

Экобезопасная технология переработки навозных отходов животноводства с абсорбцией парниковых газов

© 2022. Л. М. Максишко, к. с.-х. н., ассистент,
Львовский национальный университет ветеринарной медицины
и биотехнологий имени С. З. Гжицкого,
79010, Украина, г. Львов, ул. Пекарская, д. 50,
e-mail: olesya.maxishcko@gmail.com

Предложена технология очистки биогаза из навозных отходов животноводства, обеспечивающая получение очищенного, высококалорийного биогаза (95% метана). По ходу очистки биогаза, благодаря абсорбции вредных газов из биогаза, получают минеральные удобрения: жидкое азотное удобрение – аммиачная вода, с возможностью её концентрирования, сульфат аммония и сода, в качестве побочного продукта очистки биогаза.

Биогаз проходит через очистные сооружения с водой, где очищается от аммиака, углекислого газа, сероводорода. При этом многократное прохождение биогаза через воду и хемосорбенты в течение нескольких циклов ферментации, которые начинаются с закладки навоза на брожение, увеличивает концентрацию питательных веществ в воде и хемосорбентах. Пробы воды, через которые пропускали биогаз в течение 10 дней, содержали в 8 раз больше аммония ($20,8 \text{ мг/дм}^3$), в 2,3 раза больше свободного углекислого газа по сравнению с образцами воды, где очищался биогаз за 5 дней брожения. Уровень сероводорода увеличился в 10,0 и 15,6 раз. После достижения концентрации азота 16,4–20,5% в воде очистного устройства, через которое проходит биогаз, жидкость забирается в герметичные ёмкости и используется для удобрения растений. Для образования аммиачной воды быстрый эффект достигается при пропускании через воду биогаза, образовавшегося в результате брожения куриного помёта, так как он содержит аммония в 52 раза больше по сравнению со свиным навозом.

Ключевые слова: биогаз, очистка биогаза, биометан, парниковые газы, хемосорбция, рН удобрения, полезные элементы, кислые почвы.

Eco-friendly technology for the processing of livestock manure waste with greenhouse gas absorption

© 2022. L. M. Maksishko ORCID: 0000-0002-5534-4578
Stepan Gzhytskyi National University
of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
50, Pekarskaya St., Lviv, Ukraine, 79010,
e-mail: olesya.maxishcko@gmail.com

A method of chemical absorption purification of manure biogas from harmful gases including greenhouse ones (carbon dioxide, methane, ammonia and hydrogen sulfide) is proposed, which provides its purification to obtain high-calorie combustible biogas with high (95%) methane content. In the process of biogas purification we obtain mineral fertilizers due to the absorption of harmful gases from biogas: liquid nitrogen fertilizer – ammonia water with the possibility of its concentration, ammonium sulfate and soda as a by-product of biogas purification. Biogas passes through a treatment plant with water, where it is purified from ammonia, carbon dioxide, hydrogen sulfide. Moreover, repeated passage of biogas through water and chemical absorbent during several fermentation cycles, starting with the laying of manure for fermentation, increases the concentration of nutrients in water and chemical absorbents. To implement the tested method it is required a tight connection between the elements of the biogas installation and the device for purification of biogas – the first and second chemical absorbers with a storage tank. Water samples through which purified biogas was passed for 10 days contained 8 times more ammonium (20.8 mg/dm^3), 2.3 times more free carbon dioxide, compared to water samples with biogas for 5 days, the level of hydrogen sulfide increased 10 to 15.6 times. That is, as the time of biogas passing through the water of the treatment plant increases, the water is saturated with ammonium compounds, which are suitable for soil fertilization. After reaching a nitrogen concentration of 16.4–20.5% in the water of the treatment plant through which the biogas passes, the liquid is taken into airtight containers and used for plant nutrition. For the formation of ammonia water, a quick effect will be achieved if the biogas from the fermentation of chicken manure is passed through the water, since it contains 52 times more ammonium than pork biogas. Between all treatment tanks there are discharge

pipes with clamps in case it is necessary to check the composition of biogas during the process. Purification of biogas in the first chemical absorber is carried out by conversion carbon dioxide to soda with 10% aqueous solution of sodium hydroxide. Purification in a second chemical scavenger using concentrated sulfuric acid is performed from ammonia to form ammonium sulfate, which will contain 21% nitrogen and 24% sulfur. In the case of acidic soils, a fertilizer with a more alkaline reaction should be used to neutralize their acidity. To do this, in pre-ammonia water, additionally saturated with CO_2 and H_2S , it is necessary to add slaked lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to obtain lime – ammonia fertilizer.

