УДК 662.659; 620.92

Н.Б.Голуб[1], докт.техн.наук **(**Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ), **О.А.Козловець[2]** (ТОВ "Енвітек", Київ)

Анаеробна коферментація пташиного посліду з целюлозовмісними відходами

Розглянуто вплив компонентного вмісту целюлозовмісної сировини (відходів паперу, очерету, коноплі та кукурудзи) як косубстрату на вихід біогазу та вміст метану в ньому при сумісному зброджуванні з послідом птахів. Показано, що підвищення вмісту лігніну та важкорозчинної целюлози призводить до уповільнення процесу утворення біогазу. Найвищий вихід біогазу характерний для використання відходів паперу (целюлози) як косубстрату і складає 371 см^3/г СОР, за використання очерету та коноплі відповідно на 50% та 64% нижче. Бібл. 17, табл. 2, рис. 4.

Ключові слова: *біогаз, метантенк, косубстрат, лігнін, послід, целюлозовмісна сировина, коферментація.*

ORCID: [1]0000-0003-1448-1872; [2]0000-0002-9032-7044

Вступ. З ростом аграрно-промислового комплексу в Україні постає питання ефективної утилізації відходів. Особливо воно актуальне для галузі птахівництва, оскільки саме вона має найбільші темпи росту поміж усіх інших [1]. Високі темпи розвитку обумовлюють утворення великої кількості посліду. Послід, що утворюється, зазвичай складується на відкритій території підприємства, що є екологічно неприйнятним. Основним джерелом забруднення є аміачні сполуки, які потрапляють в атмосферу при розкладанні посліду та надходить до ґрунтових вод [2]. Тому наразі постає питання екологічної та економічно вигідної утилізації відходів птахівництва.

Одним зі способів утилізації може бути анаеробна переробка пташиного посліду з утворенням альтернативного природному газу палива – біогазу [3]. Перевагами цього методу є:

- утворення енергоносія, який може замінити природний газ, власних запасів якого недостатньо для задоволення потреб промисловості та побуту, що приводить до підвищення рентабельності підприємства;
- утворення висококалорійних біодобрив, які можуть використовуватись на полях агропромислового комплексу для вирощування сільськосподарських культур.

Проте, поряд із перевагами є ряд технологічних проблем, які потребують наукового підходу для їх вирішення. Основною такою проблемою, як уже зазначалося, є велика кількість аміаку, який є складовою пташиного посліду та утворюється в процесі розкладу сечовини. Висока концентрація іонів амонію інгібує розвиток асоціації мікроорганізмів і процес метаногенезу, що знижує вихід біогазу та вміст метану в ньому. Для процесу бродіння з утворенням біогазу вважається раціональним співвідношення C:N = 25-30:1 [4], яке порушується за використання посліду.

Методами вирішення цієї проблеми може бути зниження концентрації субстрату, що підвищує енерговитрати на виробництво, або додавання целюлозовмісної рослинної сировини як косубстрату (відходів кукурудзи, соломи зернових культур, паперу тощо) [5].

У роботі [6] наведено дані щодо використання коферментації пташиного посліду з коноплею при співвідношенні за сухою органічною речовиною (конопля : курячий послід): 1) 4:1; 2) 85:15; 3) 9:1; 4) 19:1. Тобто целюлозовмісної сировини було не менш ніж у 4 рази більше за послід. Задля кращої ферментації коноплю попередньо обробляли парою протягом 1 години. Найвищий вихід біогазу спостерігався за співвідношення 85:15 на 14 добу перебігу процесу і становив 257 см^3/дм^3 об'єму реактора при концентрації метану в ньому 70,3%.

© Н.Б.Голуб, О.А.Козловець, 2016

За використання кукурудзи як косубстрату найкращий середньодобовий вихід біогазу спостерігався на 20 добу ферментації за співвідношення кукурудза/послід 3:1 і становив 218 см^3/г сухої органічної речовини (СОР) при піковій концентрації метану в біогазі 68%. За таких умов вміст іонів амонію у ферментері становив 0,52 мг/г субстрату [7].

При коферментації пташиного посліду з очеретом у співвідношенні 1:1 середньодобовий вихід біогазу становив 400-500 см^3/г СОР з концентрацією метану 50% [8].

Так, при ферментації чистого посліду тривалість лаг-фази складає більше 30 діб. Вихід біогазу досягає 280 см^3/г СОР при максимальному виході 150 см^3/добу з концентрацією метану 40% [9].

Коферментація курячого посліду з соломою пшениці при співвідношенні субстратів 1:1 дає вихід біогазу близько 700 см^3/г СОР з концентрацією метану 45-50%. За тих же умов з рисовою соломою як косубстратом вихід біогазу і концентрація метану підвищуються і досягають 725 см^3/г СОР та 50-55% відповідно [10].

Таким чином, сумісна ферментація посліду та целюлозовмісної сировини різного походження дає змогу підвищити швидкість перетворення субстратів та вихід біогазу. Але підвищення вмісту целюлозовмісної сировини знижує вміст метану в біогазі. Не визначено, як компонентний склад косубстрату впливає на вихід біогазу та вміст метану в ньому. Тому з'ясування впливу компонентного складу целюлозовмісної сировини на вихід біогазу та вміст метану в ньому є актуальною задачею, яка дасть змогу вирішити екологічне питання утилізації посліду з максимальною комерційною привабливістю та мінімальними енерговитратами.

Постановка завдання. ***Метою роботи*** є встановлення залежності продукування біогазу з пташиного посліду від компонентного вмісту косубстрату.

Для досягнення поставленої мети необхідно дослідити:

- динаміку зміни виходу біогазу в залежності від вмісту лігніну та целюлози в косубстраті;
- вплив на процес утворення метану целюлозовмісних косубстратів (кукурудза, очерет, конопля, відходи паперу).

Матеріали та методи дослідження. Як косубстрат використовували відходи кукурудзи та паперу, очерет, стебла коноплі. Вибір целюлозовмісних косубстратів для зброджування пташиного посліду базувався на великій кількості утворення відходів та можливості їх зберігання без зміни структурного складу. Очерет був обраний як сировина, вирощування якої не потребує енерго- та ресурсовитрат, а збір і транспортування до місця переробки є найменш енерговитратним, і яка може бути альтернативною заміною кукурудзі. Також при цьому вирішується проблема заболочення річок України.

Компонентний склад косубстратів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика компонентного складу целюлозовмісних відходів [11]

Сировина	Целюлоза, %	Лігнін, %	Зольність, %
Кукурудза	41,6 ± 2,08	17,9 ± 0,895	4,7 ± 0,253
Очерет	45,8 ± 2,29	21,1 ± 1,055	4,02 ± 0,201
Конопля	62,4 ± 3,12	15,1 ± 0,755	3,07 ± 0,1535
Паперові відходи	88,7± 4,44	1,2 ± 0,06	0,8 ± 0,04

Як інокулят використовували перебродженний залишок із лабораторних метантенків кафедри екобіотехнології та біоенергетики НТУУ "КПІ". Пташиний послід було надано ВАТ "Авангард" (Жашківський район, Черкаська область).

