

ДЕРЖАВНА УСТАНОВА «ІНСТИТУТ ХАРЧОВОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА
ГЕНОМІКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНА УСТАНОВА «ІНСТИТУТ ХАРЧОВОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА
ГЕНОМІКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КУЛІЧКОВА ГАННА ІВАНІВНА

УДК 661.722:663.15:664.788.2

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ
ВИРОБНИЦТВА БІОЕТАНОЛУ**

Спеціальність 091 – Біологія
(Галузь знань 09 – Біологія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Г. І. Кулічкова

Науковий керівник: Циганков Сергій Петрович, доктор технічних наук, старший
науковий співробітник

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Кулічкова Г. І. Розроблення технології отримання біогазу з відходів виробництва біоетанолу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 091 – Біологія (Галузь знань 09 – Біологія). – Державна установа «Інститут харчової біотехнології та геноміки Національної академії наук України», Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена розробці біотехнології отримання біогазу з відходів виробництва біоетанолу, а саме післяспиртової мелясної барди (вінаси) та лігноцелюлозної біомаси стебел цукрового сорго (багаси); дослідженню біохімічного складу вінаси та багаси як компонентів комплексного субстрату для метаногенної ферментації; встановленню параметрів метаногенної ферментації комплексного субстрату і визначенню вихідних даних для управління біотехнологічною складовою технології отримання біогазу.

Проведено літературний пошук за темою дисертації. Метаногенна ферментація є ключовим біотехнологічним процесом у технології отримання біогазу із відходів підприємств харчової та переробної промисловості.

Створені лабораторні та дослідно-промислова установки для метаногенної ферментації, на яких виконані дослідження і отримані експериментальні дані. На основі результатів досліджень сформульовані висновки і рекомендації для промислової реалізації процесу ферментації.

Визначено фізико-хімічний склад вінаси як сировини для виробництва біогазу з метою виявлення чинників, що ускладнюють її використання в біогазових реакторах.

Результати хімічного аналізу виявили, що нативна вінаса (вміст сухої речовини 10-12 %) є гідролізованим субстратом з низьким співвідношенням Карбон/Нітроген (C/N) і для її метанового зброджування потрібно використовувати додаткові джерела карбону. За рештою компонентів (окрім

карбону), нативна вінаса є збалансованою для використання її як субстрату для метанової ферментації.

В результаті вивчення літературних джерел та аналізу отриманих даних зроблено висновок, що для стабільної метанової ферментації гідролізованих субстратів, до яких належить вінаса, доцільно використовувати носії для іммобілізації метаногенних мікроорганізмів і затримки їх вимивання із ферментаційного середовища. Найбільш раціонально використовувати як носій лігноцелюлозну біомасу, що повільно гідролізується і служить додатковим джерелом карбону, що позитивно впливає на метаноутворення.

Знайдено оптимальне співвідношення вінаси та лігноцелюлозного субстрату для збалансування найбільш сприятливого для метаногенезу співвідношення C/N з метою стабілізації та прискорення процесу ферментації.

Виявлено, що необхідне співвідношення C/N для ферментації вінаси досягається внесенням у ферментаційне середовище лігноцелюлозної біомаси цукрового сорго у кількості 3-5 % по сухій масі до об'єму нативної вінаси.

Експериментально знайдені оптимальні розміри часток лігноцелюлозного субстрату як носія метаногенної групи мікроорганізмів.

Виявлено, що для забезпечення затримки метаногенів у реакторі при анаеробному зброджуванні, найбільш раціональний розмір часток багаси цукрового сорго – 2-5 см. При цьому забезпечується достатня швидкість гідролізу носія і підтримання необхідного співвідношення C/N у ферментаційному середовищі. Навантаження субстратом за сухою речовиною при використанні носія при вищезазначених параметрах може досягати 4 кг/м³ за добу.

Визначено оптимальні параметри контролю процесу анаеробного зброджування за складом і кількістю летких жирних кислот (ЛЖК) у ферментаційному середовищі.

За результатами аналізу оптимальних параметрів анаеробного процесу виявлено, що контроль процесу ферментації вінаси доцільно вести за концентрацією ЛЖК у ферментаційному середовищі, яка характеризує баланс

між процесами гідролізу субстрату і швидкістю споживання ЛЖК на етапі метаногенезу.

З'ясовано, що концентрування вінаси до 40 % сухих речовин і збільшення вмісту хімічного споживання кисню (ХСК) в субстраті впливає на ефективність ферментування та дозволяє зменшити розміри реакторів і витрати на їх експлуатацію.

За пропозиціями здобувача у товаристві з обмеженою відповідальністю «Еко-Енергія» Сумської області (ТОВ «Еко-Енергія») виготовлена експериментальна установка для біогазової ферментації комплексних субстратів, що складаються з м'яси та соргової багаси, або іншої супутньої рослинної біомаси. Установка дозволила отримати експериментальні дані по метановій ферментації в умовах наближених до промислових.

Здобувачем взято участь у розробці проектів промислових біогазових комплексів.

Результати роботи можуть бути використанні у закладах вищої освіти викладачами та студентами біотехнологічних спеціальностей.

Ключові слова: відновлювана енергетика, відходи біоетанолу, біогаз, біометан, анаеробне зброджування, вінаса, концентрат, дигестат, багасса сорго.

ABSTRACT

Kulichkova G. I. Development of biogas production technology from bioethanol production waste. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy Degree in specialty 091 – Biology (09 – Biology). – Institute of Food Biotechnology and Genomics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the development of biotechnology for obtaining biogas from bioethanol production waste, namely post-alcohol molasses (vinasse) and lignocellulosic biomass of sugar sorghum stalks (bagasse); study of the biochemical composition of vinasse and bagasse as components of a complex substrate for methanogenic fermentation; establishing the parameters of methanogenic fermentation of a complex substrate and determining the relevant data for managing the biotechnological component of the biogas production technology. A literature search was conducted on the topic of the dissertation. Methanogenic fermentation is a key biotechnological process in the technology of obtaining biogas from the waste of food and processing industries.

Laboratory and research and industrial installations for methanogenic fermentation have been created, on which research has been carried out and experimental data obtained. Conclusions and recommendations for the industrial implementation of the fermentation process are formulated on the basis of the research results.

The physicochemical composition of vinasse as a raw material for biogas production was determined in order to identify factors that complicate its use in biogas reactors.

The results of chemical analysis revealed that native vinasse (dry matter 10–12 %) is a hydrolyzed substrate with low carbon/nitrogen ratio (C/N) and additional carbon sources should be used for methane fermentation. For the rest of the

components (except Carbon), the native vinasse is balanced for use as a substrate for methane fermentation.

As a result of the study of literary sources and analysis of the obtained data, a conclusion was made that for stable methane fermentation of hydrolyzed substrates to which vinasse belongs, it is advisable to use carriers for immobilization of methanogenic microorganisms and delaying their leaching from the fermentation environment. It is most rationally used as a carrier of lignocellulose biomass, which is slowly hydrolyzed and serves as an additional source of carbon, which has a positive effect on methane formation.

