаса.
- Разработване на алгоритъм за определяне на енергийно мощностните показатели на биомаса.
- Обобщаване и класифициране на основните модели и особености в математическото моделиране на биотехнологичните процеси - анаеробната биодеградация.
- Разработване на лабораторна постановка за експерименталните изследвания.
- Експериментално изследване на анаеробно разграждане на различни процентни смеси български органични отпадъци до получаването на биогаз – метан. За целта да се проведат следните изследвания:
 - Провеждане на анаеробно разграждане на смес от отпадъчни органични материали: домакинска смет, отпадъци от растителни мазнини, от млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност (сметана), бирена каша с торова маса от ЕРД - при периодичен режим и използване на биошлам от работещ анаеробен реактор, като източник на метаногенни микроорганизми - закваска.
 - Изследване на непрекъснат процес на анаеробно разграждане на смеси от отпадъчни продукти с излишна активна утайка от пречиствателна станция за отпадни води в различни съотношения при използване на биошлам от работещ анаеробен реактор, като източник на метаногенни микроорганизми - закваска.

Методи за изследване

Анаеробната биодеградация е осъществена в конструирана от нас лабораторна инсталация. Съдържанието в анаеробния биореактор е анализирано за следните параметри преди и след разлагането: Общо количество сухо вещество (TS), сухо органично вещество (VS), pH, количество получен биогаз и състав. Общото количество сухо вещество (TS)

и общото количество сухо органично вещество (VS) са измерени в съответствие със съответните Стандартни методи за анализ.

Научна новост

Определени са най-подходящите процентни смеси български органични отпадъци, техния състав и характеристики. Използването на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана и излишна активна утайка, и спиртна шлемпа- с излишна активна утайка в процеса на анаеробно разграждане е уникален и иновативен.

Практическа приложимост

Получените лабораторни данни могат да бъдат използвани като изходна база за експлоатацията на промишлени биореактори.

Апробация

Резултатите от изследванията и методите за анализ в дисертационния труд са публикувани и докладвани на международни конференции: Научни конференции ЕМФ 2001, 2002, Енергиен Форум 2002, 2003, 2008 и 2012г.

Публикации

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 6 броя статии, от които две самостоятелни.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от 148 страници, като включва увод, четири глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо 173 литературни източници, като 162 са на латиница и 10 на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо 28 фигури и 29 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ПЪРВА ГЛАВА: ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Разгледани са основните етапи на процеса на анаеробна биодegradация на органични отпадъци, състояние на работещите биогазови инсталации в Република България и основни параметри и характеристики на процесите.

Изводи към ПЪРВА ГЛАВА

1. Обзорът и анализът на съществуващото положение показват, че в страната е налице висок и неизползван понастоящем потенциал за оползотворяване на генерираната от земеделието и животновъдството и преработвателната индустрия органична маса за получаване на енергия.

2. Микроорганизмите разграждащи органичната материя са силно чувствителни към параметрите на средата като: температура, рН, летливи

мастни киселини, амоняк, хранителни добавки, микроелементи и токсични вещества и други, които трябва да бъдат взети под внимание при моделирането на процеса на анаеробното разграждане.

3. Отделните под процеси на анаеробното разграждане взаимно си влияят, като изходните елементи от даден процес, могат да имат инхибиращо въздействие върху друг от процесите, което налага необходимостта от прецизно определяне на основните характеристики на хранителния субстрат при партидни и непрекъснати процеси, съдържание на сухо вещество, размер на частиците и влиянието на тежките метали върху анаеробните процеси

4. В инсталациите за производство на биогаз обикновено се контролира непрекъснато температурата и състава на получения биогаз. Периодично се правят по-пълни анализи на параметри на субстрата, но невъзможността за извършване на тези анализи в реално време не позволява ефективно управление на процеса при изменения в състава на субстрата.

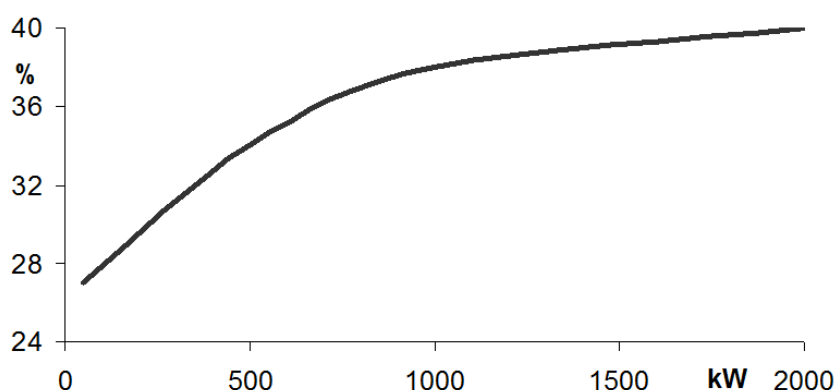
5. От гледна точка на експлоатацията на инсталациите за получаване на биогаз, прилагането на математически модели представя възможност за прогнозиране на работата на инсталацията при промени на процеса, например при промяна в характеристиките на субстрата, съотношението на основен субстрат и коферменти и др., с което да се предотвратят непредвидени спадове в производството на биогаз или прекъсване на процеса.

6. В литературата няма достатъчно данни за използването на коферментацията на оборска тор и отпадъци с изтекъл срок на годност от преработвателната индустрия с цел повишаване количеството на отделяния биогаз.

ВТОРА ГЛАВА: ТЕХНИКО-ТЕХНОЛОГИЧНИ КОНЦЕПЦИИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО И ЕНЕРГИЙНО ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА БИОГАЗ

В световен мащаб са обособени два основни технологични подхода за организиран добив на биогаз. Технологична концепция за екологосъобразна утилизация на отпадна органична маса и Технологична концепция за производство на енергия от биогаз. Разликата между тях е в приоритета и основната цел на непрякото минерализиране на органичната суровина заложена под формата на биомаса [5]. Най-общо, биогазът може да бъде използван за производство на топлина чрез директно изгаряне, производство на електричество чрез горивни клетки или микротурбини, комбинирано производство на топло-и електроенергия (СНР) или като транспортно гориво [174]. Когенерация с биогаз е разгледана подробно. Тя е комбинирано производство на електрическа и топлинна енергия. В сравнение с

традиционното производство на електроенергия, тук допълнително отделената топлина (считана иначе за страничен ефект от работата на инсталацията), се използва за задоволяване на отоплителните нужди на потребителите. По този начин се икономисват както средства, така и горива. Използването на когенерация като енергийно решение за много енергийни инсталации е доста разпространено в Европа. Понастоящем тя осигурява около 10% от електропроизводството в Европа, 10% от европейския пазар на топлоенергия и малка част от енергията за охлаждане. На фиг. 2.4. е представен коефициента на ефективност за ДВГ на Ото работещ с биогаз. Коефициентът на електрическа ефективност варира от 27% за инсталации с малка мощност, като достига до 40 % при мощност над 1000 kW.



Фиг. 2.4. Коефициент на електрическа ефективност при производство на електроенергия от биогаз

Технически изисквания за сравнение на различните технологични системи за анаеробно разграждане на органични отпадъци

Видовете технологични системи, които се сравняват са дадени в Таблица 2.1:

1. Мокра ферментация - влажно мокро разграждане
2. Суха непрекъснатата ферментация - сухо разграждане непрекъснато
3. Суха прекъснатата ферментация на партии - сухо разграждане периодично (непроточна система)

Количество получен биогаз при различните технологии

Трудно е да се сравнява ефективността на различните технологии за АР, защото липсват съпоставими данни. Въз основа на наличните данни и на дадената по-долу оценка на технологичните условия, относителните биогазови потенциали могат да бъдат приблизително определени както следва в Таблица 2.2.

Таблица 2. 1. Сравнение на различните технологични системи за разграждане

	Влажно мокро разграждане	Сухо разграждане (непрекъснато)	Сухо разграждане периодично (непроточна система)
Свойства:	- течен/изпомпваем; - сухо вещество <5 % - суровинен материал > 5 % сухо вещество - изисква механично третиране - едрина на частиците обикновено < 12 mm	- изпомпваем (мощни помпи), - сухо вещество 15 до 45 % - суровинният материал може да съдържа трудно разтворима маса (например прекалено израснала трева или друг материал, богат на целулоза, напр. хартия)	- сортируем; - транспортира се с челен товарач - суровинният материал може да съдържа почти всичко
Подходящ суровинен материал	- течности, съдържащи животински отпадъци - канализационни утайки - животински отпадъци - сепарирани при източника - кухненски (и градински) отпадъци от домакинствата - зелени отпадъци (окосена трева, без дървесина) - специални фракции от промишлени отпадъци (например утайки от преработката на мляко, утайки от маслоотделители) - БТО	- животински отпадъци (евентуална необходимост от добавяне на по-сух суровинен материал) - сепарирани при източника кухненски (и градински) отпадъци от домакинствата; - кухненските отпадъци само биха могли да са прекалено влажни → разбъркване с друга суровина - зелени отпадъци (окосена трева, без дървесина) - специални фракции от промишлени отпадъци (например утайки от преработката на мляко, утайки от маслоотделители) - БТО	- сепарирани при източника –кухненски (и градински) отпадъци от домакинствата; - биха могли да са прекалено влажни → разбъркване с друга суровина - зелени отпадъци (окосена трева, без дървесина) - специални фракции от промишлени отпадъци (например утайки от преработката на мляко, утайки от маслоотделители) - БТО
	Колкото по-трудна е суровината за преработка, толкова по-големи са изискванията към технологичния процес	Необходима е по-малка предварителна подготовка	Не е необходима предварителна подготовка
Предимства	- Подходящ за течен и твърд суровинен материал - Използване на стандартни помпи и смесители - Възможно високо ниво на автоматизация - Влажно предварително сепарирание, по-чист суровинен материал към биореактора - Течна или твърда (след обезводняване) утайка	- По-малки количества поради по-ниското съдържание на влага - По-малък по размер биореактор - Няма риск от образуване на плаващи повърхностни слоеве - По-малка енергоемкост - Възможно високо ниво на автоматизация	- По-малки количества поради по-ниското съдържание на влага - По-малък по размер биореактор - Няма риск от образуване на плаващи повърхностни слоеве или утаяване - По-малка енергоемкост - Ниски разходи