Зброджування пташиного посліду з целюлозовмісними косубстратами проводили в анаеробних реакторах об'ємом 1,5 дм^3 з коефіцієнтом заповнення об'єму 0,8. Співвідношення пташиного посліду і косубстрату становило 1:1, вміст сухої сиро-

вини у ферментері – 8%, вміст інокуляту в робочій суміші – 10% від концентрації сухих органічних речовин у лабораторному метантенку. Процес метанового зброджування проводили у періодичному режимі за фіксованої температури 37,5 ± 2°С в сухоповітряному термостаті ТС-80М.

Збільшення активної площі целюлозовмісного косубстрату, доступної для мікроорганізмів, на поверхні яких містяться целюлолітичні ферменти, досягалось шляхом подрібнення до розмірів 2-3 мм за допомогою кавомолки VESelectricV-CG3.

Визначення маси сировини проводили за допомогою лабораторних аналітичних ваг Scout PRO модель SPE-123 з похибкою не більше 0,01 г.

Для визначення вологості сировину висушували у сушильній шафі 2В-151 при температурі 110 ± 5°С у трьох повторностях за стандарною методикою [12].

Масову частку сухого залишку X у відсотках обчислювали за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,\ \%\ , \qquad (1)$$

де m_1 – маса сухого залишку з бюксом, г; m_2 – маса бюксу, г; m – маса наважки, г.

Зольність субстратів визначали після спалювання у муфельній печі VEBKEWH при температурі 800°С у трьох повторностях за стандартною методикою [13]. Масову частку золи Z у відсотках обчислювали за формулою (1), де m_1 – маса тигля з наважкою після озолення, г; m_2 – маса тигля, г; m – маса наважки, г.

Розрахунок вмісту сухої знезоленої органічної речовини для загрузки лабораторных метантенків проводили за формулою:

$$\text{СОР} = \frac{w_{сух} \cdot \left(100 - w_{зол}\right)}{100},\ \%, \qquad (2)$$

де $w_{сух}$ – масова частка сухої речовини; $w_{зол}$ – масова частка золи.

Склад газу, який одержували в процесі бродіння, визначали за допомогою газового хроматографа ЛХМ-8-МД за стандартною методикою [14, 15]. Хроматограф містить дві колонки: перша для визначення H_2, O_2, CH_4, N_2, друга – CO_2. Газ-носій – аргон, швидкість протоку газу – 30 см^3/хв. Об'єм проб газу на першій колонці – 2,5 см^3, на другій – 1 см^3. Температура в колонках 50°С, температура випарювача 50°С, температура детектора 50°С, струм детектора 50 мА. Для відбору проб біогазу на якісний та кількісний аналіз використовуються металеві шприци 10-1-10:100-А-СК-У.

Вимірювання pH та концентрації іонів NH_4^+ проводили за допомогою іономіра И-160МИ за стандартною методикою [16].

Результати та обговорення. Вологість, зольність та вміст СОР у субстратах наведено в таблиці 2.

На рис. 1 наведено динаміку виходу біогазу протягом одночасного зброджування пташиного посліду та целюлозовмісних косубстратів різного походження, які відрізняються вмістом целюлози та лігніну (див. табл. 1).

Таблиця 2. Вміст сухої органічної речовини та вологість косубстратів

Косубстрат	СОР, %	Зольність,%	Вологість,%
Послід	30,97	9,91	65,62
Кукурудза	57,82	35,55	10,29
Очерет	62,45	29,56	11,34
Відходи коноплі	87,23	8,26	4,92
Папір	89,31	2,10	8,77

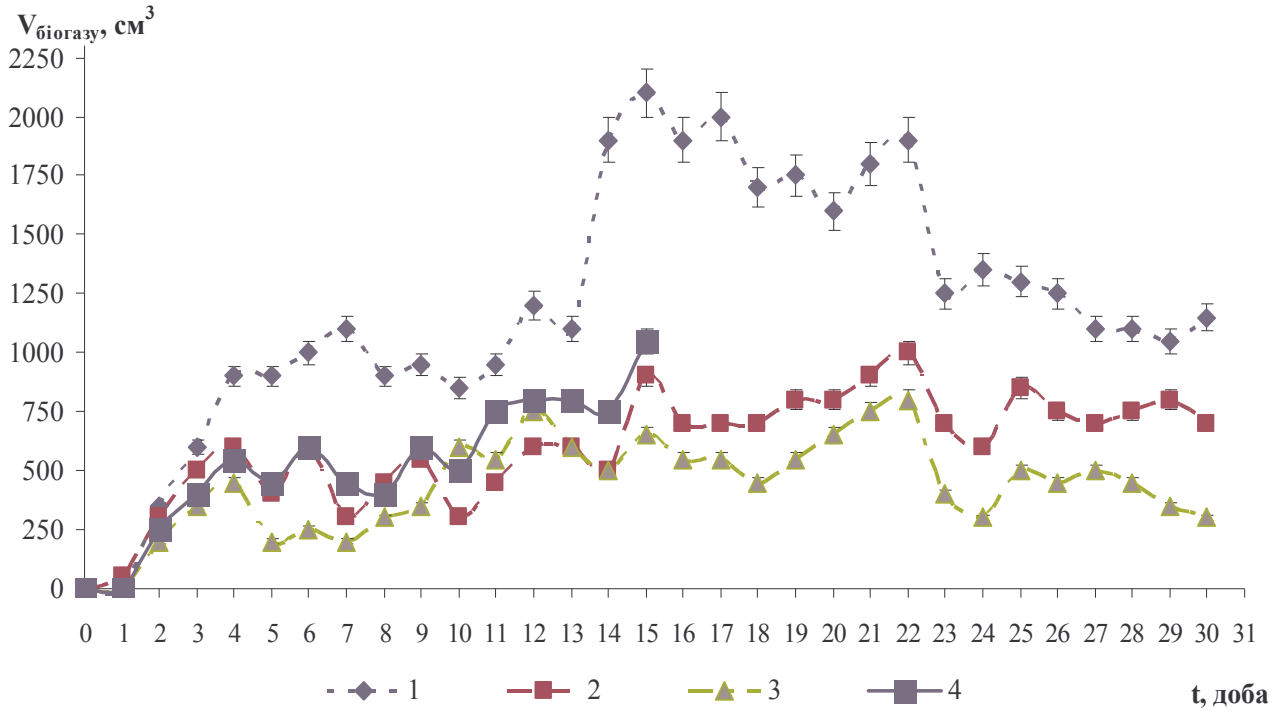


Рис. 1. Динаміка зміни виходу біогазу *V* при зброджуванні пташиного посліду та целюлозовмісного косубстрату у співвідношенні 1:1 протягом періоду зброджування *t*:
1 – папір; 2 – очерет; 3 – конопля; 4 – кукурудза.