The optimal ratio of vinasse and lignocellulose substrate was found for balancing the most favorable for methanogenesis of C/N in order to stabilize and accelerate the fermentation process.

It was found that the necessary C/N ratio for vinasse fermentation is achieved by adding lignocellulosic sweet sorghum biomass to the fermentation medium in the amount of 3-5% by dry weight to the volume of native vinasse.

The optimal size of lignocellulose substrate particles as a methanogenic group of microorganisms have been experimentally found.

It was found that to ensure the delay of methanogenes in the reactor during anaerobic fermentation, the most rational size of the carriers of the carrier - 2–5 sm. The load of the substrate on the dry matter when using the carrier in the above parameters can reach 4 kg/m³ per day.

The optimal parameters of the control of the process of anaerobic fermentation by composition and number of VFA (volatile fatty acids) in the fermentation environment are determined.

According to the results of the analysis of the optimal parameters of the anaerobic process, it is revealed that the control of the fermentation process is advisable to conduct the concentration of volatile fatty acids (VFA) in the fermentation environment, which characterizes the balance between the processes of substrate hydrolysis and the rate of consumption of VFA at the stage of methanogenesis.

It was found that the concentration of vinasse up to 40% of dry matter and an increase in the content of chemical oxygen consumption (COC) in the substrate affects the efficiency of fermentation and allows reducing the size of reactors and the costs of their operation.

According to the proposals of the acquirer, the limited liability company «Eco-Energy» of the Sumy region (LLC «Eco-Energy») produced an experimental installation for biogas fermentation of complex substrates consisting of molasses and sorghum bagasse, or other associated plant biomass. The installation made it possible to obtain experimental data on methane fermentation under conditions close to industrial ones.

The applicant is involved in the development of industrial biogas complexes.

The results of the work can be used by higher education institutions for teachers and students of biotechnological specialties.

Key words: renewable energy, bioethanol waste, biogas, biomethane, anaerobic digestion, vinasse, concentrate, digestate, bagasse sorghum.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

Публікації в виданнях, включених до переліку фахових видань України

1. **Кулічкова Г. І.**, Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. *Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]*. 2022. № 5 (99). DOI: 10.31548/dopovidi2022.05.001 *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.*

2. Цыганков С.П., Новак А.Г., **Куличкова А.И.** Использование побочных продуктов производства биоэтанола для получения энергии. *Відновлювана енергетика*. 2009. № 2 (17). С. 74-77. *Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.*

Публікації в наукових виданнях інших держав, що індексуються у міжнародних наукометричних базах

3. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: 10.21303/2504-5695.2022.002692

4. Volodko O. I., Ivanova T. S., **Kulichkova G. I.**, Lukashevych K. M., Blume Ya. B., Tsygankov S. P. Fermentation of sweet sorghum syrup under reduced pressure for bioethanol production. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 235–245. DOI: 10.2174/1874331502014010235 *Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, аналіз отриманих даних, обговорення отриманих результатів.*

5. **Kulichkova G. I.**, Ivanova T.S., Köttner M., Volodko O.I., Spivak S.I., Tsygankov S.P., Blume Ya.B. Plant feedstocks and their biogas production potentials. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 219-234. DOI:

10.2174/1874331502014010219 *Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, обговорення отриманих результатів, участь у підготовці матеріалів дослідження до друку.*

Патент на винахід:

6. Спосіб одержання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго при вакуумуванні: пат. 124547 України на винахід: МПК C12P7/06, C12G3/021, C10L1/182, C07C31/08; заявл. 17.07.19; опубл. 06.10.2021, Бюл. № 40. *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, збір та статистичний аналіз даних.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. **Кулічкова Г.І.,** Іванова Т. С., Савицька Н. А., Циганков С. П. Дигестат - перспективне органічне добриво. *Продовольча та екологічна безпека в умовах війни та повоєнної відбудови: виклики для України та світу. Секція 2: Післявоєнне відновлення рослинних ресурсів та екологічна безпека країни:* матеріали Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 25 трав. 2023 р. К., 2023. С. 294-296. тези доповіді.

8. **Кулічкова Г.І.,** Циганков С.П. Запобігання надмірного накопичення ЛЖК у біогазових реакторах при переробленні вінаси. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті:* матеріали XXIV Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 18–19 трав. 2023р. К., 2023. С. 390-391. тези доповіді, виступ.

9. **Kulichkova G.I.,** Lukashovich K.M., Ivanova T.S., Tsygankov S.P. Biogas production in laboratory conditions. *All-Ukrainian Conference on Molecular and Cell Biology with international participation [Internet],* Kyiv, 2022 June 15–17. К., 2022. P. 91. theses, speech, poster report.

10. **Кулічкова Г.І.,** Сивак В.О., Лукашевич К.М., Іванова Т.С., Циганков С.П. Значення мікро- та макроелементів для метанової ферментації. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті:* матеріали XXIII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 19-20 трав. 2022 р. К., 2022. С. 280-281. тези доповіді, виступ, стендова доповідь.

11. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П., Лукашевич К. М. Рішення для утилізації барди меляси (вінаси). *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*: матеріали II Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 20 трав. 2022 р. X., 2022. С. 148-150. тези доповіді.

12. Ivanova T.S., **Kulichkova G.I.**, Savytska N.A., Volodko O.I., Lukashevych K.M., Syvak V.O., Tsygankov S.P. Sugar beet vinasse into biogas solution. «*Progress in Biogas V*» International conference, Stuttgart, 2021 September 22-24. St., 2021. P. 165-166. theses, poster report.

13. **Kulichkova G.I.**, Lukashevych K.M., Volodko O.I, Tsygankov S.P. Biofuels is an ecological future and economic independence of Ukraine. *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*: матеріали I Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 25 березня 2021 р. X., 2021. С. 17-18. тези доповіді.

14. Савицька Н.А., Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Володько О.І., Циганков С.П. Багасса цукрового сорго як сировина для виробництва біогазу. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті*: матеріали XXII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 20-21 травня 2021р. К., 2021. С. 920-923. тези доповіді.

15. Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Сивак В.О., Володько О.І., Лукашевич К.М., Циганков С.П. Бурякова вінаса як сировина для отримання біогазу та добрив. *Актуальні проблеми енергетики та екології*: матеріали XVIII Всеукраїн. наук.-техн. онлайн-конф., м. Одеса, 29-30 верес. 2020 р. О., 2020. С. 65-67. тези доповіді.

16. **Kulichkova G.**, Tsygankov S.P., Lantukh G.V. Biogas and organic fertilizers from bioethanol production wastes. *Біотехнологія XXI століття*: матеріали XIV Всеукраїн. наук.-практ. конф., м. Київ, 20 травня 2020 р. К., 2020. С. 151. тези доповіді.