Keywords: biogas, biogas treatment, biomethane, greenhouse gases, chemisorption, pH of fertilizer, useful elements, acid soils.

Свиноводство в общей структуре животноводства Украины по объёму выбросов парниковых газов занимает второе место. Экологическая опасность навоза определяется значительной концентрацией в нём токсичных соединений, в частности аммиака, сероводорода, меркаптана, фенола [1–4]. Согласно данным Европейского Союза, более 80% аммиака, загрязняющего атмосферу, и 10% метана, который является одним из важнейших парниковых газов, поступают из навоза при несвоевременной закладке его в почву, при хранении в открытых накопителях [1–3]. Экологи Европы считают, что основной причиной кислотных дождей является неудовлетворительная работа с навозом. Вследствие этого для ускорения биохимических процессов в навозе с последующим выделением, улавливанием и утилизацией вредных газов нужно развивать и совершенствовать биотехнологии для альтернативного энергообеспечения животноводческих ферм, производства высококачественных органических удобрений, для кормопроизводства и утилизации органических отходов [2, 5].

Целью наших исследований было создание технологии очистки биогаза с получением чистого метана и минеральных удобрений путём абсорбции сорбентами сопутствующих метану парниковых газов. Технология предлагается с целью улучшения экологической обстановки в регионах ведения животноводства.

Объекты и методы исследования

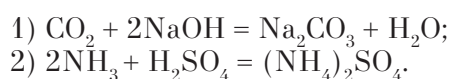
Исследование состояло из следующих этапов: создания метода обработки биогаза при его производстве, который способствовал бы снижению энергопотребления при его очистке; разработки технологической схемы производства минерального удобрения – аммонийной воды с концентрацией аммония в ней 20–25% (при содержании азота не менее 16,5–20,5%); а также производства соды и минерального удобрения – сульфата аммония, при химической абсорбции вредных примесей газа – двуокиси углерода, аммиака и сероводорода из биогаза частично водой

и химическими сорбентами – едким натрием и серной кислотой.

Основными объектами исследований являлись биогаз, полученный при ферментативном сбраживании навозной массы в биогазовой установке и жидкое минеральное удобрение, полученное при очистке биогаза водой, pH которого регулировали. Очистка биогаза осуществлялась от углекислого газа, аммиака и сероводорода.

Исследование химического состава биогаза проводили на хроматографе «Кристалл 2000». В процессе исследования определяли содержание метана и углекислого газа. Процесс брожения навоза проходил в разработанной нами лабораторной биогазовой установке [6]. Для опыта были взяты два вида биоматериалов – свиной навоз и куриный помёт. Биогаз из резервуара проходил через воду очистного устройства (герметичную ёмкость, наполненную водой, через которую пропускали биогаз), затем через первый и второй хемосорберы.

Для получения минерального удобрения – аммиачной воды нужно через кипячёную воду очистного устройства пропускать биогаз столько раз, чтобы концентрация аммония составляла 20–25% с содержанием азота 16,4–20,5%. В этом случае очистное устройство можно использовать в нескольких циклах брожения, начиная с закладки свежего навоза. После очистки водой биогаз поступает в первый хемосорбер, где хемосорбентом является 10% водный раствор едкого натра, который связывает углекислый газ, а затем по соединительной трубке поступает во второй хемосорбер, где хемосорбентом служит концентрированная серная кислота, которая связывает аммиак с образованием минерального удобрения – сульфата аммония с содержанием 21% азота и 24% серы:



При образовании этого удобрения, которое имеет нейтральное значение pH, осуществляют замену второго хемосорбера.

Исследование химического состава вод, через которые пропускали биогаз, проводили на базе Института геологии и геохимии горючих ископаемых НАНУ. В процессе работы определяли водородный показатель (рН) исследуемой воды [7], содержание в ней гидрокарбонатов [8], карбонатов [8], свободных карбонатов [9], сероводорода [10], аммиака и ионов аммония [11], фосфатов [12].

Результаты и обсуждение

Результаты проведённого химического анализа состава биогаза показали (табл. 1), что абсорбция парниковых газов хемосорбентом

по сравнению с очисткой биогаза водой была лучше. Содержание метана при очистке биогаза хемосорбентом было выше в 1,58 раза по сравнению с содержанием метана, полученного после очистки водой.