Як видно з рис. 1, найбільший вихід біогазу характерний для зброджування посліду з паперовими відходами. Піковий вихід біогазу на 15 добу становив 2100 см^3/добу (1750 см^3/дм^3 ферментера, 655 см^3/г СОР косубстрату). За використання відходів кукурудзи та очерету перші 10 діб вихід біогазу був майже однаковий. Найнижчий середньодобовий вихід характерний для використання коноплі, який у період з 14 по 22 добу складає 33% від виходу для паперу та 85% від виходу для очерету. Для очерету вихід біогазу становив 670 см^3/дм^3, 260 см^3/г СОР косубстрату. Такий вихід біогазу за використання целюлозовмісних косубстратів різного походження можна обґрунтувати наявністю в ньому лігніну, який ускладнює доступ мікроорганізмів до целюлози (див. табл. 1).

Окрім цього спостерігалося періодичне затухання процесу утворення біогазу, що пов'язано з утворенням на стадії ацетогенезу надлишку ацетату, який занижує показники pH середовища зброджування. Це припущення підтверджується дослідженнями за використання різних співвідношень кукурудзи та пташиного посліду, як наведено в публікації [17]. Показники pH середовища на кінець зброджування наведено на рис. 2. Значення pH знаходиться в нижньому порозі оптимуму проходження процесу метаногенезу і у верхньому порозі оптимуму для проходження процесу ацетогенезу.

Важливим показником є вихід біогазу на одиницю сухої органічної речовини в загрузці метантенка. Згідно завантаження за сухою органічною речовиною 8% вміст сухої речовини у ферментері для всіх видів косубстратів та посліду складав 99,84 г. Дані щодо виходу біогазу на 1 г СОР наведені на рис. 3.

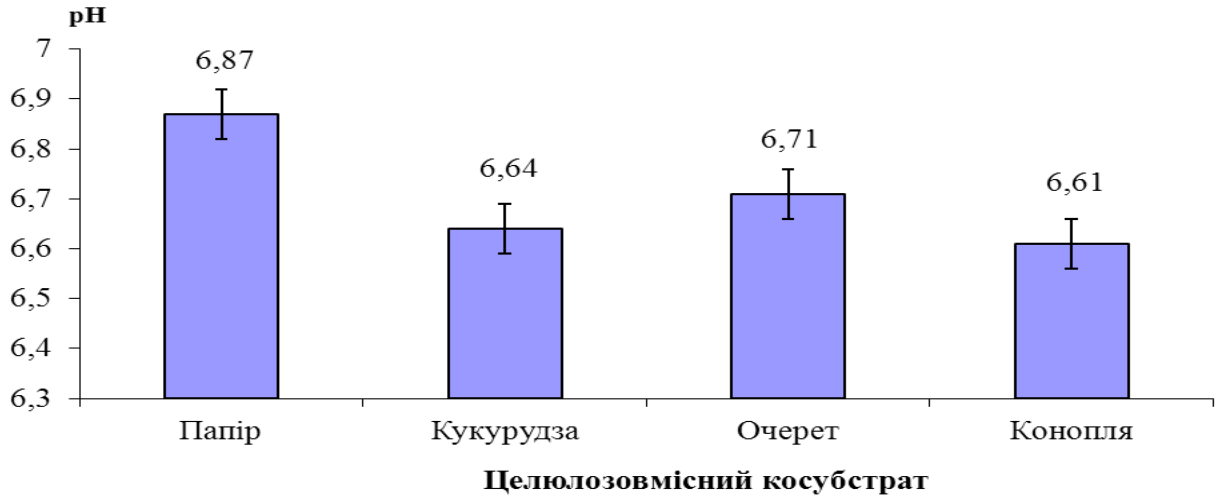


Рис. 2. Значення pH на кінцевому етапі зброджування за використання різних косубстратів.

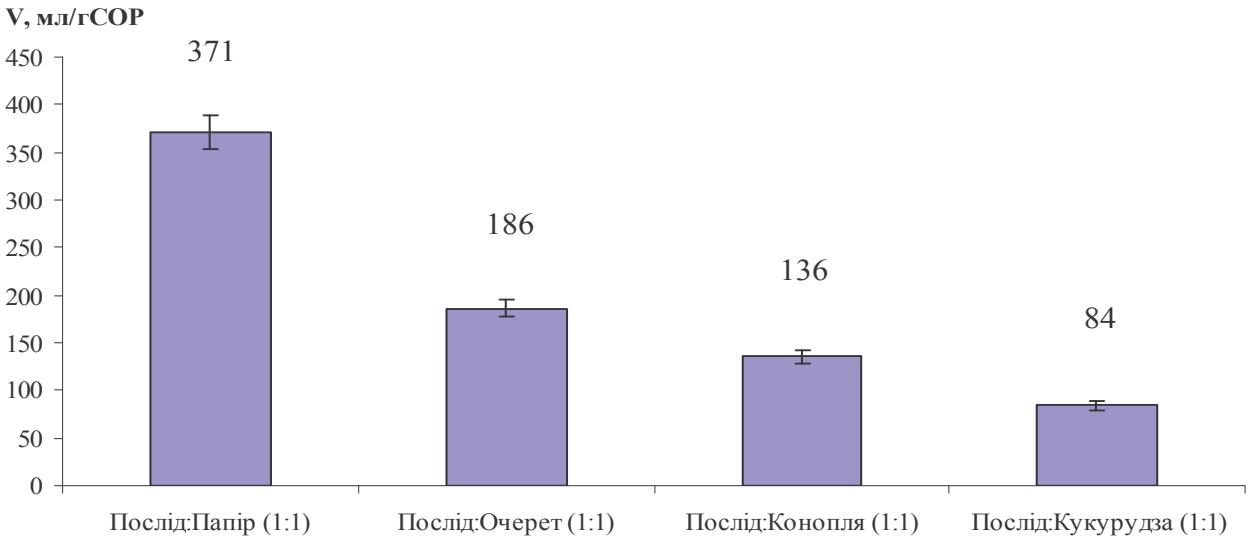


Рис. 3. Вихід біогазу на одиницю сухої органічної речовини за використання різних косубстратів протягом 30 діб зброджування.

За результатами, які наведені на рис. 3, найкращою сировиною для використання як косубстрату для посліду птахів за виходом біогазу є відходи паперу, які мають найвищий вихід з одиниці завантаження по СОР. Це можна пояснити швидкістю деструкції целюлозовмісної сировини, яка не містить лігніну. Знижений вихід біогазу за використання відходів рослин пов'язаний із наявністю лігніноцелюлозного каркасу різного ступеня міцності і, відповідно, уповільненням доступу мікроорганізмів до поживних речовин. Для збільшення виходу біогазу з одиниці СОР для відходів рослин, що містять лігнін, необхідно проводити попередню обробку целюлозовмісного косубстрату хімічним реагентом чи парою, або більш інтенсивне механічне подрібнення для збільшення площі доступу мікроорганізмів.

Також вміст лігніну та структура лігніноцелюлозного каркасу впливають на вміст іонів амонію у середовищі. Так, за використання паперу вміст NH_4^+ складав 74 ± 3,5 мг/дм^3, очерету – 138 ± 7 мг/дм^3, коноплі – 69 ± 3,5 мг/дм^3. Тобто підвищення вмісту лігніну призводить до уповільнення деструкції целюлозовмісного субстрату і підвищеного розкладу органічних азотовмісних сполук, що містяться у посліді, та сприяє його більш повній утилізації.