Продължение на Таблица 2. 1. Сравнение на различните технологични системи за разграждане

	Влажно мокро разграждане	Сухо разграждане (непрекъснато)	Сухо разграждане периодично (непроточна система)
Недостатъци	- Голям по размер реактор - Голямо количество движеща се маса поради технологичната вода - Риск от образуване на плаващ повърхностен слой - По-висок риск от натрупване на инхибиращи вещества (например азот или серни съединения) във водната циркулация - Чувствителен към несъвместими примеси, особено към абразивни материали - По-голям капацитет за съхранение: по-голяма изходяща маса (ако не е обезводнена) - Необходимо по-голямо количество структурен материал на етапа на компостиране	- Подходящ само за “сухи” субстрати - Риск за седиментите, при наличие на голям процент стъкло и камъни, поради трудното им отделяне - По-трудно обезводняване	- Подходящ само за “сухи” субстрати - По-трудно обезводняване - Ниско ниво на възможна автоматизация - Нисък добив на биогаз
Водещ доставчик	Rosroca,BTA (Enpure) Linde/Strabag-Umwelt GmbH,Haase (Clarke) Envitec Hese Umwelt Komptech	OWS/Dranco,Valorga Linde/Strabag-Umwelt GmbH Kompogas	Aikan,Bekon,Bioferm Kompoferm,Loock TNS3A

Таблица 2.2. Процент получен биогаз при различните технологии на AP

Процес	Процент добит биогаз
Сухо разграждане	100%
Влажно разграждане	95–100 %
Непроточни системи	50–90 %

Степента на усвояване на органичната субстанция се определя като отношението на количеството биогаз, получено от единица маса подаден субстрат, и максималното количество биогаз, което се получава в лабораторни условия с реактор за дълбочинно култивиране, работещ при оптимални условия. В практиката и публикациите този показател се заменя от Специфично производство на газ.

Определя се като максимална поддържана скорост на реакцията, която може да се изрази като количество на добавения субстрат, например максимално количество органично сухо вещество, добавяно за единица обем на реактора и за единица време денонощие (d), т.е. в ($\text{kg OCB} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), или като количеството на получавания продукт, например обем на сухия биогаз или още по-добре на метана (при определени налягане и температура), произведени за единица време от единица обем реактор ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$).

Съществуват три основни критерия за разделяне на различните системи за разграждане дадени в Таблица 2.3:

- влаган материал (съдържание на сухо вещество (CB), едрина на частиците), респективно пространство за зареждане,
- температура,
- непрекъснат процес/непроточен.

Таблица 2.3. Разделяне на различните видове процеси на AP

	Влажно разграждане	Сухо разграждане, хоризонтално	Сухо разграждане, вертикално	Сухо разграждане, непроточна система
Съдържание на сухо вещество	5-15%	25-30%	20-40%	> 40%
Температура	Мезофилен или термофилен режим	Мезофилен или термофилен режим	Мезофилен или термофилен режим	Мезофилен или термофилен режим
Непрекъснат процес/непроточен	Непрекъснато	Непрекъснато	Непрекъснато	Непроточна система

В зависимост от системата се изисква различно предварително и последващо третиране. По принцип предварителното третиране се усложнява, когато едрината на частиците е малка. От друга страна, последващото третиране се улеснява в този случай. Добивът на биогаз е почти един и същ при непрекъснатата система. Непротоchnата система дава само 50-90% в сравнение.

Алгоритъм за определяне на енергийно мощностните показатели на биомаса [5].

1. Определяне на номиналния обем от биомаса за ферментатор с даден брутен обем.

$$V = Vf \cdot (1 - \sigma), \quad \text{m}^3$$

където: V - номиналният обем от биомаса в брутния обем на ферментатора, m^3 ; V_f - брутния обем на ферментатора съгласно конструктивните му параметри m^3 ; σ - коефициент отчитащ ангажирания обем от техническите средства инсталирани във ферментатора ($\sigma \approx 0.20 \div 0.30$).

2. Определяне на ежедневния обем от биомаса, необходим за осигуряване на поточен режим за зареждане на ферментатора.

$$V_d = \frac{V}{T_f}, \quad m^3/d$$

където: V_d - ежедневно необходимия обем от биомаса, m^3/d ; T_f - продължителност на технологичния престой за ферментация на биомасата във ферментатора (дни), d.

3. Определяне структурата на ежедневния обем от биомаса.

$$V_d = \sum_{i=1}^n V_d \cdot \delta_i, \quad m^3/d$$

където: δ_i - коефициентът за обемния дял на всеки кофермент в състава на биомасата ($\delta_i = 0 \div 1.0$);

4. Определяне на средно дневната маса на зареждания обем

$$M_d = \sum_{i=1}^n V_d \cdot \delta_i \cdot \rho_i \cdot 10^{-3}, \quad t/d$$

където: M_d - масата на ежедневно зареждания обем, t/d; ρ_i - обемната маса (плътността) на съответния кофермент на биомасата, kg/m^3 .

5. Определяне на относителното съдържание на сухо вещество на използваната биомаса.

$$S_M = \frac{\sum_{i=1}^n V_d \cdot \delta_i \cdot \rho_i \cdot \varphi_i}{M_d} \cdot 100, \quad \%$$

където: S_M - относителното съдържание на сухо вещество в биомасата, %; φ_i - относителният дял на сухото вещество за съответния кофермент ($\varphi = 0 \div 1.0$).

6. Определяне на средно денонощния добив на биогаз.

$$Q = \sum_{i=1}^n V_{di} \cdot \delta_i \cdot \rho_i \cdot q_i \cdot (1 - r_i), \text{ m}^3/\text{d}$$

където: Q - средно денонощният добив на биогаз, m^3/d ; q_i - специфичният добив на биогаз от единица маса на съответен кофермент, m^3/kg ; r_i - редукиционен коефициент, отчитащ технологичните загуби от биогаз ($r_i \approx 0.05 \div 0.10$).

7. Определяне на brutния денонощен енергодобив.

$$E_d = Q \cdot e \cdot r_2, \text{ kWh/d}$$

където: E_d - brutният денонощен енергодобив, kWh/d ; e - калоричността (енергийността) на добития биогаз ($4.5 - 6.0 \text{ kWh/m}^3$), kWh/m^3 ; r_2 - редукиционният коефициент, отчитащ загубите при енергийната конверсия на биогаза ($r_2 \approx 0.05$)

Изводи към ГЛАВА ВТОРА

1. Обобщени са факторите, влияещи върху процеса на анаеробно разграждане. Разгледани са показателите за работа на биореактор. С помощта на така систематизираната информация могат да се анализират реални инсталации, да се оценяват патенти да се обосновава технологията и конструктивните решения за нова инсталация.

2. Разработен е алгоритъм за определяне на енергийно мощностните показатели на биомаса

3. Направено е сравнение на различните технологични системи за разграждане (мокра - влажна ферментация, суха непрекъсната ферментация и суха прекъсната ферментация на партиди)

4. Систематизирани са основните технически изисквания за сравнение на различните технологични системи за анаеробно разграждане на органични отпадъци, видовете биореактори и технологии за оползотворяване на биогаз

5. Предложени са индикатори-параметри, които могат да се използват като база за математическо описание на кинетиката на процеса метанова ферментация чрез математически модели. Тъй като точните молекулни механизми на биохимичните превръщания в анаеробната биодеградация на органичната материя са все още проблематични, то следва известна недефинираност в моделирането, усвояване на субстрат и натрупване на целеви продукт-биогаз.

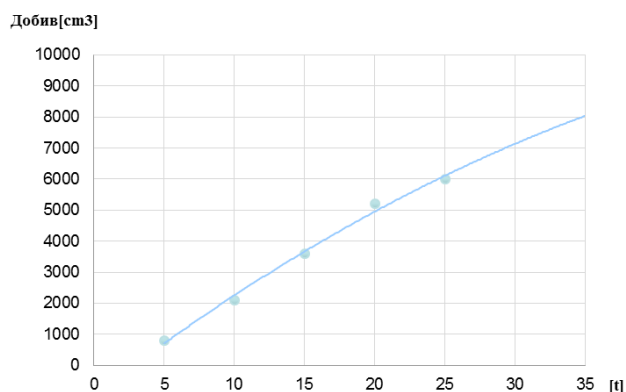
ТРЕТА ГЛАВА: МАТЕМАТИЧЕСКО МОДЕЛИРАНЕ НА БИОТЕХНОЛОГИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ

Математическото моделиране на биотехнологичните процеси представлява тяхното описание с помощта на алгебрични и диференциални

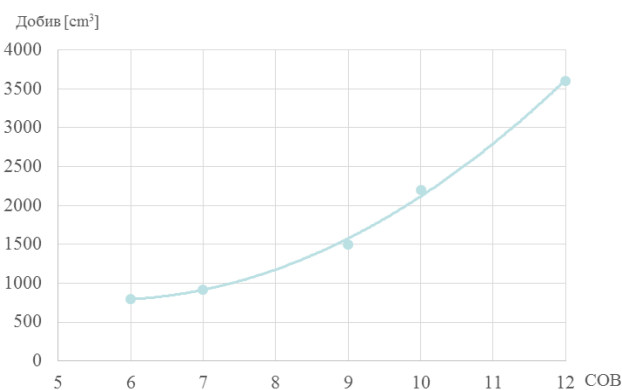
уравнения като включва етапите на идентификация на механизма на биохимичните превръщания и влиянието на външните фактори върху структурата на клетката и реакциите, които се извършват в нея [4]. Основният проблем в моделирането на повечето биотехнологични процеси произтича от трудностите при определяне коефициентите на моделите. Това е поради ограничената информация, която може да се получи по експериментален път.

Уравнения на база експериментални данни

На фиг 3.1 е показано с реални данни от лабораторните експерименти оптималното съотношение на добива на биогаз и времето за протичане на процесите - 35 дни.