17. **Kulichkova G.**, Ivanova T., Volodko O., Blume R., Tsygankov S. Biogas production from bioethanol plant wastes. *Youth and Progress of Biology: XV International Scientific Conference for Students and PhD Students, dedicated to the 135th anniversary of J. Parnas*, Lviv, 2019 April 9–11. L., 2019. P. 12. тези доповіді.

18. Володько О. І., Кулічкова Г. І., Лантух Г. В., Лукашевич К. М., Циганков С. П. Застосування вакуумування при спиртовій ферментації цукровмістної сировини дріжджами *Saccharomyces cerevisiae*. *Біотехнологія: звершення та надії*: матеріали VII Міжн. наук.-практ. конф. НУБіП України, м. Київ, 29–30 листопада 2018 р. К., 2018. С. 39–40. тези доповіді.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації**

Патент України на корисну модель

19. Спосіб отримання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго в умовах зниженого тиску: пат. 140723 України на корисну модель: МПК С10L1/10, С12Р7/06. № и 201908505; заявл. 17.07.19; опубл. 10.03.2020, Бюл. № 5.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	21
1.1. Метанове бродіння. Біометаногенез	22
1.2. Субстрати для біогазової ферментації.....	26
1.2.1. Анаеробне збродження вінаси	26
1.2.2. Комплексна метанова ферментація лігноцелюлозної біомаси та вінаси	30
1.3. Технологічне оформлення біогазової ферментації, методи контролю процесу.....	33
1.4. Використання продуктів метанової ферментації.....	38
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	42
2.1. Матеріали досліджень.....	42
2.2. Методи досліджень.....	45
РОЗДІЛ 3 ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНИХ СУБСТРАТІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОЕТАНОЛУ	54
3.1. Визначення вмісту органічних сухих речовин, зольності та вологості у субстратах для виробництва біогазу	54
3.2. Визначення вмісту сірки у буряковій вінасі.....	56
3.3. Порівняння фізико-хімічних показників нативної та концентрованої вінаси	58
3.4. Мікро- та макроелементний склад вінаси.....	61
3.5. Визначення мікро- та макроелементів у багасі цукрового сорго.....	62
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ТА РОЗМІРУ ЧАСТОК РОСЛИННИХ СУБСТРАТІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ МЕТАНОВОЇ ФЕРМЕНТАЦІЇ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ.....	66
4.1. Співвідношення субстратів як чинник метанової ферментації.....	66

4.2. Визначення оптимального розміру часток соргової багаси при використанні як ко-субстрату	79
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕТКИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСИ МЕТАНОВОЇ ФЕРМЕНТАЦІЇ	83
РОЗДІЛ 6 УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ З ОРГАНІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ БІОКОНВЕРСІЇ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ.....	92
6.1. Практичні рекомендації.....	103
6.2. Економічна ефективність впровадження біотехнології отримання біогазу з вінаси і лігноцелюлозного ко-субстрату.....	104
ВИСНОВКИ	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	107
ДОДАТКИ	121

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БГУ – біогазова установка

ВДЕ – відновлювані джерела енергії

ЄС – Євросоюз

ЛЖК – леткі жирні кислоти

ПГ – природний газ

СОР або оСР – суха органічна речовина

СР – суха речовина

ХСК – хімічне споживання кисню

н.у. – нормальні умови

у.п. – умовне паливо

од. – одиниці

нм³ – об'єм газу в м³, приведений до нормальних умов

AD – anaerobic digestion

CSTR – continuous stirred tank reactor

DDGS (Distillers Dried Grains with Solubles) – суха освітлена барда разом з осадом

НАс – ацетат

pH – водневий показник

Нижні індекси:

об. – об'ємний

к.м. – клітинна маса

екв. – еквівалентний

с.м. – свіжа маса

заг. – загальний

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Ситуація на світових ринках палива характеризується стійким зростанням рівня цін, що вимагає активного пошуку альтернативних енергетичних джерел. Характерною прикметою сучасної енергетики України є рух в напрямку розвитку екологічно чистої енергетики на основі нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії, що визначено Законами України «Про альтернативні види палива», «Про охорону навколишнього середовища», «Про охорону атмосферного повітря», Програмою державної підтримки розвитку використання нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії [1-3].

Вартість природного газу постійно зростає, за даними за період з 2001 до 2010 рр. вона зросла більше ніж в 5 разів. У відповідності з цією тенденцією, використання даного енергетичного ресурсу поступово скорочується. В цілому, за останні 5 років в агропромисловому комплексі споживання природного газу та електроенергії скоротилося на 9 % [136-137].

Одним із шляхів доповнення і часткової заміни традиційних видів палива є використання біогазу. Біогаз за визначенням Закону України «Про альтернативні види палива» – це газ, отриманий з біомаси, що використовується як паливо [1]. Біогаз, що отримується з органічної сировини у процесі біометаногенезу в результаті розкладання складних органічних субстратів різної природи за участю змішаної з різних видів мікробної асоціації, є сумішшю з 65-75 % метану і 20-35 % вуглекислого газу, а також незначної кількості сірководню, азоту, водню. Теплотворна здатність біогазу залежить від співвідношення метану та вуглекислого газу і становить 5-7 ккал/м³, 1 м³ біогазу еквівалентний 4 кВт/год електроенергії, 0,6 л керосину (гасу), 1,5 кг вугілля і 3,5 кг дров [2]. Очищений біогаз аналогічний природному газу. У процесах біометаногенезу вирішується не лише проблема відтворення енергії. Ці процеси надзвичайно важливі в екологічному плані, оскільки дозволяють вирішувати проблему утилізації та переробки відходів різних виробництв і технологій,

сільськогосподарських і промислових, а також побутових, включаючи стічні води і тверде сміття міських звалищ [2].

Важливим аргументом на користь даного джерела енергії є необхідність вирішення на сучасному рівні екологічних проблем, що виникають при утилізації відходів у сільському господарстві. Однією з основних тенденцій у розгортанні екологічно безпечного виробництва продукції рослинництва і тваринництва є розвиток комплексних технологій із використанням процесів метанового бродіння при утилізації біомаси, в результаті якого утворюється біогаз [1].

Екологічна безпека застосування і калорійність біогазу в поєднанні з простотою технології його отримання, а також значна кількість відходів, що можуть підлягати переробці, – все це є позитивним фактором для подальшого розвитку і поширення біогазової промисловості [3]. З огляду на вищезазначене робота є актуальною та набуває особливого значення для підвищення екологічної безпеки промисловості країни та забезпечення енергетичної незалежності України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана у рамках Проекту цільової програми наукових досліджень НАН України «Розроблення технології виробництва енергоносіїв та органічних добрив із рослинної сировини» (№ держреєстрації 0118U005321) та перспективного тематичного плану «Розроблення технології отримання біогазу та органічних добрив із відходів виробництва біоетанолу» (№ держреєстрації 0119U101434).