Сравнение результатов анализа химического состава опытных проб воды, через которые прошёл биогаз куриного помёта (удобрение № 1), с опытными пробами воды, через которые прошёл биогаз свиного навоза (удобрение № 2) при длительности брожения 5 сут (табл. 2) показало, что рН минерального удобрения, полученного при очистке биогаза куриного помёта в воде, смещён на 0,36 водородных единиц в сторону щелочной

Таблица 1 / Table 1

Сравнительные показатели химического состава биогаза из куриного помёта после очистки водой и хемосорбентами / The chemical composition of biogas produced from chicken manure after cleaning with water and after cleaning it by absorbents

Химический состав биогаза The chemical composition of biogas	После очистки водой After cleaning with water	После очистки хемосорбентами After purification by chemical absorbents
CH ₄ , %	60,00±0,12***	95,0±0,6
CO ₂ , %	40,00±0,09***	5,000±0,003

Примечание: * – статистически достоверные различия в показателях химического состава биогаза из куриного помёта, полученного после очистки хемосорбентами по сравнению с химическим составом биогаза, полученного после очистки водой (***p < 0,001).

Note: * – statically reliable differences in the chemical composition of biogas from chicken manure, which was obtained after absorbents, compared with the chemical composition of biogas, obtained after purification with water (***p < 0.001).

Таблица 2 / Table 2

Химический состав жидкого минерального удобрения, полученного при очистке биогаза из куриного помёта (удобрение № 1) и свиного навоза (удобрение № 2) с пятисуточным прохождением биогаза через воду, M±m (n = 3) / The chemical composition of the liquid mineral fertilizer obtained by purification of biogas from chicken manure (fertilizer No. 1) and pig manure (fertilizer No. 2) from five daily passage of biogas through water, M±m (n = 3)

Показатели Indicators	Удобрение № 1 Fertilizer No. 1	Удобрение № 2 Fertilizer No. 2
рН	5,69±0,03*	5,33±0,01
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³ Hydrocarbons, mg/dm ³	283±4***	197,7±3,2
мг CO ₂ /дм ³ (гидрокарбонатов) mg CO ₂ / dm ³ (hydrocarbonates)	204,2±0,6***	142,20±0,04
Карбонаты (CO ₃ ²⁻), мг/дм ³ / Carbonates, mg/dm ³	не обнаружено / not found	
Свободный CO ₂ , мг/дм ³ / Free CO ₂ , mg/dm ³	532,4±1,6*	792,4±3,1
Сероводород (H ₂ S), мг/дм ³ Hydrogen sulfide (H ₂ S), mg/dm ³	2,0±0,1**	4,100±0,008
Аммиак и ионы аммония (NH ₄ ⁺) (суммарно), мг/дм ³ Ammonia and ammonium ions (NH ₄ ⁺) (summarily), mg/dm ³	2,590±0,006***	< 0,05
мг N/дм ³ / mg N/dm ³	2,01±0,08***	< 0,04
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³ / Phosphates (PO ₄ ³⁻), mg/dm ³	0,51±0,05*	0,24±0,02
мг P/дм ³ / P/dm ³	0,17±0,01*	0,08±0,01

Примечание: статистически достоверные различия в показателях химического состава воды, полученной при очистке водой биогаза из куриного помёта и при очистке водой биогаза из свиного навоза по сравнению с кипячёной водой: *p < 0,05; **p < 0,01; ***p < 0,001.

Note: statically significant differences in the chemical composition of water obtained by water purification of biogas from chicken manure and water obtained by water purification of biogas from pig manure in comparison with boiled water: *p < 0.05; **p < 0.01; ***p < 0.001.