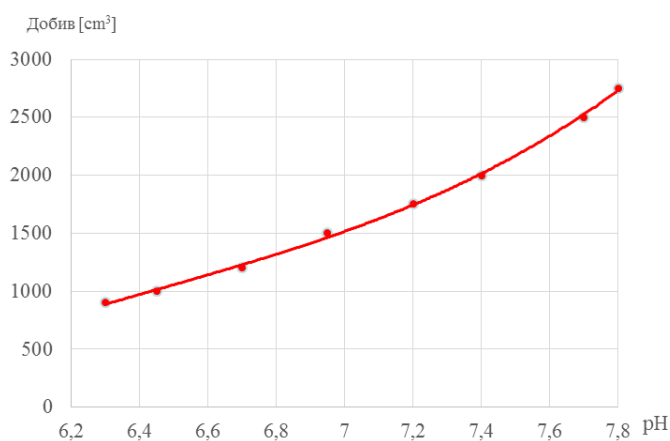
Фиг. 3.1. Съотношение добив – време



Фиг. 3.2. Съотношение добив – сухо органично вещество

На фиг.3.2. е представено оптималното съотношение на добива и съдържание на сухо органично вещество – 12 %.

На фиг 3.3. е показано оптималното съотношение между добив и рН, което е 7,8.



Фиг.3.3. Съотношение добив – рН.

Изводи към ГЛАВА ТРЕТА

1. Анализирани и систематизирани са особеностите в моделирането на биотехнологичните процеси, основните математически модели и е направена класификация. Дадени са предимствата и недостатъците им.

2. Описани са показателите за определяне на ефективността и стабилността на биохимичната реакция: съдържание на метан в биогаза и изчисление на очакваното производство на биогаз.

3. Определени са уравнения на база експериментални данни: за определяне оптимални условия на проведените лабораторни експерименти - температура 35°C, рН 7,8 и Съдържание на сухо органично вещество - 12%

4. Описана и анализирана - систематизирана е Кинетика на производството на биогаз - при прекъсната и непрекъсната ферментация

ЧЕТВЪРТА ГЛАВА: ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Анаеробно смесено разлагане на торова маса от ЕРД (оборска тор) с четири органични отпадъка в партидни (лабораторни) реактори при мезофилни условия.

Целта е да се получи оптимален добив на метан извлечен от смес на различни комбинации на отпадъци, като са използвани два похвата:

определяне на количеството метан в различни органични отпадъци,
проучване на ефекта от смесване в различни съотношения на:

Торова маса от ЕРД и четири вида отпадъци за производство на биогаз:

- Бирена каша;
- Млечни отпадъци и млечни продукти с изтекъл срок на годност – сметана;
- Отпадъци съдържащи мазнини от различен растителен произход;
- Домакинска смет.

Използвани субстрати за анаеробно разграждане

Пробите извлечени от органични отпадъци са:

1. **Проба 1** Оборска тор - Животински екскременти от ЕРД събирани от частна ферма.

2. **Проба 2** Отпадъци от пивоварната промишленост - Бирена каша - Бирена фабрика, като отпадъчен продукт.

3. **Проба 3** Отпадъци съдържащи мазнини от различен (растителен) произход - частна фирма за производство на олио.

4. **Проба 4** Отпадъци от домакинска смет - предварително осреднена проба и смляна до 0,5 мм.

5. **Проба 5** Отпадъци от млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност /сметана/ - частна мандра и голяма търговска верига.

Биошлам от работещ анаеробен реактор, като източник на метаногенни микроорганизми – закваска.

Схема и снимки на лабораторната инсталация са показани на Фиг. 4.1. и 4.2. Използвани са следните означения: 1- 2-литра стъклен или пластмасов биореактор с обем 2 литра, 2- гумена запушалка с метални тръби през нея за вкарване и изкарване на субстрат при непрекъснат процес, 3-клапа, 4 – газов плик Tedlar за събиране на биогаз, газхолдер.

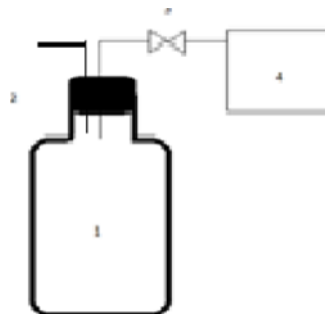
Добитият биогаз се изразява като съотношението на обема на произведен биогаз и количеството на сухо органично вещество (VS), отстранено от

суровинната смес. Коефициента на натоварване на сухо органично вещество (VS) при всички тестове е 12g/l - постигнато чрез разреждане с дестилирана вода. (Таблица 4.1). Оборска тор- (контролна проба). Проба 2. е изключение, поради ниските стойности на VS.

В Таблица 4.2 са представени експерименталните смеси за лабораторните тестове.



Фиг. 4.1



Фиг. 4.2.

Таблица 4.1 Характеристики на средата и материалите, използвани в серията тестове

Параметри	Биошлам от работещ анаеробен реактор	Проба 1	Хранителни отпадъци			
			Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
TS, %	6.6(0.4)	13.0(1.0)	3.5(0.2)	15.6(0.3)	12.3(0.3)	44.4(0.9)
VS/TS, %	70.8 (0.3)	83.5 (2.2)	95.4 (0.2)	81.8 (1.3)	90.0 (0.5)	98.4 (0.0)
COD, g /L	38.5 (1.9)	93.0 (15.1)	122.3 (0.2)	233.6 (11.6)	235.7 (1.7)	732.2 (8.9)
pH	8.4(0.1)	7.0(0.2)	4.4(0.0)	4.2(0.0)	7.0(0.1)	4.8(0.1)
NH ⁺ 4-N, g /L	1.4(0.1)	1.9(0.0)	0.1(0.0)	0.4(0.0)	3.1(0.1)	-
g/L Алкалност	1.1(0.2)	1.37(0.0)	-	-	0.9(0.1)	0.0(0.0)
C, %	2.27 (0.04)	5.52 (0.15)	2.74 (0.06)	9.10 (0.22)	8.86 (0.19)	24.50 (0.65)
N, %	0.27 (0.00)	0.44 (0.01)	0.09 (0.00)	0.49 (0.02)	1.02 (0.04)	0.17 (0.01)
C/N	8.5(0.1)	12.7(0.2)	30.0(0.7)	18.5(0.6)	8.7(0.1)	146.2 (0,4)

* Процента на C и N е базиран на мокро тегло. Данните в скоби са стандартно отклонение.

Таблица 4.2 Експериментални смеси за лабораторните тестове

Тествани смеси			VSadded	Биошлам от работещ анаеробен реактор
отпадъци (% of VS)		Проба1 Оборска тор (% от VS)	(g)	(% от VS)
Контролна стойност		100	15	71
Проба 4 Отпадъци от домакинска смет	25	75	15	71
	50	50	15	71
	100	-	15	71
Проба 5 Отпадъци от млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност/ сметана	29	71	15	71
	74	26	15	71
	100	-	15	71
Проба 2 Отпадъци от пивоварната промишленост Бирена каша	24	76	14	72
	50	50	10	78
	100	-	7	85
Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход	40	60	15	71
	100	-	15	71

4.4 Анализ на Резултати

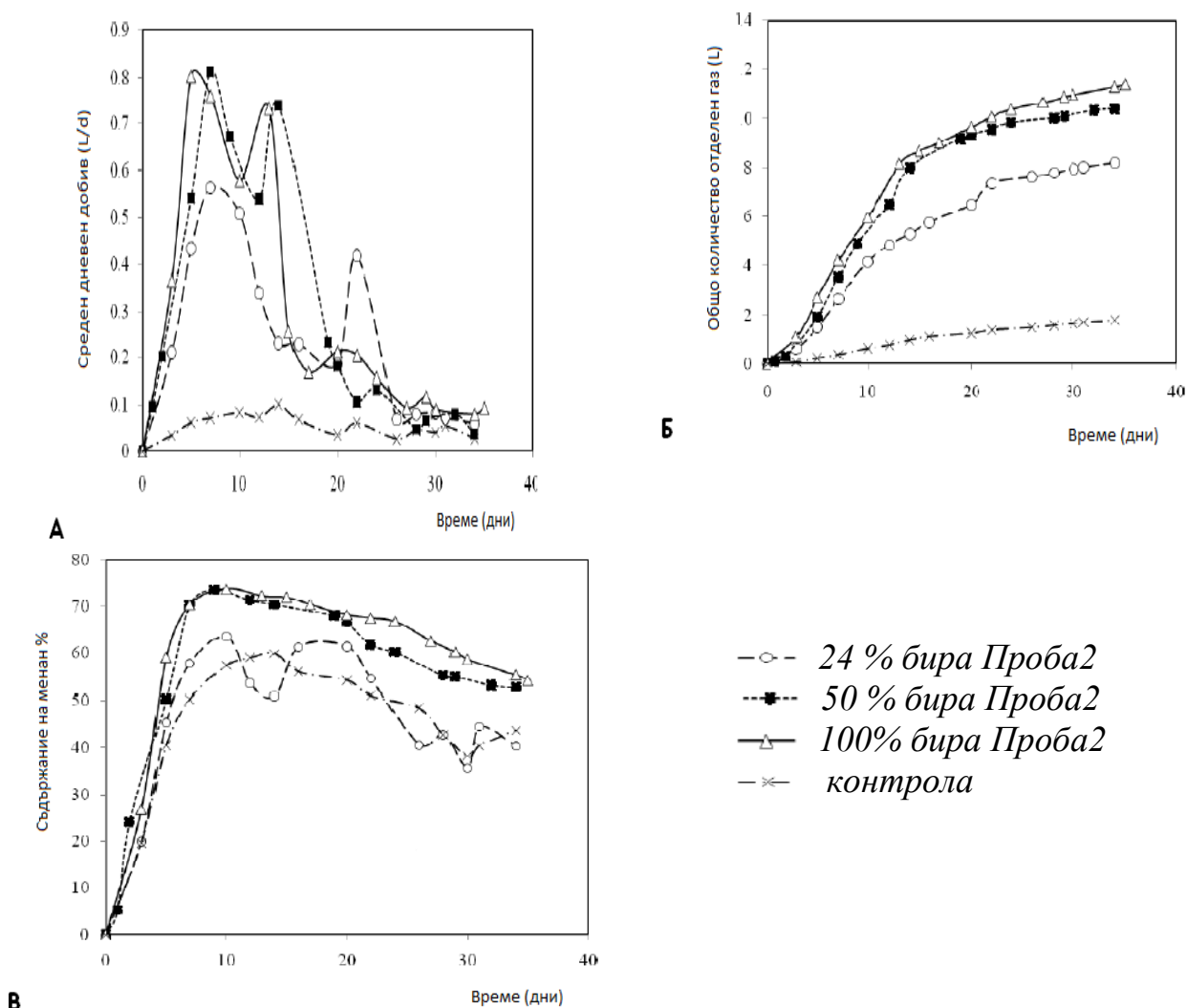
4.4.1. Производството на биогаз

На фиг. 4.3. А са показани дневните нива на производството на метан от контролна и съответно 24%, 50% и 100% Проба 2 Отпадъци от пивоварната промишленост Бирена каша.