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження – розробити біотехнологічні основи використання вінаси та лігноцелюлозного ко-субстрату для отримання біогазу на підприємствах із виробництва біоетанолу.

У даному дослідженні увагу приділяли науковим засадам, які б вирішували проблему дешевих альтернативних енергоносіїв біоетанольних заводів України та утилізації відходів.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

1. Визначити фізико-хімічний склад відходу виробництва біоетанолу (вінаси) для виявлення факторів, що ускладнюють її використання в біогазових реакторах, запропонувати рішення для усунення цих факторів.
2. Виконати експериментальні дослідження метанової ферментації біологічної сировини – вінаси і багаси із стебел цукрового сорго і визначити основні фактори, що впливають на перебіг процесів їх сумісної біотрансформації.
3. Визначити оптимальні параметри контролю процесу за складом і кількістю ЛЖК у ферментаційному середовищі. Знайти оптимальні розміри часток лігноцелюлозного субстрату як носія метаногенної групи мікроорганізмів.
4. Визначити оптимальне співвідношення компонентів комплексного субстрату для досягнення максимальної глибини їх біоконверсії та виходу біогазу.
5. Узагальнити результати досліджень і розробити технологічні рекомендації із організації процесу біоконверсії комплексного субстрату у біогаз у промислових умовах.

Об'єкт дослідження: Біотехнологія утилізації відходів виробництва біоетанолу з отриманням альтернативного енергоносія.

Предмет дослідження: Анаеробна ферментація вінаси із використанням лігноцелюлозного ко-субстрату для отримання біогазу.

Методи дослідження. У роботі були використані фізико-хімічні методи дослідження складу сировини для отримання біогазу з вінаси та ко-субстрату: метод К'ельдаля за ДСТУ ISO 1871:2003 [4, 6]; метод Прегеля [5]; метод атомно-абсорбційної спектрометрії за допомогою оптичного емісійного спектрометра Shimadzu ICPE-9000 (Японія).

Дослідження метанового ферментування барди меляси (вінаси) в мезофільних умовах при періодичному завантажуванні проводили у створеній лабораторній установці.

Результати оброблено статистично [7]. Достовірність відмінності показників різних субстратів у повторюваностях оцінювали за t-критерієм Стьюдента.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше науково обґрунтовано використання лігноцелюлозної біомаси як носія метаногенних мікроорганізмів для утримання їх у реакторі при ферментації вінаси. Експериментально підтверджено вплив розмірів носія ко-субстрату на стабільність процесу ферментації. З'ясовано, що вінаса слугує ключовим фактором для підтримання стабільної метаногенної ферментації за умов використання сорго як лігноцелюлозної біомаси у якості ко-субстрату. Визначено, що контроль процесу ферментації вінаси доцільно проводити за показником концентрації летких жирних кислот у ферментаційному середовищі.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами роботи та їх експериментальної перевірки у виробничих умовах розроблені рекомендації, які впроваджено у проектування промислових біогазових установок у Товаристві з обмеженою відповідальністю «Компанія «Еко-Енергія»» Сумської області, Державному підприємстві «Гайсинський спиртовий завод» та Державному підприємстві «Тростянецький спиртовий завод» (Вінницька область). Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи підтверджують листи підтримки, що були надіслані на адресу ДУ «ІХБГ НАН України» від зазначених підприємств.

Використання технології перероблення відходів рослинної сировини у біогаз відкриває перспективи переходу підприємств на енергетичне самозабезпечення. Витрати на створення біогазових установок можуть самоопитися за рахунок отримання енергії та запобігання штрафних санкцій за забруднення навколишнього середовища.

Отримані у дисертаційній роботі результати будуть сприяти покращенню екологічної ситуації на прилеглих територіях та забезпеченню підприємств альтернативною енергією.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим керівником було обрано тему наукового дослідження, сформульовано мету та основні завдання роботи, проведено обговорення отриманих даних. Результати, викладені у дисертації, автор отримав особисто та за безпосередньої участі у виконанні експериментів. Здобувач самостійно провів пошук та аналіз літератури з тематики дослідження, виконав експериментальну частину роботи, статистичну обробку та попередній аналіз даних. Планування окремих етапів роботи, аналіз отриманих експериментальних даних, обговорення результатів дослідження, висновків дисертаційної роботи та підготовку наукових публікацій проводили спільно з співробітниками лабораторії біотехнології біопалив та інновацій в зеленій енергетиці.

Насіння цукрового сорго культивованого сорту (cv.) 'Ботанічний' люб'язно надав д.б.н., професор Д.Б. Рахметов, Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка Національної академії наук України. Стебла цукрового сорго для використання як ко-субстрату надані молодшим науковим співробітником лабораторії біотехнології біопалив та інновацій у зеленій енергетиці ДУ «ІХБГ НАН України», к.т.н. О.І. Володько.

Наукові роботи опубліковано у співавторстві з співробітниками ДУ «ІХБГ НАН України» та іноземними колегами.

Апробація матеріалів дисертації. Основні наукові положення, висвітлені в дисертаційній роботі, були представлені на міжнародних науково-практичних конференціях *Продовольча та екологічна безпека в умовах війни та повоєнної відбудови: виклики для України та світу. Секція 2: Післявоєнне відновлення рослинних ресурсів та екологічна безпека країни*, м. Київ, 25 травня 2023 р.; *XXIV Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, м. Київ, 18–19 травня 2023 р.; *All-Ukrainian Conference on Molecular and Cell Biology with international participation*, Kyiv, June 15–17, 2022; *XXIII Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, м. Київ, 19-20 травня 2022 р.; *II Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*, м. Харків, 20 травня 2022 р.; *Progress in Biogas V*, Stuttgart, 2021 September 22-24; *XXII Відновлювана*

енергетика та енергоефективність у XXI столітті, м. Київ, 20-21 травня 2021 р.; *I Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*, м. Харків 25 березня 2021 р.; *Актуальні проблеми енергетики та екології*, м. Одеса, 29-30 вересня 2020р.; *XIV Біотехнологія XXI століття*, м. Київ, 20 травня 2020р.; *XV Parnas Youth and Progress of Biology*, Lviv, April 9–11, 2019; *VII Біотехнологія: звершення та надії*, м. Київ, 29–30 листопада, 2018 р.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 131 сторінці друкованого тексту, складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота ілюстрована 17 таблицями, 25 рисунками. Дисертація містить 8 додатків. Список використаних джерел містить 138 найменувань, з них – 53 кирилицею та 85 латиницею.