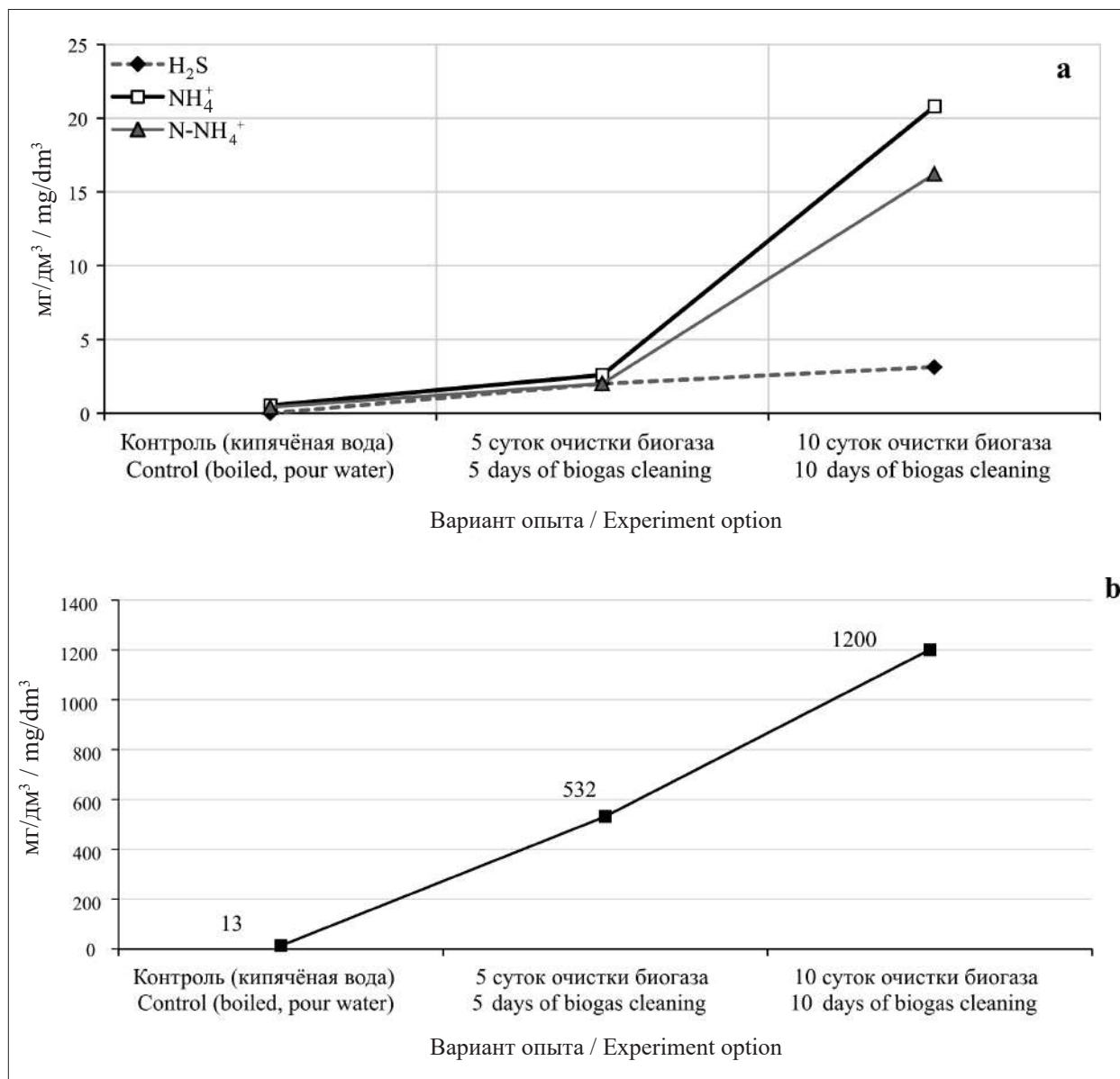


Рис. Динамика насыщения воды: а) сероводородом, аммиаком и ионами аммония (NH₄⁺), б) углекислым газом (CO₂) в зависимости от продолжительности прохождения через неё биогаза из куриного помёта, мг/дм³
Fig. Dynamics of water saturation: а) hydrogen sulfide, ammonia and ammonium ions (NH₄⁺), б) carbon dioxide (CO₂) depending on the duration of the passage of biogas from chicken manure through the water, mg/dm³

реакции, чем удобрения, полученного при очистке биогаза свиного навоза. Свободной углекислоты в удобрении, полученном при прохождении биогаза из куриного помёта, меньше в 1,5 раза (на 32,8%), а уровень фосфатов в два раза выше по сравнению с удобрением, полученным после переработки свиного навоза. В минеральном удобрении, полученном после очистки биогаза свиного навоза, сероводорода в 2 раза больше. Аммония и азота в удобрении № 1 в 52 раза больше, чем в удобрении № 2.

Для определения влияния продолжительности прохождения биогаза из куриного помёта через воду на химический состав жидкого минерального удобрения его очищали водой в течение 5 и 10 сут, что схематически показано на рисунке.