Първият пик е получен от готово усвоени малки молекулни компоненти като алкохол, докато втория пик се дължи на разлагане на комплексни субстрати, като полизахариди. Разлагането със 100% Проба 2 произведе метан много по-бързо, отколкото другите два теста. На 5-ия ден, разлагането на 100% Проба 2 достигна първата си максимална стойност от 0.80 литра/дневно, докато при усвояването на 24% и 50%, резултата е достигнат на 7-ми ден.

Пиковата стойност от разлагане на Проба 2 - 50% (0.81 литра / ден) е 42,1% по-висока от тази на 24% (0.57 литра/ден). Разлагането на 100% достигна своя втори пик (0.73 литра/ден) на 13-ти ден. Един ден по-късно, разлагането на 50% има своя втори пик (0.74 литра/ден), което представлява 54,2% повече от втората пикова стойност от разлагане на Проба 2 при 24%, получена на 22-ри ден. С намаляването на процентното съдържание, вторият пик на метановата продукция е забавен. Причината може да се дължи на това, че микробът расте по-бързо при наличието на повече бира. След 25 дни производството на газ спря. Въпреки, че усвояването на 50% произвежда по-високо количество метан дневно, от усвояването на 100%, общата продукция на метан от първоначалните (10.39 литра) е 1.01 литра по-малко от последните (11.40 литра). Усвояването на 50%, произведе 26,9% повече метан, отколкото усвояването на 24% Проба 2 (фиг. 4.3. Б). Факта може би се

дължи на това, че 100% бира, причиняват задържане, заради високото си съдържание на алкохол и следователно общата метанова продукция е подобна на тази при 50% бира. Показателите на метаново съдържанието са сходни като при усвояването на 100% и 50% бира. Те достигат най-високо съдържание на метан (73.6-73.7%) след 9-10 дни. След това, съдържанието на метан намалява до около 54%. Съдържанието на метан при усвояването на 24% бира е по-нестабилно от другите две разлагания съдържащи бира. Пиковата стойност на съдържание на метан е 10% по-малко от другите две разлагания на 10-ия ден (фиг. 4.3. В).

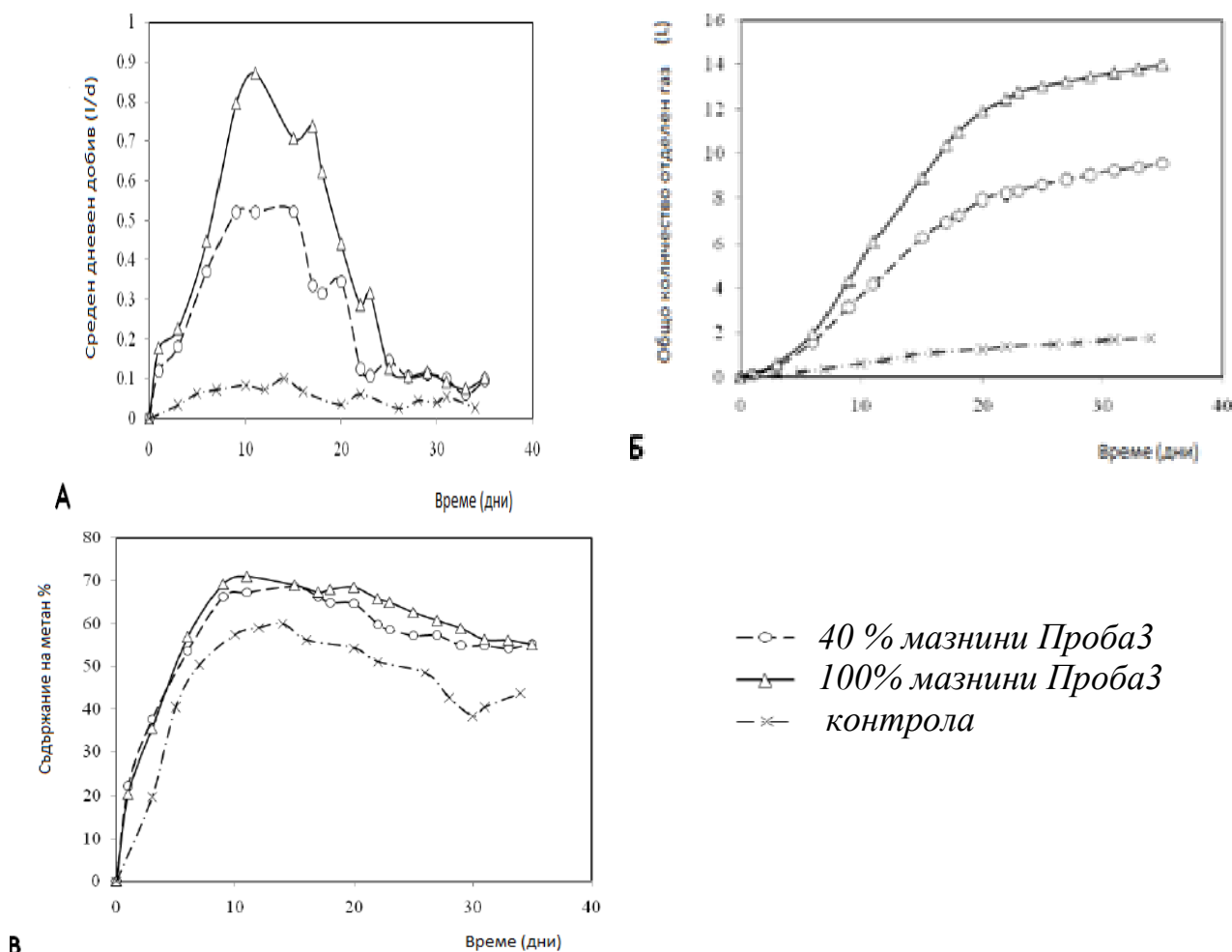


Фиг. 4.3. Дневно произведено количество метан (А), натрупана метанова продукция (Б), съдържание на метан (В), от разлагане с бира

На фиг. 4.4. е показано дневното количество метан, натрупан метан и съдържание на метан от разлагания съдържащи Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход

Разлагането на 100% произведе пикови резултати от метанова продукция (0.87 литра/ден) на 11-ия ден, докато от 40% пиковите резултати метанова продукция са (0.52 литра/ден) добити на 9 - 15-ия ден. След 25 дни, метановата продукция е по-малко от 0.15 литра/ден (фиг. 4.4. А). В края

разлагането на 100% (14.01 литра), произведе 46,5% повече метан, отколкото 40 % (9.56 литра) - (фиг. 4.4. Б). Съдържанието на метан от двете разлагания е много близко. Разлагането е с малко по-висок пик на метаново съдържание (71.0%) на 11-ия ден, в сравнение с 68,6% от разлагането на 40% на 15-ия ден (Фиг. 4.4. В).

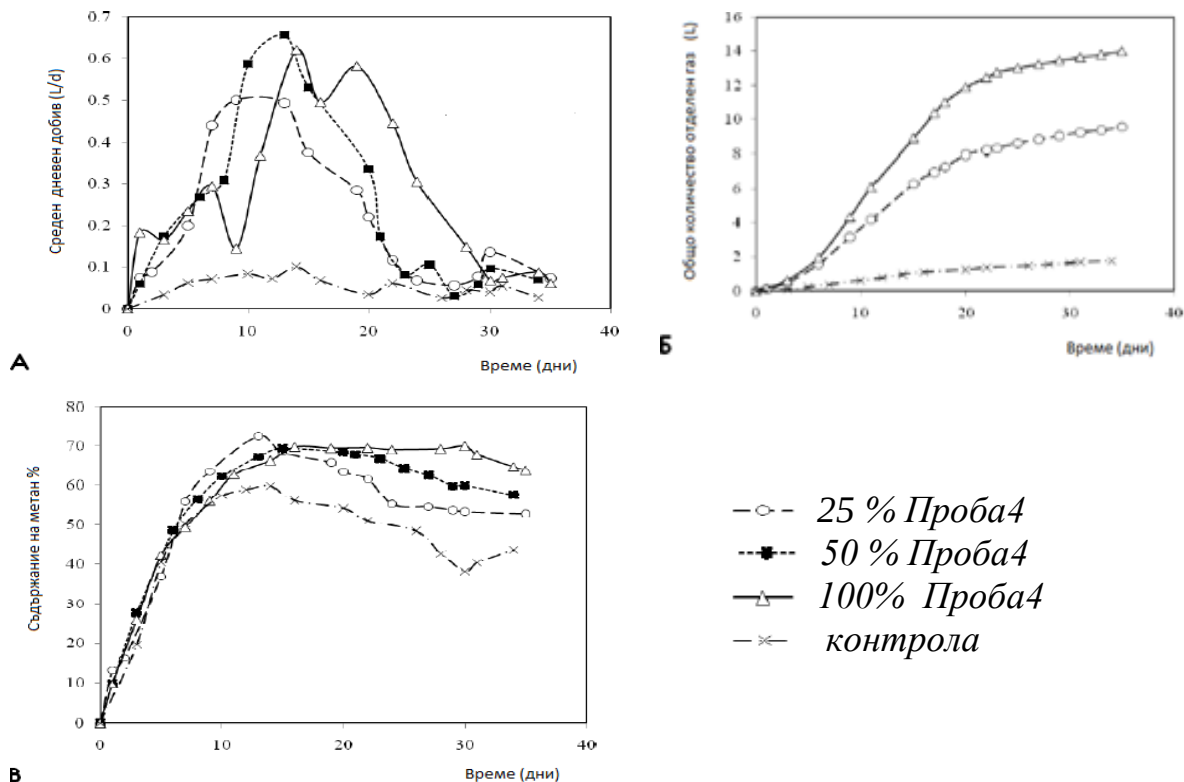


Фиг. 4.4. Дневно произведено количество метан (А), натрупан метан (Б), съдържание на метан (В) от смесено разлагане с Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход

На фиг. 4.5. са показани дневното количество производство на метан, акумулиран метан и съдържание на метан от разлагания съдържащи Проба 4 Отпадъци от домакинска смет.