Авторка висловлює щирю подяку д.т.н., с.н.с. Сергію Петровичу Циганкову за наукове керівництво, цінні методичні рекомендації у процесі проведення дослідів, допомогу і підтримку в написанні фахових статей і дисертаційної роботи, віру і розуміння, к.б.н. Т.С. Івановій, к.т.н. О.І. Володько, всім співробітникам відділу геноміки та молекулярної біотехнології ДУ «ІХБГ НАН України»; д.б.н., професору Д.Б. Рахметову (Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка НАН України); Міхаелю Кеттнеру, віце-президенту Німецького товариства біогазу та біоенергетики GERBIO у Німеччині, генеральному директору IBVK Fachgruppe Biogas GmbH; своєму синові, Артему, за моральну підтримку та стимул.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Розвиток енергетики має вирішальний вплив на стан економіки в державі та рівень життя населення [8]. Україна не може забезпечити себе власними мінеральними енергоносіями, оскільки забезпечує себе природним газом і нафтою власного видобутку лише на 20 % [9, 10].

Наукові й аналітичні дослідження останніх десятиліть дозволяють зробити висновки, що найбільш ефективними і обнадійливими для великомасштабного перетворення сонячної енергії є методи, засновані на використанні біосистем. Серед них досить добре освоєні біологічні технології перетворення біомаси в енергоносії у процесах біометаногенеза [11,12].

Основні терміни, що стосуються альтернативних видів палива і використовуються у даній роботі, зазначені в Законах України [13, 14] та відповідних документах Кабінету Міністрів [15], а саме:

біологічні види палива (біопаливо) – тверде, рідке та газове паливо, виготовлене з біологічно відновлювальної сировини (біомаси), яке може використовуватися як паливо або компонент інших видів палива;

біомаса – невикопна біологічно відновлювана речовина органічного походження, здатна до біологічного розкладу, у вигляді продуктів, відходів та залишків лісового та сільського господарства (рослинництва і тваринництва), рибного господарства і технологічно пов'язаних з ними галузей промисловості, а також складова промислових або побутових відходів, здатна до біологічного розкладу;

біоетанол – спирт етиловий зневоднений, виготовлений з біомаси або спирту етилового-сирцю для використання як біопалива;

біогаз – горючий газ, що утворюється під час процесів розщеплення органічних відходів у безкисневому просторі.

1.1. Метанове бродіння. Біометаногенез

Біометаногенез або метанове бродіння – процес перетворення біомаси на енергію. Біогаз, що отримується з органічної сировини у процесі біометаногенезу в результаті розкладання складних органічних субстратів різної природи за участю змішаної з різних видів мікробної асоціації, є сумішшю з 50-70 % метану і 30-50 % вуглекислого газу, а також незначної кількості сірководню, азоту, водню та інших домішок [16]. Співвідношення метану до вуглекислого газу залежить від природи субстрату та від рН під час процесу, домішки азоту з'являються з розчиненого у субстраті повітря, водяна пара – від випаровування з субстратів при термофільних температурах, сірководень – з відновлення сульфатів субстрату, амоніак – від гідролізу білкових речовин або сечовини [16].

Біометаногенез здійснюється в 4 етапи: розчинення і гідроліз органічних речовин, ацидогенез, створення вихідних продуктів для утворення метану та, власне, метаногенез (Рис. 1.1).

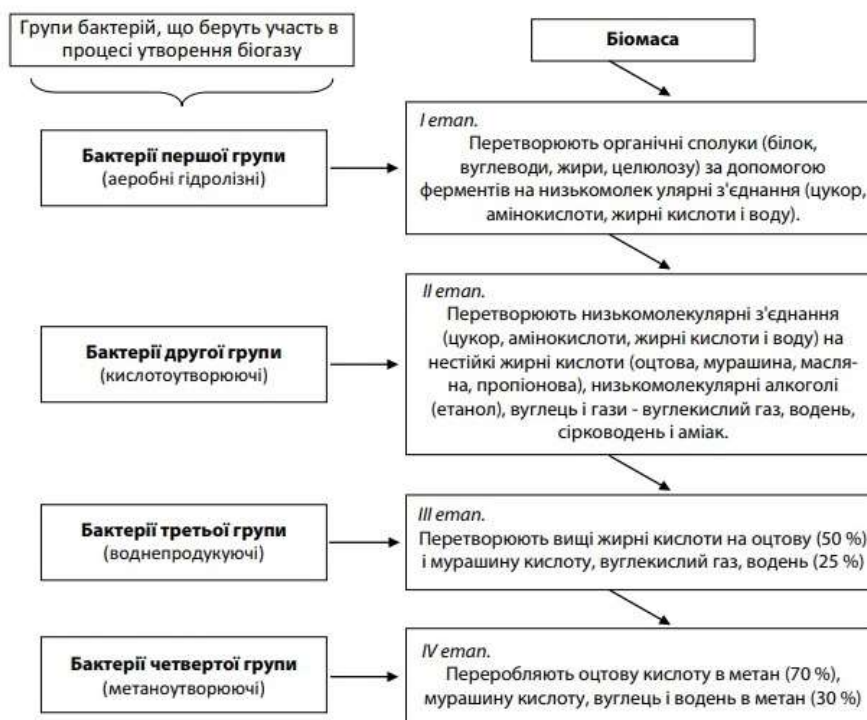


Рис. 1.1. Основні етапи метанового бродіння [9]

У процесах біометаногенезу вирішується не лише проблема відтворення енергії, – ці процеси надзвичайно важливі в екологічному плані, оскільки дозволяють вирішувати проблему утилізації та переробки відходів різних виробництв і технологій, сільськогосподарських і промислових, а також побутових, включаючи стічні води і тверде сміття міських звалищ [11, 12]. На багатьох заводах по всьому світу, пропонуються та здійснюються технологічні рішення по метановій ферментації деяких відходів – зернової барди, освітленої зернової барди, вінаси з отриманням біогазу з теплотворною здатністю біля 21 МДж/нм³. При метановій ферментації в біогаз та воду конвертується близько 50-60 % органічних речовин субстрату, кожний кілограм перетвореної речовини дає біля 0,51 нм³ біогазу [17]. Активну роль у деструкції органічної маси відіграють целюлозоруйнуючі мікроорганізми, оскільки рослинні біомаси, що залучаються до процесів біометаногенезу, характеризуються високим вмістом целюлози (лігнінцелюлози) [18].

Ефективний перебіг метанової ферментації органічних речовин потребує виконання чотирьох основних умов:

- атмосфери без кисню,
- відповідної температури маси, що зброджується,
- слабо-лужної реакції середовища,
- присутності бактерій, що виробляють метан [19].

Оскільки виділення метану з речовини, що ферментується, проходить лише в анаеробних умовах, ферментація має відбуватися в спеціальних герметичних резервуарах (ферментерах) [19, 20].

Важливим фактором ефективного протікання процесу ферментації є температура маси, що зброджується. При використанні мезофільних бактерій раціональним температурним режимом вважають 30-35 °С, для термофільних – 55-60 °С. Термофільні бактерії більш продуктивні, ніж мезофільні, вони зброджують майже вдвічі швидше, проте витрати теплової енергії при реалізації термофільних процесів є значно вищими. У зв'язку з цим у європейських

кліматичних умовах, ферментаційні камери звичайно працюють у мезофільному діапазоні температур, а саме 30-35 °C [19, 20].