Результаты исследований показывают, что в воде, полученной при очистке биогаза из куриного помёта в течение 5 и 10 сут, кислотность соответственно повышается на 1,55 и 1,59 ед., содержание свободного CO₂ возрастает в 41,0 и 92,3 раза, сероводорода –

в 10,0 и 15,6 раза, аммиака и ионов аммония (NH_4^+) – в 4,9 и 39,2 раза. Концентрация карбонатов практически не меняется. Образцы воды, через которые пропускали очищаемый биогаз на протяжении 10 сут, содержали в 8 раз больше ионов аммония ($20,8 \text{ мг/дм}^3$), в 2,3 раза больше свободной углекислоты, по сравнению с образцами воды с 5-суточным пропуском биогаза. То есть с увеличением времени пропускания биогаза через воду очистного устройства вода насыщается аммонийными соединениями, которые пригодны для удобрения почв.

В случае кислых почв для нейтрализации их кислотности нужно применять удобрение с большим значением pH. Для этого к аммиачной воде, насыщенной дополнительно CO_2 и H_2S , добавляют гашёную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для получения известково-аммиачного удобрения.

Заключение

Представленный способ хемосорбционной очистки биогаза обеспечивает не только получение биогаза, очищенного от вредных газов: сероводорода, аммиака и углекислоты, но и дополнительное получение полезных продуктов: минерального удобрения – воды с концентрацией в ней аммония 20–25% (с содержанием азота не менее 16,5–20,5%), сульфата аммония и соды. Установлено, что при прохождении биогаза через воду, она насыщается ценными полезными элементами, после чего её можно считать удобрением. Показано, что многократные пропускания биогаза через воду способствуют увеличению насыщения её полезными элементами. Для образования аммиачной воды быстрый эффект будет достигнут при пропуске через воду биогаза, образовавшегося в результате брожения куриного помёта, так как он содержит аммония в 52 раза больше по сравнению со свиным навозом. Предложен способ регулирования pH жидкого минерального удобрения, полученного при очистке биогаза водой в сторону увеличения значений pH благодаря добавлению извести. Полученные результаты по безотходной утилизации навозных отходов дают возможность использования предложенных способов и устройств на всех объектах, где есть навозные, органические отходы для экологически безопасной их утилизации и получения биотоплива.

References

1. Sologub L.I., Antonyak G.L., Bogdanov G.A. Methane and the greenhouse effect of the atmosphere (environmental, biochemical and microbiological aspects). Lvov: PAIS, 2008. 276 p. (in Ukrainian).
2. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolevatykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effects of acidifying manure effluent on its microbiological characteristics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
3. Terentyev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Pilip L.V. Reducing the emission of odorous substances in industrial pig breeding enterprises // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 113–120 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-113-120
4. Gamkalo Z.G., Maxishko L.M. Biotechnoenergy in Ukraine: the state of the problem and prospects for the processing of agricultural waste // *Vestnik IrGSHA*. 2017. V. 79. P. 152–157 (in Russian). doi: 10.17238/issn1999-3765.2017.79
5. Sazanov A.V., Terentyev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kozvonin V.A. Production of bioorganic-mineral fertilizers as the direction of realization of waste-free technologies in pig-breeding // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 3. P. 85–90 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-085-090
6. Maksishko L.M., Malik O.G. Technological way to improve the quality of biogas – an alternative renewable substitute for natural gas // *Agricultural sciences and agro-industrial complex at the turn of the century: sbornik materialov III mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Novosibirsk: Publishing house of CRNS, 2013. P. 22–26 (in Russian).
7. State standard of Ukraine 4077–2001. Water quality. Determination of pH. Kiev: Ukrainian Research Institute of Environmental Problems, 2003. 16 p. (in Ukrainian).
8. State standard of Russia 31957–2012. Water. Methods for determination of alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates. Moskva: Standardinform, 2014. 25 p. (in Russian).
9. State standard of Russia CV 1.01.17–2004. Water quality. Methods for measuring the content of free carbon dioxide in samples of drinking and natural waters. Titrimetric method. Sankt-Peterburg: Center for Research and Control of Driving, 2005. 8 p. (in Russian).
10. Shitkova A.P. Methods of research of water quality of reservoirs. Moskva: Medicine, 1990. 114 p. (in Russian).
11. State standard of Russia 33045–2014. Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters. Moskva: Standardinform, 2016. 20 p. (in Russian).
12. State standard of Russia 18309–2014. Water. Methods for determination of phosphorus-containing matters. Moskva: Standardinform, 2016. 21 p. (in Russian).