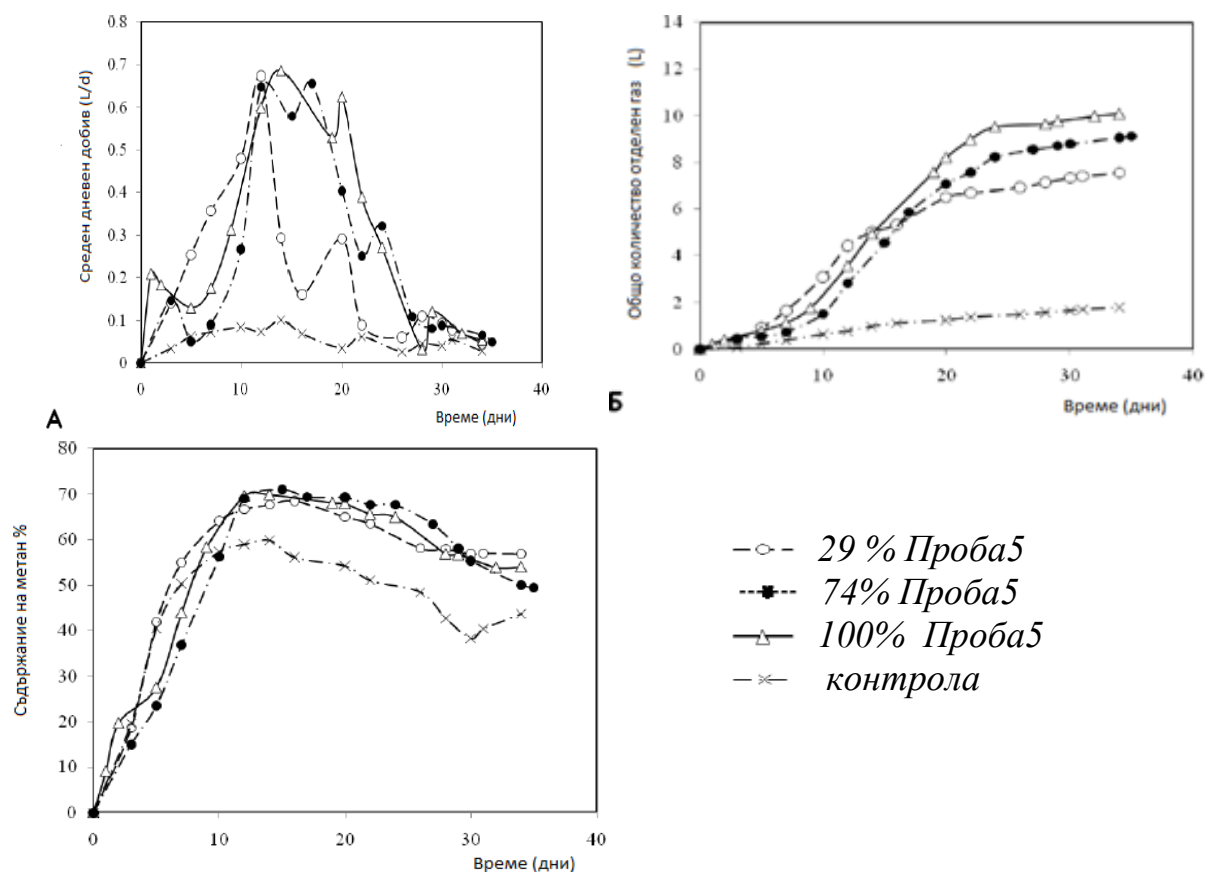
Разлагането на 25% достига пиково производство на метан на 9-ия ден, което е 4 дни по-бързо от разграждането на 50% и 5 дни по-бързо от 100%. Някой от компонентите в домакинската смет е подействал на забавянето във времето. Пиковото метаново производство от разлагането на 50 % е 6,5% по-висок от пиковото метаново производство от разлагането на 100% и 32,0% по-високо от тази на 25 %. Произведения след 25 дни метан, от разлагането на 25% и 50% домакинска смес не е много. Разлагане на 100 % не произведе много метан през първите 10 дни и много малко в следващите 30 дни вместо 25 дни (фиг.4. 5. А). Въпреки по-бавното производство на метан, разлагането

на 100% домакинска смет 100% произведе най-голямо натрупване на метан (10.27 литра), което е 16,3% повече от 50% и 29.5% повече от 25 % (Фиг. 4. 5. Б). На 13-ия ден, най-високо съдържание на метан (72.6%) е произведено от разграждане на 25%. Два дни по-късно, 3.3% по-малко съдържание на метан е произведен от 50%. На 16-ия ден, 69.7% съдържание на метан е произведено от 100% домакинска смет (фиг. 4.5. В).



Фиг. 4.5. Дневното произведено количество метан (А), натрупан метан (Б), съдържание на метан (В) от смесено разлагане на Проба 4 Отпадъци от домакинска смет.

Най-високите дневни производствени количества на метан от разлагането на три нива на Проба 5 Отпадъци от млечни продукти с изтекъл срок на годност /сметана/ са в тесния диапазон от 0,66 гр/литър до 0,69 гр/литър дадени на Фиг. 4.6. Разлагането на 29% е с най-високото количество произведен метан на 12-ия ден, което е два дни по-рано от разлагането на 74% и 5 дена преди 100% (Фиг.4.6. А). Най-високото акумулирано производство на метан от 10.07 литра се получава от разлагане на 74% сметана, което е 10,5% повече от разлагане на 100% сметана и 42.4% повече от това на 29% сметана (Фиг.4.6. Б). Вероятно, високото съдържание на мазнини в 100% сметана произведе излишно количество летливи органични киселини, което е причинило задържане. Разлагането на 100% сметана произведе най-високо съдържание на метан (71,0%) на 15-ия ден, в сравнение с 68,5% от 29% сметана на 16 ден и 69,9% от 74% сметана на 14-ия ден (Фиг. 4.6. В).



Фиг. 4.6. Дневно произведено количество метан (А), натрупан метан (Б), съдържание на метан (В) от смесено разлагане на Проба 5 Отпадъци от млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност /сметана/

Добавянето на хранителни отпадъци подобри производството на метан, както в количеството му, така и като съдържание на метан. Относно количеството произведен метан, най-високия добив е 14.01 литра, от разлагането на 100% Проба 3, а най-ниският 7.55 литра, получен от 29% сметана Проба 5. В сравнение с контролните (1.78 литра), добавянето на хранителни отпадъци подобри производството на метан от 4.2-7.9 пъти. Увеличаването на процента на хранителни отпадъци, увеличи производството на метан, поради увеличеното съдържание на въглерод. Изключение прави производството на метан от 100% сметана, което е по-ниско от това на 74% сметана, което се дължи на задържане, причинено от натрупаните летливи мастни киселини. Относно продуцираните количества на метан, разлаганията съдържащи бира произвеждат метан по-бързо от другите три суровини. Разлаганията, съдържащи бира достигат пикови стойности от 0.57-0.81 литра/ден между 5 до 7 дни. За сравнение с това, разлаганията, съдържащи Проби 3 и Проби 4. и сметана достигат пикови стойности през 9-17-ия ден. Основният състав на бирата е алкохол, екстракти, и много малко количество протеин, различен от вода. Алкохолът може да бъде превърнат в метан или ацетат директно по два независими, метаболитни пътя [173]. Освен това екстрактите също могат да бъдат бързо усвоени от микробите. Докато, другите хранителни отпадъци състоящи се

най-вече от липиди, нишесте, сложни въглехидрати и протеини, първо трябва да се хидролизират, което отнема сравнително по-дълго време.

Процента на метан в биогаз получен от разлагания, съдържащи четири хранителни отпадъци е достигнат, като най-висока стойност от 63.5-73.7% между 9-ти и 16-ти ден, в сравнение с получените 59.9% на 14-ия ден от контролната (Оборска тор). Съдържанието на метан има подобни показатели: първоначално увеличение достигащо пикова стойност и в последствие намаляване. Отчетеното е съобразно смесеното разлагане на 75% пивоварни отпадъци и 25% утайки от отпадъчни води, при което съдържанието на метан първо се увеличава, а след това намалява [172]. Съдържанието на метан има тенденция да бъде стабилно в края на разлагането то би се стабилизирало, ако се удължи времето. Съдържанието на метан е в рамките на 50-75%. Същите стойности са много близки при разлагания, съдържащи силно разградими суровини като хранителните отпадъци. Като пример [170] са отчетели 63-76 % съдържание на метан, получено при смесено разлагане на *канализационни* утайки и суроватка от сирене. Съдържание на 58.5-65.3% метан е получено при смесено разлагане на хранителни отпадъци и говежда тор. [169]

4.2.2 Добив на метан и отстраняване на сухо органично вещество (VS)

Сравнявайки добива на метан на базата на общото *VSadded* в реакторите (включително биошлам), единичните разлагания на Проба 3 и бира Проба 2 дадоха най-високи метанови добиви (0.28 L/G *VSadded*) (Таблица 4.3.). С увеличаване на процента хранителни отпадъци, добива на метан, спрямо общото добавено VS също се увеличи. Като пример, добива на метан при разлагане на 100% Проба 4 (0.21 L/G *VSadded*) е 16.7% по-висок от този при 50% и 31,3% по-висок от този на 25 %. Сметаната е изключение. Разлагането на 74 % сметана Проба 5 даде 45% по-висок добив на метан от разлагане на 29 % и 16.7% по-висок от този при 100%. Сметаната съдържа значително количество мазнина. При разграждането на мазнини, е вероятно да се задържи процеса [168]. Вероятно, количеството летливи органични киселини задържа разграждането на 100% сметана. Добива на метан от 100% бира е само 6,7% по-висок от този при 50% бира. В сравнение с това добива на метан от 50% бира е 41.1% по-висок от този при 24% бира. Алкохолното съдържание в 100% бира предизвиква задържане.