Важливою умовою забезпечення регулярного протікання біохімічних процесів у біогазогенераторі є слабо-лужна реакція середовища. Задовільним є рН на рівні 6-8, оскільки надто лужна реакція призводить до гниття, а в кислому середовищі може спинитись метанове бродіння [19].

Суттєве значення у процесі бродіння мають мікроорганізми. Для забезпечення метанової ферментації необхідна наявність у речовині метаногенних мікроорганізмів [19]. Метаноутворюючі бактерії (архебактерії), каталізують відновні реакції, що призводять до синтезу метану. Субстратами для реалізації цих реакцій є водень і вуглекислий газ, а також оксид вуглецю і вода, мурашина кислота, метанол та ін. До теперішнього часу в чистій культурі виділено і описано близько 30 метаноутворюючих бактерій, перелік яких постійно поповнюється. Найбільш вивчені *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanosarcina barkerii*, *Methanobrevibacter ruminantium* [19, 21]. Усі метаногени – суворі анаероби; серед них зустрічаються як мезофільні, так і термофільні форми; гетеротрофи і автотрофи. Особливістю метаноутворюючих бактерій є також здатність активно розвиватися в тісному симбіозі з іншими групами мікроорганізмів, що забезпечують метаногенам умови і субстрати для утворення метану [7, 20]. Так як процес протікає завдяки бактеріям, їм необхідно створити відповідні умови:

- температура, яка підходить для даної асоціації анаеробних мікроорганізмів, має бути постійною під час протікання процесу в усьому об'ємі резервуару;
- експозиція, що визначається за часом притоку сировини до біогазового реактору (її підбирають так, щоб попередити вимивання бактерій із робочої зони реактору);
- відповідне завантаження порцією субстрату, щоб запобігти перевантаженню системи або згасання реакції;
- вміст інгібіторів процесу (антибіотики або засоби охорони рослин)[19].

Важливо, що сировина з високим вмістом целюлози, що важко піддається переробці, також ефективно зброджується і трансформується в біогаз [18].

Слід зазначити, що антибіотики та важкі метали можуть пригнічувати процес метаногенезу, а присутність катіонів натрію та калію, навпаки, підвищує ефективність ферментування субстрату [22]. Зокрема, показано [22], що хлорид натрію в концентрації 5 г/л підвищує вихід метану до 80,7 %. У Данії надлишок електроенергії, виробленої з вітрових турбін, зберігають у вигляді H_2 , який додають у метантенки як додаткове джерело електронів для утворення метану консорціями мікроорганізмів, що призводить до збільшення співвідношення метан : вуглекислий газ [23].

Ситуація на світових ринках палива характеризується стійким зростанням рівня цін, що вимагає активного пошуку альтернативних енергетичних джерел з одночасним вирішенням проблем екологічного впливу викидів в атмосферу надлишкової кількості діоксиду вуглецю [24, 25].

Наразі в Україні працюють 6 заводів, які виробляють близько 50 тис. т біоетанолу на рік в основному з цукрової меляси. Згідно прийнятих в Законах України положень про заміну викопних енергоносіїв на відновлювані, річна потреба в біоетанолі складає 300 тис. тонн. Підняти виробництво біоетанолу в 6 разів можна тільки завдяки залученню нових видів енергетичної сировини, не використовуючи зернову сировину харчового призначення [26].

Проблема очищення та/або утилізації барди заводів біоетанолу є доволі гострою. Особливо це стосується бурякової мелясної барди, або барди від переробки цукрового сорго та цукрової тростини. В Україні така барда скидається на поля фільтрації, які стають джерелом забруднення поверхневих водойм та повітря, особливо в теплу пору року. Такий спосіб утилізації, окрім шкоди довкіллю, приносить прямі збитки для виробників [27]. За кордоном утилізацію бурякової та тростинної мелясної барди (vinasse) здійснюють шляхом концентрування її з подальшим використанням як добрива (країни з прохолодним кліматом), або безпосередньо для зрошення (країни з тропічним кліматом).

Підвищення цін на енергоносії змусило замислитися над пошуком нетрадиційних джерел енергії для забезпечення заводів з виробництва біоетанолу. В останні 10 років ведуться інтенсивні дослідження з метанової ферментації вінаси [28-34] з метою отримання енергоносіїв.

1.2. Субстрати для біогазової ферментації

Склад біогазу, а також його кількість, змінюється та залежить від виду субстрату та технології його зброджування [35]. Сировину, що піддається метановому бродінню, можна поділити на три категорії: сільськогосподарська (гноївка, гній, енергетичні культури, залишки біомаси тощо), промислова (крохмаль, відходи скотобоєнь, молочних і цукрових заводів, фармацевтичної, косметичної та паперової промисловості тощо) та господарська (органічні відходи, комунальні стоки тощо) [9].

Ферментаційний матеріал можна розділити на основний, що можна використовувати без додавання інших речовин (гній, гноївка, молода трава) та допоміжний (відходи перероблення фруктів, органічні відходи, залишки їжі, жири, м'яса, господарські стоки тощо) [36].

1.2.1. Анаеробне збродження вінаси

Вінаса (м'ясна барда) – залишок після дистиляції біоетанолу, рідина темно-коричневого кольору з високим рівнем хімічного споживання кисню [37-39].

Потрапляння вінаси у ґрунт призводить до забруднення фенолами, сульфатами, важкими металами, до утворення парникових газів, негативним чином впливає на утримання тварин [37, 40, 41] Потрапляння вінаси зі стічними водами у водойми перешкоджає нормальному фотосинтезу рослин, знижує вміст кисню у воді, призводить до загибелі водних організмів [38].

Промислові підприємства, постійно зіштовхуючись із негативними наслідками утилізації вінаси (рис.1.2), змушені мати справи з природоохоронними організаціями та населенням, періодично зупиняють виробництво.



Рис. 1.2. Поля фільтрації вінаси у м. Гайсин (Вінницька обл.) та м. Тростянець (Сумська обл.) спиртових заводів відповідних міст [Google-map] та поля фільтрації вінаси біля м. Кам'янця-Подільського [42]

Вінаса погіршує якість життя населення та призводить до збитків у сфері туризму. В Україні щороку вироблялось близько 50 тис. т біоетанолу із бурякової меляси, при цьому утворювалось більше півмільйона тонн вінаси. У випадках, коли вінаса без попередньої обробки використовується в якості добрива, значно збільшується хімічне споживання кисню ґрунтових вод, а також відбувається забруднення водних ресурсів [43].

Разом з тим, у мелясній барді міститься білок зерна після того, як крохмалисті компоненти перероблені на етанол [44], а також багато гліцерину, бетаїну, калійних солей тощо [45].