Показники якісного та кількісного складу біогазу за використання різних целюлозовмісних косубстратів наведено на рис. 4.

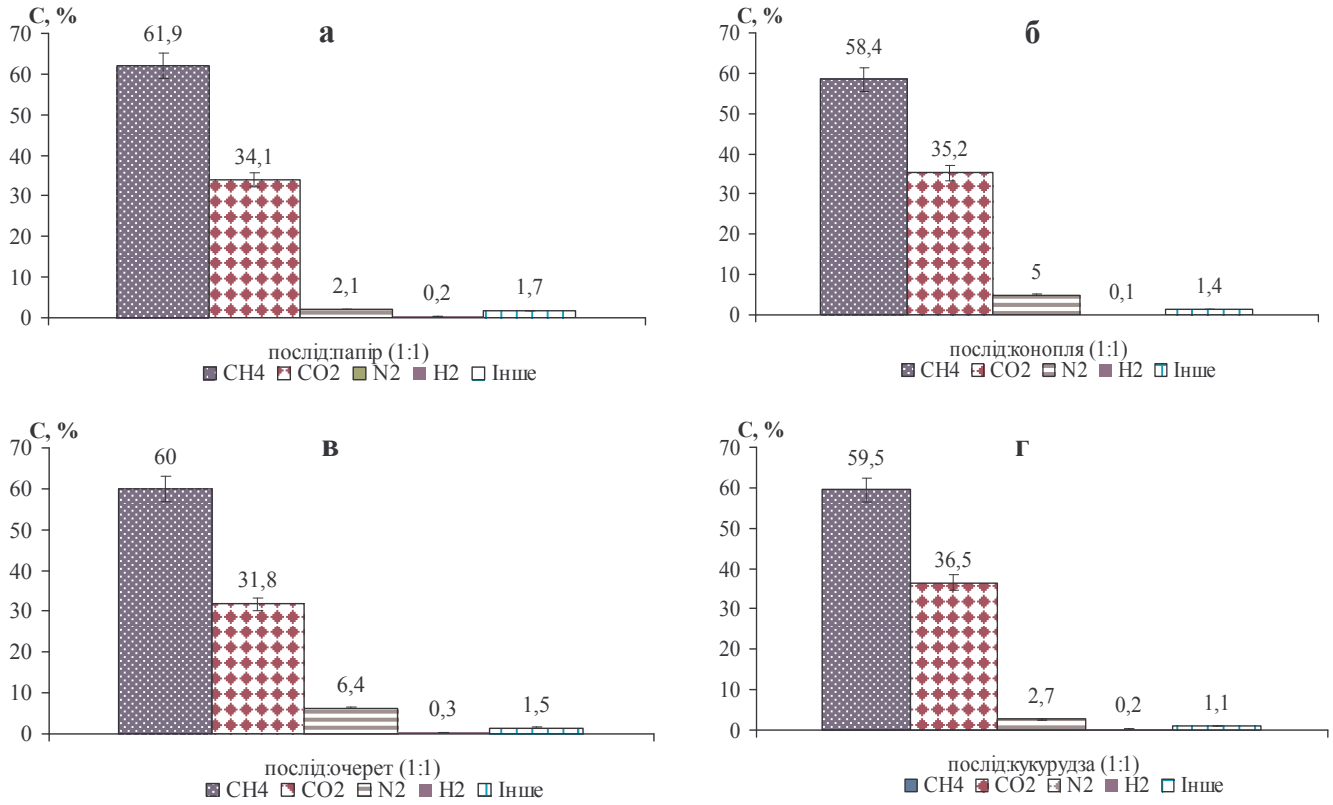


Рис. 4. Якісний склад біогазу за використання різних косубстратів:
а – відходи паперу; б – конопля; в – очерет; г – кукурудза.

Як видно з діаграм, наведених на рис. 4, найкращий вихід біогазу спостерігався при використанні відходів паперу в якості косубстрату у переробці пташиного посліду – концентрація метану в біогазі становила 61,9%. Після відходів паперу найкращий результат за вмістом метану показав очерет – 60%, далі кукурудза – 59,5% і конопля – 58,4%. Наведені вище дані корелюються зі складом целюлозовмісного косубстрату, який наведено в таблиці 1. При вищому вмісті в косубстраті целюлози підвищується вихід метану, також спостерігається обернено пропорційна залежність до вмісту лігніну в косубстраті. Так, при використанні в якості косубстрату коноплі з вмістом лігніну понад 25% спостерігався менший вихід метану, хоча концентрація целюлози була більшою, ніж у складі кукурудзи та очерету.

Висновки. 1. При анаеробній коферментації пташиного посліду з целюлозовмісними відходами різного походження та компонентного складу найбільший вихід біогазу (371 $см^3$/г СОР) протягом процесу характерний для використання чистої целюлози (відходів паперу).

2. Підвищення вмісту у відходах лігніну та важкорозчинної целюлози призводить до уповільнення ферментаційного процесу та зниження вмісту метану у біогазі. Вихід біогазу при коферментації з очеретом (67% лігніну та целюлози) складає 50% від виходу за використання паперу як косубстрату та 36% за використання коноплі (77% лігніну та целюлози). Вміст метану у біогазі за використання паперу становив 61,9%, очерету – 60%, кукурудзи – 59,5%, коноплі – 58,4%.

1. Білоченко А.М. Стан та стратегічні напрями розвитку аграрного сектора економіки на сучасному етапі. / А.М. Білоченко // Розвиток галузей АПК. – 2014. – С. 67–71.

2. Тертична О.В. Екологічні засади розвитку промислового птахівництва / О.В. Тертична, В.П. Бородай // Agroecological journal. – № 2. – С. 6–12.

3. Поводження з відходами тваринництва:переваги технології анаеробного зброджування / Національний екологічний центр України / Київ – 2015. – 24 с.

4. Dioha I. J. Effect of carbon to nitrogen ratio on biogas production / I. J. Dioha, C.H. Ikeme, T. Nafi'u, N. I. Soba and Yusuf M.B.S. // International Research Journal of Natural Sciences. -2013 . – V.1. – № 3. – P.1–10.

5. Babaee A. Anaerobic slurry co-digestion of poultry manure and straw: effect of organic loading and temperature /

A. Babaee , J. Shayegan , A . Roshani ./ Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2013. - №11. – P. 11-15.

6. Голуб Н. Б. Вплив коферментації сировини на вихід біогазу / Н. Б. Голуб, І. Г. Лелеко, О. А. Козловець // Відновлювана енергетика. – 2015. – № 2. – С. 87-93.

7. Yeqing Li. Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions / Li Yeqing, Z. Ruihong, Ch. Chang, , L.Guangqing, He Yanfeng, L. Xiaoying // Bioresource Technology. – 2013. - № 149. – P.406–412.

8. Komulainen M. Reed energy Reports from Turku University of Applied Sciences 67 / M. Komulainen // Reports from Turku University of Applied Sciences 67. – 2008. – 81 c.