Производството на метан в резултат от частично намаляване на VS.

Увеличаването на процента на хранителни отпадъци не само увеличава добива на метан въз основа на добавено VS, но също така води до увеличаване степента на отстраняване на VS. Най-високата степен на отстраняване на VS е 49,85% при разлагане на 100% Проба 3, което е 27,00% по-висок от този при 40% Проба 3 ($p < 0.05$). Що се отнася до 100% сметана, въпреки че добивът на метан е по-нисък от този при 74% сметана, степента на отстраняване на VS е значително по-висок ($p < 0.5$). Това показва дисбаланс между ацидогенезата и метаногенезата. Подобни наблюдения имат и други учени. Например, [166] установяват, че смесеното разлагане на 15%

птича и говежда тор, произвежда много високо намаляване на VS, но много – нисък добив на газ. По отношение на добива на метан, изчислен въз основа на намаленото количество VS, метан добива е 0.15 L/G VSr, сравнено с добива на метан от 0,16 L/G VSr при проучването на [169]. Смесеното разлагане на тор с хранителни отпадъци подобри добива на биогаз с 1.8-5.2 пъти, в сравнение с единичното разграждане на Оборска тор (Таблица 4.5.). За разлика от метан добива на базата на добавено VS, метан добива от 40% Проба 3 и 50% Проба 4 е по-висок, в сравнение с други нива на съответно Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход и домакинска смет. Това показва, че тези две разлагания имат по-балансирана ацидогенеза и метаногенеза. Отстраняването на VS беше използвано за по-ефективното производство на метан, в сравнение с другите нива. Данните, базирани на отстраняването на VS, показват предимството от смесено разлагане на говежда тор с хранителни отпадъци, в сравнение с разлагането на само хранителни отпадъци. Различни проценти на сметана и Проба 3 доведоха до значително различни добиви на метан ($p < 0.07$). Това са данни, според статия на [167], според които различните комбинации на готварска мазнина (0%, 2,5%, 5% и 10%), предизвикват значителни промени в производството на биогаз .

Таблица 4.3. Добив на метан и степен на редукция - намаляване на VS при лабораторните опити

ТЕСТ		Добив на метан		Редукция на VS
Мерни единици		L/g VSadded	L/g VSr	%
Контролна проба Оборски тор Проба 1		0.05(0.00)	0.15(0.03)	24.46(2.24)
Проба 4 Отпадъци от домакинска смет.	25%	0.16(0.03)	0.71(0.07)	23.71(3.06)
	50%	0.18(0.02)	0.74(0.04)	25.71(1.32)
	100%	0.21(0.00)	0.60(0.00)	33.93(0.41)
Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход	40%	0.19(0.01)	0.87(0.01)	22.85(1.72)
	100%	0.28(0.03)	0.55(0.12)	49.85(4.05)
Проба 2 Бирена каша	24%)	0.17(0.04)	0.66(0.27)	21.53(2.16)
	50%	0.24(0.05)	0.93(0.19)	22.83(2.99)
	100%	0.28(0.03)	1.02(0.16)	26.43(1.25)
Проба 5 млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност /сметана/	29%	0.15(0.03)	0.57(0.14)	29.09(2.57)
	74%	0.21(0.02)	0.75(0.12)	29.72(3.03)
	100%)	0.18(0.02)	0.47(0.04)	38.50(2.80)

4.6. Ко - ферментация в реактори с непрекъснато действие /Полу прекъсваеми/

Проведени са експерименти на ко-ферментацията на:

- млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана, съответно 37.0%, 54.3% и 68.7% с излишна активна утайка

- излишна активна утайка със спиртна шлемпа като добавената шлемпа е съответно 0.08%, 0.17%, и 0.35%.

Целта е: (1) да оцени ефекта от различните в процентно отношение смески върху добива на метан, (2) да изследва процеса на анаеробно разлагане посредством анализа на стойностите на метаново съдържание и концентрациите на рН и сVFA-летливи мастни киселини по време на ферментацията и (3) да сравни ко-ферментацията на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност (сметана) и излишна активна утайка със спиртна шлемпа. Използването на сметана със изтекъл срок на годност (развалена, пресечена сметана) и млечни отпадъци и спиртна шлемпа с излишна активна утайка в процеса на анаеробно разграждане е уникален и иновативен. Получените данни могат да бъдат използвани като изходна база за експлоатацията на промишлени биореактори.

4.6.1. Характеристики на използваните субстрати

В Таблица 4.4. са представени характеристиките на основните субстрати при реактори с непрекъснато действие.

Таблица 4.4. Основни субстрати

Параметри	Млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност /сметана/	Излишна активна утайка	Спиртна шлемпа
TS, %	44.4 (0.9)	5.9 (0.0)	0.4 (0.0)
VS/TS,%	98.4 (0.0)	73.2 (0.9)	100.0 (0.0)
C, %	24.50 (0.65)	3.57 (0.15)	30.87 (2.33)
N, %	0.17 (0.01)	0.43 (0.01)	0.03 (0.00)
C/N	146.2 (0.4)	8.3 (0.3)	1029.0 (17.2)
pH	4.8 (0.1)	7.6 (0.1)	6.1 (0.0)
COD, g/L	732.2 (8.9)	-	1461.7 (4.2)

4.6.2. Съвместно разлагане на излишна активна утайка и спиртна шлемпа

В Таблица 4.5 са дадени измерени параметри при ко-ферментация на излишна активна утайка и спиртна шлемпа.

Спиртната шлемпа има потенциал да увеличи добива на метан с много малко количество поради високата стойност на съотношението C/N (1029). Добивът на метан от обезводнена утайка [75] е 0.45 л/г добавено сухо органично вещество-VS, което е било с 20% по-малко от добива на метан при разлагане на биомаса със съдържание на 0.17% на спиртна шлемпа нашите данни.

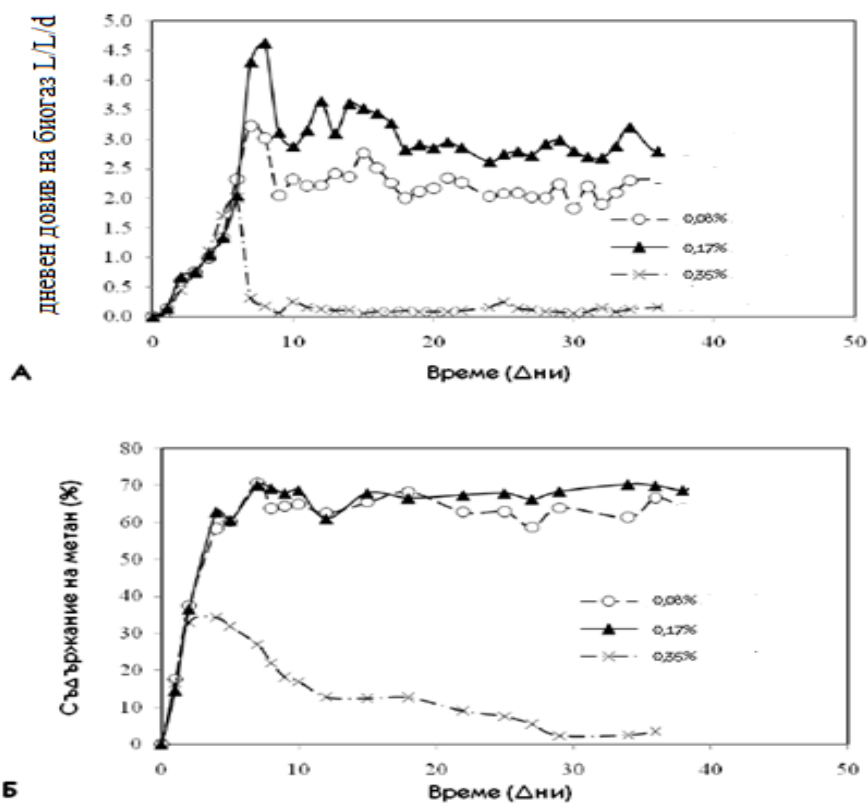
Таблица 4.5. Измерени параметри при ко-ферментация на излишна активна утайка и спиртна шлемпа

Измервани параметри	Дименсии /Единици/	Съдържание на спиртната шлемпа (%)		
		0.08	0.17	0.35
Количество биогаз	L/L/d	2,45(0,12)	3,20(0,14)	0,22(0,06)
Добив на биогаз	L/g VS _r	1,40 (0,07)	1,84 (0,08)	0,14(0,04)
	L/g VS _{added}	0,61(0,03)	0,80(0,04)	0,06(0,02)
Съдържание на метан	(%)	62,80(3.41)	67,41(3.17)	2,45(0,79)
Количество метан	L/L/d	1,54(0,11)	2,16(0,18)	-
Добив на метан	L/g VS _r	0,88(0,06)	1,24(0,10)	-
	L/g VS _{added}	0,39(0,03)	0,54(0,05)	0,01(0,00)
Общо количество VFA	Mg/L	3715,2(440.6)	4224,0(945,4)	12918,5(939,3)
pH	-	7,83(0,09)	7,86(0,05)	5,36(0,07)
TS	%	5.72(0.12)	5.77(0.12)	5,69(0,33)
VS/TS	%	62,89(0.56)	62,81(0.65)	69,73(0,60)
Редукция на VS	%	42,80(1.14)	42,45(1.19)	37,09(4,08)

* Процентното съдържание на C (въглерод) % и на N (азот) % са на базата на тегло в мокро състояние.