З іншого боку, значна кількість соломи залишається не використаною або спалюється на полях, утворюючи, таким чином, додаткові викиди CO_2 в атмосферу. Ця біомаса може бути ефективно використана для отримання біогазу. Базовий потенціал залишкової біомаси в Україні складає 2,13 млн. т умовного палива (це паливо, теплота згоряння якого дорівнює 29,3 МДж/кг). При використанні таких побічних продуктів агропромислового виробництва як солома і барда можна отримати додатково до основного продукту (спирт з енергетичним потенціалом 22,56 МВт·год/га·рік) майже у двічі більше енергії – 45,06 МВт·год/га·рік із побічних продуктів [19].

Виробництво 1 дм^3 етанолу генерує, в середньому, 10-15 дм^3 вінаси [46]. Процес утворення біогазу з таких відходів виробництва етанолу як вінаса цукрової тростини [47-55] та з зернової барди [56-58] більш досліджений, ніж метанове ферментування вінаси з цукрового буряку [59].

Середній вихід вінаси на заводі по переробці цукрової тростини складає близько 12 м^3 на кубічний метр етанолу, що представляє собою величезний обсяг стічних вод для утилізації. Якщо виразити в чисельності населення або на душу населення, то спиртове виробництво з щоденним виробництвом 110 тис. галонів етанолу еквівалентно виробництву стічних вод, як місто з населенням приблизно 768 тис. чол. [60]. Цей тип відходів може бути ефективно очищений анаеробною ферментацією [46, 59-63]. Анаеробна обробка більш відповідає вимогам для цього типу відходів в порівнянні з іншими можливими обробками, оскільки побічним продуктом збродження є метан та інші гази, які можуть бути використані, як джерело енергії, а також виробляється відносно непотрібний осад, придатний для використання як добриво.

Схематично процес анаеробної ферментації вінаси зображено на рисунку 1.3. Теоретичні дані можуть бути використані для оцінки потенціалу біогазу із анаеробної ферментованої вінаси, як 14, 6 м^3 на 1 м^3 вінаси [45]. Біогаз (метан та інші гази) при анаеробному ферментуванні вінаси виробляється в кількості достатній, щоб генерувати 3,6-10,6 МВт електроенергії (беручи на себе 90 % продуктивності тепла) [60].

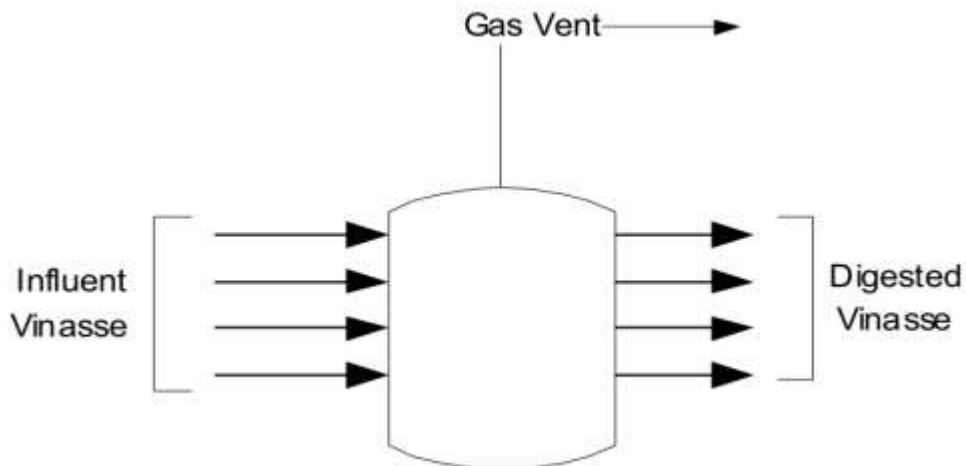


Рис. 1.3. Схема анаеробної ферментації вінаси [60]

Досліди по анаеробному зброджуванню вінаси [46, 59-62] проводилися у спеціальному ферментері, при цьому завантажувався об'єм поживного середовища з промислового анаеробного реактору, використовуючи оброблені стічні води після дистиляції спирту (приблизно 70 % об'єму ферментеру), забезпечуючи гарний запуск процесу. Далі завантаження трималося в однакових кількостях, для підтримки процесу, а коли біогаз припиняв звільнюватися в достатніх кількостях, об'єм завантаження збільшувався. Нарощування завантаження мало бути адаптовано специфічній активності мікроорганізмів, що використовувались, так як перевантаження могло спричинити дисбаланс або несправності процесу, а наслідок – припинення анаеробного ферментування. Тривалість процесу виробництва біогазу залежала від швидкості біохімічних реакцій та здатності мікроорганізмів до розщеплення протягом анаеробної ферментації та становила в середньому 16 діб.

В таблиці 1.1 приведені данні для порівняння, що дозволяють оцінити кількість енергії, яку можна отримати при метанізації деяких побічних продуктів виробництва біоетанолу, а саме вінаси та висушеної барди разом з осадом.

Таблиця 1.1

Кількість енергії, що отримується при конверсії в біогаз відходів виробництва біоетанолу (на 1 т виробленого біоетанолу) [17]

Найменування продукту	Вихід сухої речовини, т	Вихід органічної речовини, т	Можлива кількість біогазу при метаногенезі продукту, нм ³	Енергія від спалення біогазу, ГДж
DDGS (висушена барда з осадом)	0,8-1,2	0,76-1,15	213-322	4,5-6,7
Мелясна барда (вінаси)	1,3	0,8	224	4,7

Враховуючи, що на виробництво 1 т біоетанолу необхідно приблизно 6-8 ГДж теплової енергії, використання біогазу від анаеробної ферментації висушеної барди разом з осадом або мелясної барди (вінаси) зможе задовольнити біля 60-80 % потреб виробництва [17]. Метанізація вінаси також може бути доцільною для зниження її забрудненості перед скидом на поля фільтрації [17].

1.2.2. Комплексна метанова ферментація лігноцелюлозної біомаси та вінаси

Використання вінаси для метанової ферментації вимагає додавання ко-субстрату через низьке співвідношення C/N, невисокий вміст макро- і мікроелементів [34], а також через високий вміст солей калію, сульфатів та присутність фенольних компонентів [62]. Одним із підходів до вирішення цієї проблеми може бути додавання лігноцелюлозної біомаси.

Структурний каркас майже всіх рослин складається з полімерів: лігніну, геміцелюлози та целюлози. Поєднуючись у різних пропорціях, вони утворюють лігноцелюлозний матеріал, що є часткою основної частини біомаси, що залишається в дуже великих кількостях у вигляді відходів спиртового виробництва, сільського господарства та інших галузей господарської діяльності людини [18, 63]. Так як лігніни складають значну частину органічного матеріалу,

що знаходиться у ґрунті, метаногенез цих полімерів – важливий процес у вуглецевому циклі біосфери [64]. Ці відходи необхідно переробляти або використовувати в якості промислової сировини. Целюлоза – це найбільш простий компонент лігноцелюлози, вона є найрозповсюдженішим природним полімером. Целюлоза – дуже цінний матеріал, з якого можна отримувати безліч продуктів, зокрема етанол, який можна використовувати, як біопаливо, тощо. Проте спочатку необхідно вивільнити целюлозу з комплексу з лігніном та геміцелюлозою. Зокрема, за даними літератури [63] багасса цукрової тростини містить 18,9 % лігніну, 33,4 % целюлози та 30 % геміцелюлози. Тобто, целюлоза складає третину лігноцелюлозного матеріалу багасси. Для того, щоб вивільнити цінну целюлозу з комплексу, лігноцелюлозний матеріал можна обробити сильною кислотою або сильним лугом, а також піддати впливу його дії високих температур та тиску. В будь-якому разі, необхідні для цього енерговитрати значно підвищують собівартість будь-якого кінцевого продукту, який можна виробити на основі целюлози.