9. Rodríguez P. Methane fermentation of the poultry manure as an alternative and environmentally friendly technology of its management / P. C. Rodríguez, W. Czekała , A. Lewicki , J. dach , K. Pilarski, R. Mazur // Archives of Waste Management and Environmental Protection. – 2014. – V.16. - №1. – P. 21-26.

10. Zhang T. Improved Biogas Production from Chicken Manure Anaerobic Digestion Using Cereal Residues as Co-substrates / T. Zhang, Y. Yang, L. Liu, Y. Han, G. Ren, G. Yang. – 2014. – V. 28. - №4. – P. 2490-2495.

11. Козловець О. Перспективи використання біомаси різного походження для отримання біогазу / О.А. Козловець, Н.Б. Голуб, М.В. Шинкарчук // Матеріали X всеукраїнської науково-практичноїконференції «Біотехнологія XXI століття, присвячена 135-річчю від дня народження О. Флемінга. – 2016. – Р. 138-139.

12. ГОСТ 26713-85. Органические удобрения. Методика определения влаги и сухого остатка.// Государственные стандарты Союза ССР. // Москва. 1986. – 3 с.

13. ГОСТ 26714-85. Органические удобрения. Методика определения золы.//Государственные стандарты Союза ССР. // Москва. 1986. – 2 с.

14. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии. Часть 1/ Э.Лейбниц, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. –480с.

15. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии. Часть 2 / Э.Лейбниц, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. –480с.

16. Иономер лабораторный и 160ми / Руководство по эксплуатации.//Общество с огранической отведственностю «Измерительная техника». – 2007. – 69 с.

17. Голуб Н. Б. Математичне моделювання продукування метану в процесі ферментації / Н. Б. Голуб, О. А. Козловець // Наукові вісті НТУУ «КПІ» : науково-технічний журнал. – 2014. – № 3(95). – С. 21–25.

Н.Б.Голуб, докт.техн.наук **(**Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев), **О.А.Козловец** (ООО "Энвитек", Киев)

Анаэробная коферментация птичьего помета с целлюлозосодержащими отходами

Рассмотрено влияние компонентного содержания целлюлозосодержащего сырья (отходов бумаги, камыша, конопли и кукурузы) как косубстрата на выход биогаза и содержание метана в нем при совместном сбраживании с пометом птицы. Показано, что повышение содержания лигнина и труднорастворимой целлюлозы приводит к замедлению процесса образования биогаза. Высокий выход биогаза характерен для использования отходов бумаги (целлюлозы) как косубстрата и составляет 371 см^3/г СОР, при использовании тростника и конопли соответственно на 50% и 64% ниже. Библ. 17, табл. 2, рис. 4.

Ключевые слова: *биогаз, метантенк, косубстрат, лигнин, помет, целлюлозосодержащее сырье, коферментация.*

UDC 662.659; 620.92

N.Holub[1], *S.D., professor (National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv),*
O.Kozlovets[2] *(LLC "Envitek", Kyiv)*

Anaerobicfermentation of bird manurewith cellulose waste

The influence of component content cellulose raw material (wastes of paper, reed, hemp and corn) considered as substrate for biogas and methane that the contents in it are compatible with the fermentation of the bird'smanure.
It is shown that increasing the content of lignin and cellulose is hard for instant results and slowsdown the process of formation a biogas. The highest biogas yield is typical for using waste paper (cellulose) as substrate and is 371 cm^3/g DOM by using the cane and hemp on 50% and 64% lower, respectively. References 17, tables 2, figures 4.
Keywords: *biogas digesters, substrate, manure, raw cellulose and fermentation.*

ORCID: [1]0000-0003-1448-1872; [2]0000-0002-9032-7044

Introduction. With the growth of the agricultural-industrial complex in Ukraine appears a question of effective waste disposal. Especially it is important for the poultry industry, as it has the highest growth rate among all the others [1]. High rates of development cause the formation of large quantities of manure. Manure formed typically is usually stored at the open territory of the company, which is not environmentally acceptable. The main source of pollution is ammonia, which goes to the air as the evaporation and entering

the groundwater in the soil at the impregnation [2]. So now is the question of environmental and economically profitable poultry waste utilization.

One way of recycling can be anaerobic processing of poultry manure with forming an alternative to natural gas fuel – biogas [3]. The advantages of this method are:

• Establishment of energy source that can replace natural gas domestic reserves of which are not sufficient to meet the needs of industry and everyday life. This will increase the profitability of the company.

• Forming a dense of bio-fertilizers that can be used in the fields of agricultural-industrial complex for the foods and industrial crops growth.

However, along with the benefits, there are a number of technical problems that require scientific approach to solve it. The main problem is such a large amount of ammonia that is the part of bird manure and is formed during the decomposition of urea. The high concentration of ammonium ions inhibits the development of microorganisms association and a process of methanogenesis, which reduces biogas yield and methane content in it. It is rational for the fermentation to process and form biogas ratio C:N = 25–30: 1 [4], which is disturbed by the use of manure.

The methods of solving this problem can be a reduction in the concentration of the substrate, which increases the energy of the consumption at production or adding a cellulose plant material as substrate (waste corn, grain straw, paper, etc.) [5].

During the fermentation of clean droppings, lag-length is more than 30 days. Biogas output reaches 280 cm^3 / g DOM at maximum output of 150 cm^3 / day of methane concentration of 40% [6].

This paper [7] presented the data on the use of poultry manure fermentation with hemp for its value for hemp dry organic matter, chicken manure: 1 – 4:1, 2 – 85:15, 3 – 9:1, 4 – 19:1. This means that cellulose material was not less than 4 times the manure. For better fermentation hemp was previously treated with steam for 1 hour. The highest biogas yield was observed for the ratio (85:15) on the 14^{th} day of the procedure and it was 257 cm^3/dm^3 of reactor volume at a concentration of methane in it as 70.3%.

By using the corn as a substrate, the best biogas yield was observed on the 20^{th} day of fermenting corn for its value: manure – 3:1 and it was 218 cm^3/g of dry organic matter (DOM) in the peak of concentration of methane in the biogas is 68%. Under such conditions the ammonium ion content in the fermenter was 0.52 mg/g of substrate [8].

In fermentation of bird manure from the reeds in the ratio 1:1 average biogas yield was 400-500 cm^3/g DOM of methane concentration of 50% [9].

Fermentation of chicken manure with straw wheat substrate ratio of 1: 1 gives biogas yield about 700 cm^3 / g DOM of methane concentration of 45-50%. Under the same conditions with rice straw as kosubstratom biogas yield and methane concentration increased and reached 725 cm^3 / g DOM and 50-55%, respectively [10].

Thereby compatible manure and fermentation of cellulose material of different origins enables to increase the conversion rate of substrates and biogas yield. But increasing raw cellulose the content reduces the methane content in biogas. Although it is not defined as asubstrate component, that affects the biogas yield and methane content in it. Therefore, finding out the impact of raw cellulose component of the output of biogas and methane content in it, is an urgent task that will help solving environmental issues on manure utilization with a maximum commercial appeal and minimal power consumption.

Problem statement. ***The main purpose*** is to achieve dependence of the production of biogas from bird manure from the componentsubstrate.