Добивът на метан при съвместното разлагане на излишна активна утайка и на спиртна шлемпа е било сравнимо по стойности на съвместното разлагане на обезводнени утайки и спиртна шлемпа описани в литературата. Когато 70% от обезводнените утайки (50% първични обезводнени утайки и 50% отпадъци от активирана утайка) и 30% утайки от маслоуловители са били подложени на съвместно разлагане степента на отстраняване на сухо органично вещество-VS, добивът на метан от 0.34 л/г добавено сухо органично вещество-VS и от 58% са били добити от пилотен мащаб/проект с хидравлично време за задържане-HRT от 13 дни при 35°C [161]. Добивът на биогаз от 0.6 л/г добавено сухо органично вещество-VS е бил постигнат от съвместното разлагане на канализационни утайки и обелки от картофи [159]. Добивът на метан 0.62 л/г добавено сухо органично вещество-VS е бил постигнат при температура и поетапно анаеробно разлагане на първичната и активираната утайка [158]. Както е показано на Фиг. 4.9. производството на биогаз е започнало от първият ден в трите биореактора съдържащи спиртна шлемпа. По време на първите 5-6 дни нормата на производството на биогаз от трите биореактора е била приблизително еднаква. Най-високата норма на производство на биогаз (2.0 л/течен/ден) е била наблюдавана при биореактора съдържащ 0.35% спиртна шлемпа на 6-ия ден. Биореакторът съдържащ 0.08% спиртна шлемпа е достигнал най-високата стойност от 3.2 л/течен/ден на производство на биогаз на 7-ия ден. За биореакторът съдържащ 0.17% спиртна шлемпа, най-високата норма на производство на биогаз е била 4.6 л/течен/ден. След достигане на най-високите стойности, нормите на производство на биогаз и от трите биореактора спаднали драматично и останали стабилни след 15 дни. През последната седмица, разлагането при биореактора с 0.17% спиртна шлемпа е имало най-високата

норма (3.2 л/течен/ден) което е било с 30.6% по-високо от разлагането в биореактора с 0.08%. Поради разстройване, биореакторът съдържащ 0.35% спиртна шлемпа е произвел само 0.22 л/течен/ден биогаз (Фиг. 4.9. А). Разстройването може да се дължи на анти-микробното вещество, съдържащо се в спиртната шлемпа. Съдържанието на метан и в трите биореактора е близко по стойност през първите три дни. На 4-ия ден, разлагането на сместа с 0.35% спиртна шлемпа е достигнало най-високата си стойност от 34.3%. След това, съдържанието на метан бавно намаляло. Съдържанието на метан в другите два биореактора е почти еднакво по време на първите 15 дни (1 HRT-хидравлично време за задържане). Разлагането и в двата биореактора с 0.17% и 0.08% спиртна шлемпа е достигнало най-високите си стойности от 70.1% и 70.7%, съответно на 7-ия ден. През последната седмица, съдържанието на метан получен при разлагането на биомаса със съдържание на 0.17% спиртна шлемпа е 67.4%, което е с 4.6% повече от разлагането на биомаса със съдържание на 0.08% спиртна шлемпа (Фиг. 4.9. Б).

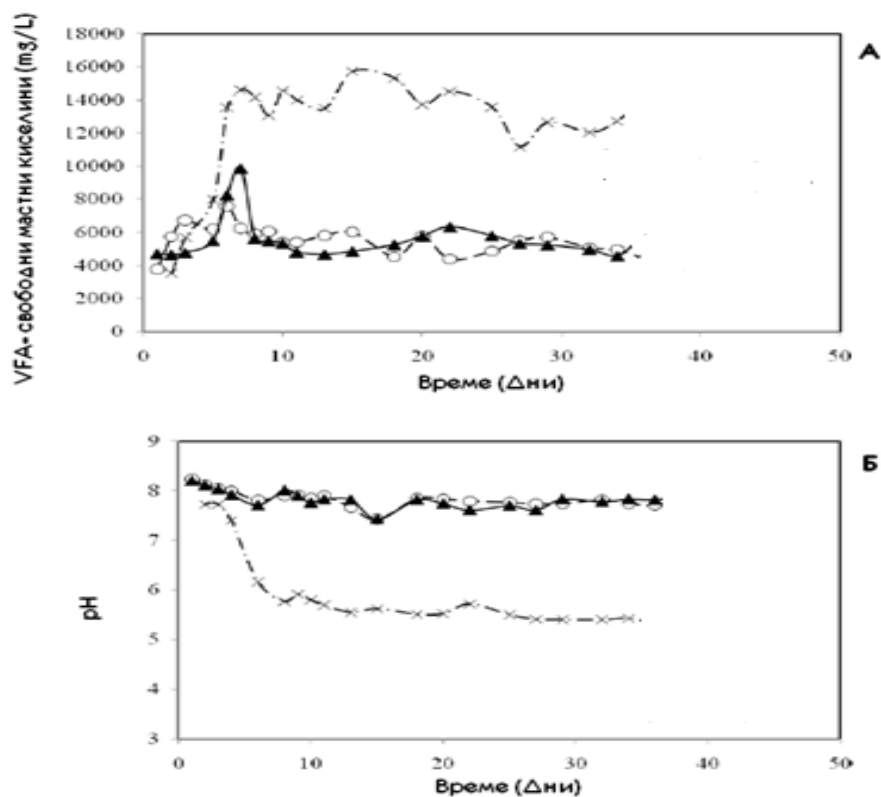


Фиг.4.9. Дневен добив на биогаз (А) и съдържание на метан (Б) при ко-ферментация на излишните активни утайки и спиртна шлемпа.

На Фиг.4.10. е дадена концентрация на VFA-летливи мастни киселини (А) и на рН (Б) при ко-ферментация на излишна активна утайка и спиртна шлемпа.

По време на съвместното разлагане концентрацията на VFA-свободни мастни киселини се е повишила бързо през първите 6 дни. Най-високите стойности на VFA-свободни мастни киселини варират от 7570 до 9870 мг/л за процесите на разлагане на биомаса със съдържание 0.17% и 0.08% спиртна

шлемпа и се проявили на 7-8 ден, което показва по-бавно увеличаване на метаногените и ацидогените. След 8-ия ден концентрацията на VFA-свободните мастни киселини от разлагането на биомаса със съдържание на 0.17% спиртната шлемпа е спаднало до 3340-6336 мг/л, докато концентрацията на VFA-свободните мастни киселини от разлагането на биомаса със съдържание на 0.08% спиртна шлемпа е намаляла между 3348 и 6047 мг/л. През последната седмица концентрацията на VFA-свободни мастни киселини от процесите на разлагане на биомаса със съдържание на 0.17% и 0.08% спиртна шлемпа намаляла до 3340- 3550 мг/л. За разлагането на биомаса със съдържание на 0.35% спиртна шлемпа, концентрацията на VFA-свободни мастни киселини се увеличила до 12,000 мг/л на 6-ия ден и останала над 11,00 през останалите дни (Фиг. 4.10.А). Стойността на рН за разлагането на биомаса със съдържание на 0.35% спиртна шлемпа се е понижила под 6 след 6 дни, което е причинено от високата концентрация на VFA-свободни мастни киселини. В сравнение с процесите на разлагане за биомаса със съдържание на 0.17% и 0.08% спиртна шлемпа, стойността на рН остава в границите 7.8-8.2 през целия процес на разлагане (Фиг.4.10.Б). Кратковременното увеличение на VFA-свободни мастни киселини за разлагане за биомаса със съдържание на 0.17% и 0.08% спиртна шлемпа, не е предизвикало очевидна промяна на стойността рН, което показва буферния капацитет на системата за разлагане. За разлагането на излишна активна утайка оптималното рН е 6.8.



Фиг.4.10. Концентрация на VFA-летливи мастни киселини (А) и на рН (Б) при ко-ферментация на излишна активна утайка и спиртна шлемпа.

4.6.3. Съвместно разлагане на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана (37%, 54,3%, 68,7%) с излишна активна утайка

Както е показано на Таблица 4.6., най-високият добив на метан (0.47 л/г добавено сухо органично вещество-VS) и скоростта на премахване на сухо органично вещество-VS (69.5%) е постигната при съвместното разлагане на излишна активна утайка с 68.7% сметана.

Таблица 4.6. Измерени параметри при добив на биогаз и метан в лабораторни биореактори за ко-ферментация на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана (37%, 54,3%, 68,7%) с излишна активна утайка

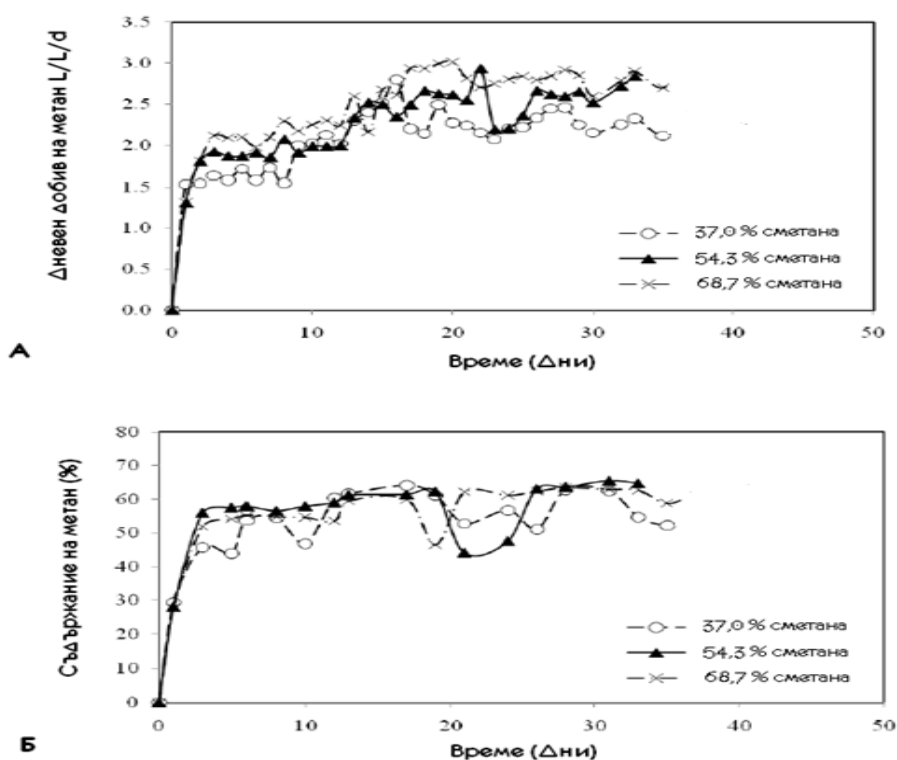
Измервани параметри	Дименсии /Единици/	Съдържание на сметана (%)		
		37.0	54.3	68.7
Количество биогаз	L/L/d	2.37(0.06)	2.68(0.13)	3.07(0.02)
Добив на биогаз	L/g VS _r	1.06(0.03)	1.07(0.05)	1.06(0.01)
	L/g VS _{added}	0.59(0.02))	0.67(0.03)	0.77(0.01)
Съдържание на метан	(%)	55.38(1.11)	64.30(1.07)	60.27(3.39)
Количество метан	L/L/d	1.30(0.06)	1.74(0.09)	1.86(0.09)
Добив на метан	L/g VS _r	0.58(0.03)	0.70(0.04)	0.64(0.03)
	L/g VS _{added}	0.33(0.02)	0.44(0.02)	0.47(0.02)
Общо количество VFA	Mg/L	4266.2(1066.3)	4139.6(909.6)	2536.6(316.4)
pH	-	8.06(0.07)	8.08(0.08)	7.83(0.01)
TS	%	4.43(0.16)	3.49(0.25)	2.80(0.06)
VS/TS	%	64.69(0.96)	66.68(3.14)	68.20(1.21)
Редукция на VS	%	54.00(2.63)	61.78(1.62)	69.53(1.04)