To achieve this goal it is necessary to research:

• The dynamics of the biogas output that is depending on the content of lignin and cellulose in substrate;

• The influence on the process of methane of substrate cellulose (corn, cane, hemp, waste paper).

Materials and methods of research.

As substrate waste paper, corn, cane and hemp stalks were used. The choice that made for substrate cellulose for digestion of poultry manure based on a large number of waste, storage capabilities without changing the pH. The reed was elected as a plant the growth of which does not require energy and resource costs, collection and transportation of which to a place where recycling takes up less energy and consuming which may be an alternative replacement for corn. Meanwhile it is solving the problem with water logging rivers in Ukraine.

The component composition of substrate is shown in Table 1.

Table 1. Comparative characteristics of the cellulose component of waste [11]

Raw	Cellulose,%	Lignin, %	Ash, %
Corn	41.6±2.08	17.9±0.895	4.7±0.253
Cane	45.8±2.29	21.1±1.055	4.02±0.201
Hemp	62.4±3.12	15.1±0.755	3.07±0.1535
Paper waste	88.7± 4.44	1.2±0.06	0.8±0.04

As inoculum a fermentation remainder of laboratory digesters by the Department of ecobiotechnology and by the National Technical University of bioenergy of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" was used. Bird manure was provided to JSC "Avangard", Zhazhkivdistrict in Cherkasy region.

The fermentation of bird manure from cellulose substrate was conducted in anaerobic reactors with capacity of 1.5 dm^3 with volume filling factor of 0.8. Interrelation between the bird manure and substrate was 1:1, the content of dry material in the fermenter – 8%, the content of inoculum in the working mix – 10% from concentration of dry organic matter in the laboratory digesters. The process of methane fermentation was performed in an periodic mode, at a fixed temperature – 37,5 ± 2°C in dry-air thermostat TC-80M.

The increase of the active area of the substrate cellulose which is available to the microorganisms on surfaces of which are contained cellulose ferments that was achieved by grinding to a size from 2-3 mm using the grinder VESelectricV-CG3.

Analytical scales Scout PRO Model SPE-123 were used to determine the mass of the material which came out an accuracy of less than 0.01 g.

To determine the moisture of the content, it was dried in an oven 2B-151 at 110±5°C in triplicate times by standard methods. [12]

The mass part of the remaining solid (X) calculated as a percentage by the formula:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \ \% \qquad (1)$$

where m_1 – dry mass from samples, g; m_2 – mass from the sample bottle, g; m – mass of the ample, g.

The substrates ash was determined after incineration in a muffle oven VEBKEWH at 800°C in triplicate times by standard methods [13]. The mass fraction of ash (Z) as a percentage was calculated by the formula (1), where m_1 – is the mass of the sample crucible after ashing, g; m_2 – mass of the crucible, g; m – mass of the sample, g.

The calculation that desalted by the content of dry organic matter (CMO) for loading laboratory digesters was conducted by the formula:

$$COP = \frac{w_d \cdot \left(100 - w_{ash}\right)}{100}, \ \% \qquad (2)$$

where w_d – a mass part of dry substance, w_{ash} – a mass part from ash.

The composition of the gas that was given during fermentation was determined by using gas chromatograph LCM-8-MD by the standard method [14-15]. Chromatograph contains two columns, the first is to determine H_2, O_2, CH_4, N_2, the second – CO_2. Gas-carrier – argon, gas flow rate – 30 cm^3 / min. The volume of gas sampled in the first column – 2.5 cm^3, the second - 1cm^3. The temperature in the column – 50°C, the temperature of evaporators – 50°C, the temperature of detector – 50°C, current detector – 50 mA. For sampling biogas for qualitative and quantitative analysis it is used metal needles 10-1-10: 100-A-SK-U.

Measurement of pH, ion concentration NH_4^+ was performed using ionomers I-160MI by the standard method [16].

Results and Discussion. Moisture, ash and DOM content in substrates are shown in Table. 2.

On the figure 1 it is shown dynamics of the biogas release at the moment of simultaneous digestion of bird manure and cellulose substrata of different origins, which vary from each other by percent of cellulose and lignin content (table 1).

Table 2. The content of dry organic matter and moisture content of the substrate

Substrate	DOM,%	Ash,%	Humidity,%
Manure	30.97	9.91	65.62
Corn	57.82	35.55	10.29
Cane	62.45	29.56	11.34
Hemp waste	87.23	8.26	4.92
Paper	89.31	2.10	8.77

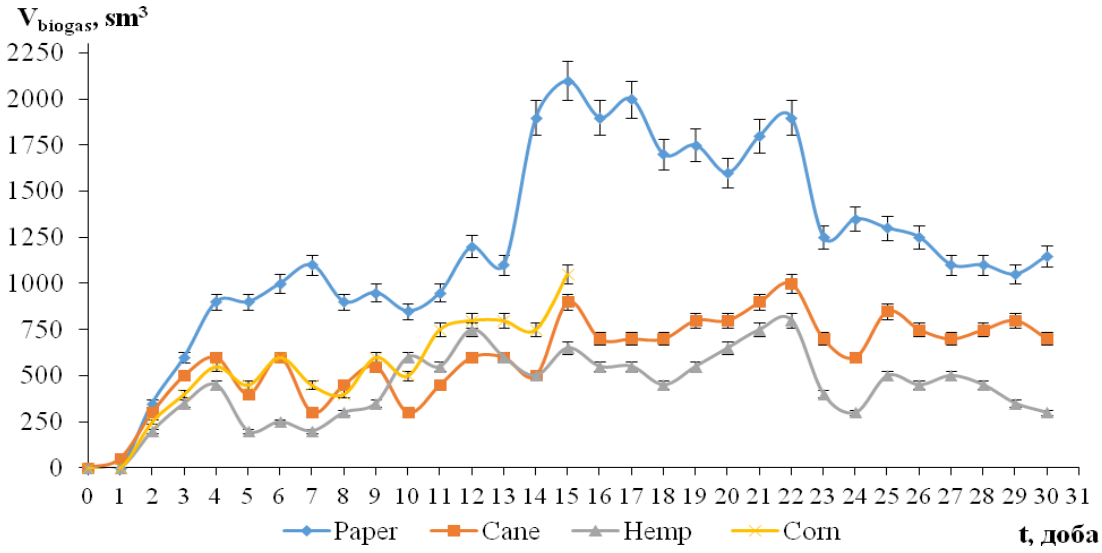


Fig. 1. Dynamics of the change of biogas output (V) when digestion of bird manure and cellulose substrata in proportion of 1:1 during the period of digestion (t): *1 – paper, 2 – cane, 3 – hemp, 4 – corn.*

As shown on the figure 1, the biggest output of the biogas is intrinsic to digestion of manure with paper waste. The peak output of the biogas on the 15th day was 2100 cm^3/day (1750 cm^3/dm^3 of the fermenter, 655 cm^3/g of DOM of the substrata). When using corn and reed waste during the first 10 days, the output of the biogas is almost identic. The lowest average daily output is particular to the use of hemp, which during the period from 14 till 22 day equals to 33% of the paper output and 85% of the reed output. For reed an output of the biogas equals to 670 cm^3/dm^3, 260 cm^3/g DOM of the substrata. Such biogas output when using cellulose substrata could be explained with the presence of lignin within it, which impedes access for microorganisms to cellulose (table 1).

Besides it was appeared recurring attenuation of the process of biogas generation, which is connected with the formation of the surplus of acetate, which reduces the pH rates of the medium of digestion. This assumption is confirmed by the tests on use of different proportions of corn and bird manure, as it mentioned in the source [17]. pH ratio of the medium at the end of the digestion is indicated on figure 2. pH ratio is located on the lower threshold of the optimum of the run of process of methanogenesis and on the upper threshold of the optimum of the run of acetogenesis.

Important indicator is an output of the biogas per unit of dry organic substance when loaded into digester. In correspondence with the charge by dry organic substance 8% content of the dry organic substance in a fermenter for all kinds of substrata and manure was equal to 99.84 g. Data concerning the biogas output per 1 g of DOM are shown on figure 3.

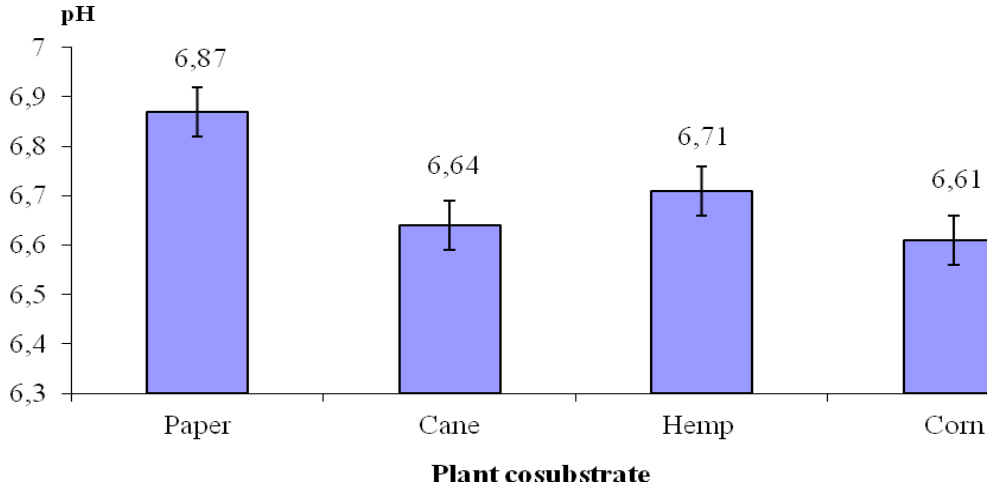


Fig. 2. pH number on the final stage of digestion when using different substrata.

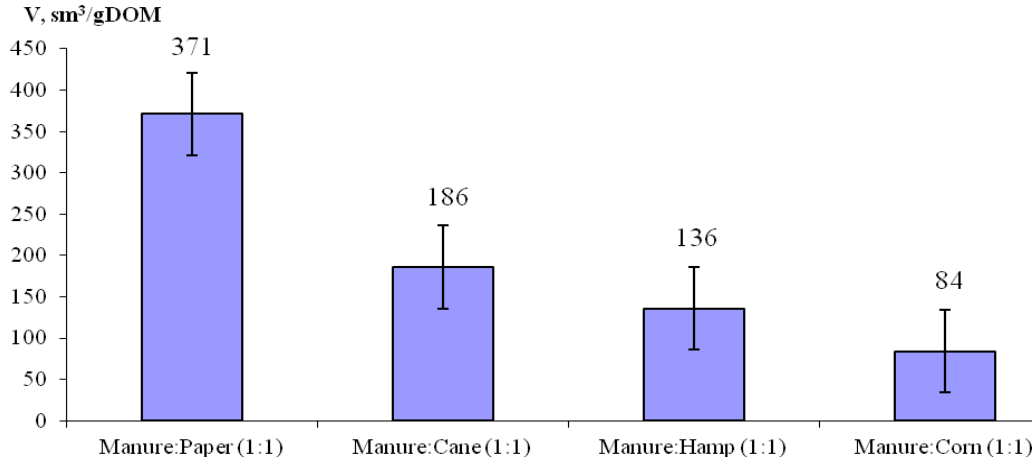


Fig. 3. Biogas output (V) per one unit of dry organic substance (DOM) when using different substrata during 30 days of digestion.

According to the results shown on the fig.3, the best material for use as substrata for the bird manure based on the criterion of the biogas outcome is paper waste, which has the highest outflow per charge unit by DOM. This could be explained by the velocity of the destruction of cellulose materials, which does not contain lignin. The reduced output of the biogas when using plant wastes containing lignin –cellulose skeleton of various levels of strength, and, therefore, the retardation of access of microorganisms to the nutrient substances. To increase an output of the biogas from the DOM unit, for the plant waste, which contains lignin, one should pre-process the cellulose substrata with chemical reagent or with steam, or more intensive mechanic shredding to expand an area for the microorganisms' access.

Also the content of lignin and the structure of lignin-cellulose skeleton make influence on the rate of content of ions of ammonium in the medium. To illustrate, when using paper the content of NH_4^+ was 74±3.5 mg/dm^3, cane – 138±7 mg/dm^3, hemp – 69±3.5 mg/dm^3. Thus, increasing lignin content causes retardation of the destruction of cellulose substrata and elevating of decomposition of the organic nitrogen-containing compounds, which are present in manure, and tends to the more complete utilization.

Figures of quantitative and qualitative content of the biogas and usage of different cellulose substrata are shown on figure 4.