Добивът на метан при разлагане с 68.7% сметана е с 6.8% по-висок отколкото добивът с 54.3% сметана и с 42.4% по-висок отколкото такъв с 37.0% сметана. Добивът на метан при съвместното разлагане с 37.0% сметана е значително по-нисък от добивът на метан при биомаса със съдържание на 54.3% и 68.7% сметана ($p < 0.05$). Освен това, степента на отстраняване на сухо органично вещество-VS при съвместното разлагане на биомаса със съдържание 69.5% сметана е с 7.8% и 15.5% по-висока отколкото същият процес при биомаса със съдържание на сметана 54.3% и 37.0% съответно.

Степените на отстраняване на сухо органично вещество-VS са повлияни значително от процентното съдържание на сметана от 37.0% до 68.7% ($p < 0.05$).

Най-високият добив на метан при нашите данни е с 27% - 47% по-висок от стойностите в литературата, докато съдържанието на метан е било ниско. Най-високата степен на отстраняване на сухо органично вещество-VS е с 8% по-висока от описаното в литературата.

При съвместното разлагане на млечни отпадъци -сметана, нормите на производство на биогаз през първите няколко дни са много по-високи отколкото при съвместното разлагане на излишна активна утайка със спиртна шлемпа. През първите 15 дни нормите на производство от разлагането на трите % съотношения на сметаната във веществото са близки. Впоследствие нормите за производство на биогаз са относително стабилни. Някои от случайните увеличавания или намалявания на производството на метан и биогаз може да са причинени от грешки при работата като утечка или вземане на проби. През последната седмица, най-високата норма за производство на биогаз е 3.07 л/течен/ден получена при разлагането на излишна активна утайка и 68.7% сметана, последвана от 2.68 л/течен/ден от разлагането им и 54.3% сметана и 2.37 л/ден от разлагането на излишна активна утайка и 37.0% сметана (Фиг. 4.11.А).



Фиг.4.11. Дневен добив на биогаз (А) и на съдържание на метан (Б) при ко-ферментация на биомаса млечни отпадъци –сметана и излишна активна утайка

На Фиг. 4.11.Б, съдържанието на метан се е увеличило бързо през първите няколко дни и след това е останало стабилно до края на процеса на разлагане.

Съдържанието на получения метан от биомасите със съдържание на сметана 68.7% и 54.3% са близки по време на целия процес, ако не се игнорира случайното намаление на получения биогаз от биомасата с 54.3% съдържание на сметана през първите 25-30 дни.

Въпреки, че разлагането на биомаса с 54.3% съдържание на сметана произвежда малко по-висок среден добив на биогаз в проценти (64.3%) отколкото 68.7% (60.3%) през последната седмица, разликата не е значителна ($p>0.05$). Съдържанието на метан добит от биомаса с 37.0% съдържание на сметана (55.4%) е значително по-ниско от това количество извлечено от биомаса с процентно съдържание на сметана съответно 54.3% и 68.7% ($p<0.05$).

ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ ГЛАВА ЧЕТВЪРТА

При проведеното анаеробно смесено разлагане на торова маса от ЕРД (оборска тор) с четири органични отпадъка в партидни (лабораторни) реактори при мезофилни условия.

1. Въвеждането на хранителни отпадъци, подобри системата за разлагане на Оборска тор, като повиши производството на метан и редуциран VS. Добива на метан, чрез разлагания съдържащи хранителни отпадъци е 1.8-5.2 пъти повече от този на контролната (100% Оборска тор).
2. Най-високия добив на метан от 1.02 L/g VSr е получен от разграждане на 100% бирени отпадъци. Количеството редуциран VS варира между 21,5% и 49,9%. Подобните получени концентрации на VFA в края на разлагането показват, че процеса на разлагане не се възпрепятства от натрупването на VFA. Бирата произвежда метан по-бързо от другите три суровини, тъй като микробите превръщат алкохола в метан по-бързо отколкото другите компоненти, като липиди, въглехидрати и протеини.
3. Бирената каша и Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход имат по- висок потенциал на метан отколкото домакинската смет и отпадъците от млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност /сметана/
4. Подходящото съотношението на смесване на бира е между 50% и 100%, тъй като разлаганията на 50% и 100% бира са със сходни количества метанова продукция.
5. Най-подходящите съотношения за смесване са около 74% за сметаната и 100% за домакинска смет.
6. Най-добри смеси, измежду тестваните са 100% Проба 3 Отпадъци съдържащи мазнини от различен /растителен/ произход и около 50% бирена каша Проба 1.

При проведени експерименти на ко-ферментацията в реактори с непрекъснато действие /Полупрекъсваеми/ на:

- млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана, съответно 37.0%, 54.3% и 68.7% с излишна активна утайка

• **излишна активна утайка със спиртна шлемпа като добавената шлемпа е съответно 0.08%, 0.17%, и 0.35%.**

7. Най-висок добив на метан е постигнат от 0.54 L/g VSadded и редукция на сухото органично вещество-VS от 42,5% при смесване на 0.17% спиртна шлемпа със излишна активна утайка.
8. При добавянето на 0.35% спиртна шлемпа процеса на ко-ферментация се прекъсва. Всичко това показва, че малки количества спиртна шлемпа могат съществено да подобрят добива на метан. Подходящото количество в смеската е между 0.17-0.08% и хидравлично време за задържане 15 дни.
9. При ко-ферментацията на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана и излишна активна утайка, най-висок добив от 0.47 L/ VSadded редукция на VS от 69.5%, е постигнат при добавянето на 68.7% сметана.
10. Пробата от смес от 68.7% сметана и 0,17% спиртна шлемпа се препоръчва за ко-ферментация. Когато количеството на сметаната се увеличи, биоректора може да се разстрои.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В дисертационният труд приносите могат да бъдат класифицирани като:

✓ Научно-приложни приноси

1. Предложено е систематизиране, обобщаване и сравнение на основните категории работни параметри за оценка на ефективността на инсталациите за биогаз.
2. Предложено е сравнение на технико-технологични концепции за производство и енергийно оползотворяване на биогаз.
3. Разработен е алгоритъм за определяне на енергийно мощностните показатели на биогаза.
4. Адаптиран е математически модел за анаеробната биодеградация за използване при конкретните субстрати.
5. Разработена е лабораторна постановка за експерименталните изследвания.

✓ Приложни приноси

1. Проведени експериментални изследвания с разработената лабораторна постановка, при използване на различни суровини за производство на биогаз. Извършено е експериментално изследване на анаеробно разграждане на различни смеси български органични отпадъци оборската с:
 - домакинска смет;
 - отпадъци от мазнини от растителен произход;

- отпадъци от мандра - млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност (сметана);
- отпадъци от пивоварната промишленост - бирена каша;

до получаването на биогаз. Изследвано е влиянието на различни процентни съотношения на смесите при анаеробното разграждане и параметрите на получения биогаз.

2. Използването на млечни отпадъци и продукти с изтекъл срок на годност – сметана и излишна активна утайка, и спиртна шлемпа-шлам с излишна активна утайка в процеса на анаеробно разграждане е уникален и иновативен. Получените данни могат да бъдат използвани като изходна база за експлоатацията на промишлени биореактори.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Ненов Д., А. Цанова, Хлорсъдържащи съединения – примери за третиране на специални отпадъци, Научна конференция ЕМФ 2001, Созопол.
2. Ненов Д., А. Цанова, Енергия от отпадъци, ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2002, Варна.
3. Ненов Д., А. Лирков, А. Цанова, Кадмият и влиянието му върху околната среда. Токсичност, източници на замърсяване, Научна конференция ЕМФ 2002, Созопол.
4. Ненов Д., М. Лазаров, А. Цанова, Методи за вземане на проби на токсични газове, пари и аерозоли от въздуха (Методология и методи за анализ в екологичната химия), ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2003, Варна.
5. Цанова А., Анализ на кинетични модели на анаеробна Ферментация - органични отпадъци, ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2008, Варна.
6. Цанова А., Биореактори, ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2012, Варна

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Title: A study of the effectivity of biogas, generated by Bulgarian organic waste and technological systems for its utilization

By: Anelia Ivanova Tzanova Doneva, M.Eng. Chemical Engineering

The dissertation presents a study on the effectivity of biogas (mainly methane) generation through anaerobic digestion of organic waste. Experiments are carried on a purposefully built bench-scale setup for carrying anaerobic digestion of a mixture of organic waste - including a mixture of domestic waste, vegetable fats, dairy product waste, and expired foodstock (i.e. cream), beer industry waste and cattle manure. The laboratory setup operates in a periodic batch mode utilizing biological sludge from an anaerobic bioreactor to provide the methanogenic biological microorganisms. Additionally, studies involving closed-circuit operation of anaerobic degradation of a mixture of waste products (active sludge) from water treatment plant are carried.

During the studies described in the dissertation, main focus was on estimation of the optimal ratios, expressed in percentages, of mixtures of organic waste produced in Bulgaria, and their optimal composition and characteristics for full utilization of the biogas generation abilities.

Ultimately, the laboratory data produced in the scope of this study can be used as starting guide for the optimal exploitation of commercial and industry-ready biogas reactors.