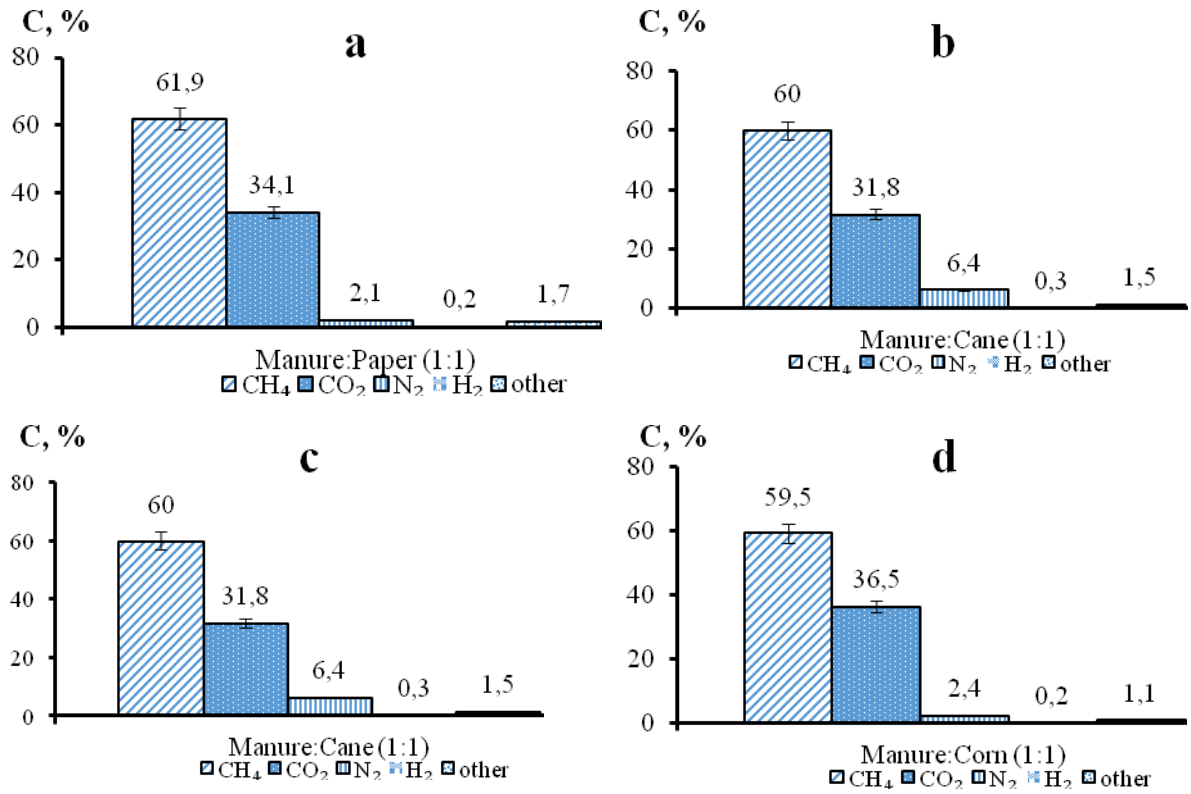


Fig. 4. Qualitative composition of biogas when using different substrata: *a – paper waste, b – hemp, c – cane, d – corn.*

As shown in the figures, represented on figure 4, the highest outcome of biogas during digestion of bird manure was noticed when using of paper waste as substrata – the concentration of methane equaled to 61.9%. When using other substrata, the content of methane in the biogas equaled to: cane – 60%, corn –59.5%, hemp – 58.4%. Thus, the use of cellulose substrata enables an increase of the outcome of biogas, an increase of the content of methane in it, and allows reducing the content of ammoniac salts in the medium, what allows conducting the process with a constant velocity of material disposal. The highest velocity of manure disposal and maximal outcome of the biogas is intrinsic to the scheme manure-paper waste which could be explained with absence of the lignine-cellulose skeleton and access of microorganisms to the nutrient substances.

Findings. 1. With anaerobic digestion of the bird manure containing remnants of cellulose of various origin and component composition the largest outcome of biogas is 371 cm^3/g DOM that is particular to the use of pure cellulose (paper waste).

2. Increasing content in waste of lignine and sparingly soluble cellulose leads to retardation of fermenting process and diminishment of methane in biogas. The outcome of biogas while fermenting with cane (67% lignin and cellulose) equals to 50% of outcome with use of paper as substrata and 36% with use of hemp (77% of lignin and cellulose). Concentration of methane in biogas when using: paper – 61.9%, cane – 60%, corn – 59.5%, hemp 58.4%.

1. *Bilochenko A.M.* State-of-the-art and strategic directions of agricultural sector development nowadays // Rozvytok haluzei APK. – 2014. – C. 67–71. (Ukr)

2. *Tertichna O.V., Boroday V.*P. Ecological principles of industrial poultry development / O.V. Tertychna, V.P. Borodai // Agroecological journal. – No. 2. – 2015. – C. 6–12. (Ukr)

3. *Animal* waste management: anaerobic digestion benefits / Natsionalnyi ekolohichnyi tsentr Ukrainy / Kyiv. – 2015. – 24 p. (Ukr)

4. *Dioha I.J., Ikeme C.H., Nafi'u T., Soba N.I., Yusuf M.B.S.* Effect of carbon to nitrogen ratio on biogas production. – 2013. – V.1. – No. 3. – P. 1–10. (Eng)

5. *Babaee A., Shayegan J., Roshani A.* Anaerobic slurry co-digestion of poultry manure and straw: effect of organic loading and temperature. – 2013. – No. 11. – Pp. 11–15. (Eng)

6. *Golub N.B., Leleko I.G. Kozlovets O.A.* The influence of fermentation feedstock for biogas yield / Golub N.B., Leleko I.G. Kozlovets O.A. – 2015. – No.2. – Pp. 87–93. (Ukr)

7. *Yeqing Li., Ruihong Z., Chang Ch., Guangqing L., Yanfeng He, Xiaoying L.* Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions / Yeqing Li., Ruihong Z., Chang Ch., Guangqing L., Yanfeng He, Xiaoying L. // Bioresource Technology. – 2013. – No.149. – Pp. 406–412. (Eng)

8. *Komulainen M.* (2008). Reed energy Reports from Turku University of Applied Sciences 67 / M. Komulainen // Reports from Turku University of Applied Sciences. – 2008. – 81 p. (Eng)

9. *Rodriguez P.C.* Methane fermentation of the poultry manure as an alternative and environmentally friendly technology of its management / *Czekała W., Lewicki A., Dach J., Pilarski K., Mazur R.* // Archives of Waste Management and Environmental Protection. – 2014. – V. 16. – No. 1. – Pp. 21–26. (Eng)

10. *Zhang T.* Improved Biogas Production from Chicken Manure Anaerobic Digestion Using Cereal Residues as Co-substrates / T. Zhang, Y. Yang, L. Liu, Y. Han, G. Ren, G. Yang. – 2014. – V. 28. – №4. – P. 2490–2495. (Eng)

11. *Kozlovets O.A.* Prospects of different biomass use for biogas production / *Kozlovets O.A. Golub N.B., Shinkarchuk M.V. //* Conference proceedings. Xth all-Ukrainian scientific and practical conference "Biotechnologies of the XXI century. Devoted to 135th O.Fleming's anniversary". – 2016. – Pp. 138–139. (Ukr)

12. GOST 26713-85. (1986). Organic fertilizers. Methods for moisture and dry residues determination // State Standards USSR // Moskva, 1986. – 3 p. (Rus)

13. GOST 26713-85. (1986). Organic fertilizers. Methods for ash determination // State Standards USSR // Moskva, 1986. – 2 p. (Rus)

14. *Leybnits E., Shtruppe H.G.* (1988). Guide to Gas Chromatography. Part 1 / Leybnits E., Shtruppe H.G. – M: Mir, 1988. – 480 p. (Rus)

15. *Leybnits E., Shtruppe H.G.* (1988). Guide to Gas Chromatography. Part 2 / Leybnits E., Shtruppe H.G. – M: Mir, 1988. – 480 p. (Rus)

16. Laboratory ionomers and 160 mi / Manual // Obshchestvo s ogranicheskoy otvedstvennostyu «Izmeritelnaya tekhnika». – 2007. – 69 p. (Rus)

17. *Golub N.B.* Mathematical modeling of methane production during fermentation / N.B. Holub, O.A. Kozlovets // Naukovi visti NTUU "KPI". – 2014. – № 3(95). – Pp. 21–25.

Стаття надійшла до редакції 24.06.16
Остаточна версія 26.07.16