Річне виробництво лігноцелюлози величезне, тому ведеться безперервний пошук більш ефективних методів ферментативного розщеплення целюлози (в меншій мірі, геміцелюлози). Крім того, розробляються методи вибіркового хімічного та ферментативного розщеплення лігніну.

Для виробництва біогазу придатні різноманітні відходи агропромислового комплексу, які містять целюлозу та інші цукри [50]. Зокрема, багасу, що на третину складається з целюлози, можна використовувати для виробництва біогазу. Однак використання багасси разом з вінасою для отримання біогазу практично не розглядається – в країнах з тропічним кліматом, де є тростинна багасса, її спалюють безпосередньо на місці в котельних цукрових заводів. В країнах, де цукор виробляють із буряку, багасса не утворюється, і тому вінасу концентрують випарюванням. Незважаючи на високу вартість випарювання, штрафи за забруднення довкілля та платежі за використання землі є суттєво більшими.

В Україні дуже гостро стоїть питання пошуків альтернативних видів палива, яким може бути, зокрема біоетанол. Серед найпродуктивніших енергетичних культур як джерела біоетанолу виділяється сорго цукрове. В Державній установі «Інститут харчової біотехнології та геноміки Національної академії наук України» проводяться комплексні дослідження з отримання паливного біоетанолу з цієї культури [24-26]. Відпрацьована дослідна технологія виробництва біоетанолу з біомаси сорго цукрового та пальчастого проса.

В процесі виробництва цукри соку цукрового сорго перетворюються в етанол, а лігноцелюлоза соргової багаси (частина рослини, що залишається після вижимання соку) разом з біомасою пальчастого проса може використовуватись для отримання біогазу. На виробництво біогазу доцільно направляти і рідинний відхід дистиляції етанолу, який забруднює довкілля.

Спільне перероблення барди та лігноцелюлозної фітомаси є економічно та екологічно доцільним. Процес може бути реалізований в одному біореакторі з утворення біогазу та органічних добрив. Рідинні скиди від цього процесу, на відміну від барди, не становлять екологічної небезпеки і також можуть служити рідким добривом. Біогаз є енергоносієм, який, після відповідної очистки, може використовуватись на потреби заводу для отримання технологічної пари та електроенергії. Частина цієї електроенергії можна використовувати на потреби самого виробництва, а надлишок газу може бути спрямований на виробництво електроенергії для місцевих потреб. Тобто виробництво біогазу може вирішити як енергетичні проблеми, так і екологічні, так як відходи вже після процесу виробництва біогазу будуть значно менш забруднювати навколишнє середовище, навіть їх можна буде використовувати, як добриво. За результатами [62], додавання ко-субстрату до вінаси збільшувало вихід метану на 13-64 %, ніж при моно-ферментуванні.

1.3. Технологічне оформлення біогазової ферментації, методи контролю процесу

Виробництво біогазу в біогазових установках має багато перемінних, що впливають на вихід біогазу та потенційне виробництво енергії з біомаси [9, 65]. В основному вихід біогазу залежить від складу та співвідношення зброджуваних субстратів. Важливим є вміст поживних речовин у субстратах, зокрема вуглеводів, жирів та білків, що розщеплюються мікроорганізмами у метантенках біогазової станції, переважно до метану, вуглекислого газу, води та кисню. З іншого боку, важливими показниками є вміст сухої речовини (СР) та вміст органічної сухої речовини (оСР) у субстраті [9].

Основними факторами, що впливають на ефективність біогазових станцій, є фізико-хімічний склад субстратів, кислотність, температура процесу, реалізація процесу ефективного перемішування, сухий залишок, вміст органічних речовин в субстраті, рівень завантаження метантенка, концентрація інгібіторів. Дані параметри контролюються, як на промислових, так і на малопотужних й домашніх біогазових станціях [20]. Навіть незначні зміни умов анаеробної ферментації здатні у значній мірі порушити процес біогазового виробництва або повністю зупинити його. Температурний режим збродження – один із чинників, що впливає на перебіг процесу біогазового виробництва. Незначні зміни температури і часу експозиції впливають на активність метаногенних бактерій. Як наслідок, виробництво біогазу може суттєво скоротитися [66-67].

Ще одним важливим показником, що впливає на ефективність біогазового виробництва, є кислотне число сировини [68, 69], яка зброджується. Кислотність середовища повинна знаходитися в межах 6,8-7,5, оскільки такі умови є гарантією оптимальних умов для підтримки бактеріального життя і розмноження метаногенних бактерій на усіх чотирьох етапах процесу

ферментації. Вихід біогазу падає, як у випадку, якщо кислотність вище 7,5, так і якщо показник нижче 6,8 [70].

Коли біомаса потрапляє до метантенку з високою протеїновою сировиною, утворюються великі обсяги аміачного азоту [71, 72]. Надлишок аміаку уповільнює вироблення біогазу. При підвищенні температури зброджування, дія аміаку посилюється, пригнічуючи метанову ферментацію [73, 74].

Деякі види органічної сировини багаті сіркою і при зброджуванні її концентрація у суміші швидко зростає, що є проблемою [75]. Підвищення температури анаеробної ферментації збільшує розчинність сірководню, що призводить до його більш високої концентрації в рідкій фракції зброженого субстрату [75]. Хоча H_2S можна видалити з біогазу різними методами, експлуатаційні витрати на очищення біогазу з видаленням H_2S можуть становити до 0,38 дол. США за $Nm^3 CH_4$ [76], або понад 0,63 дол. США за галон виробленого метану, що становить близько 50 % ціни метану. Використовуючи H_2S -толерантні метанотрофні бактерії, можна заощадити витрати на видалення H_2S лише при незначному зменшенні виробництва метану. Таким чином, виділення міцних метанотрофних бактерій із середовища, багатого H_2S , є економічно доцільним для вирішення проблеми інгібування H_2S (або іншими сполуками), коли сирий біогаз використовується для виробництва метану [77, 78].

У період запуску біогазової станції дуже важливо подавати субстрат невеликими порціями з однорідним складом. Даний підхід дозволяє досягти нормальної ферментації на кожному етапі виробничого процесу [65].

Також, під час зброджування субстратів рослинного походження, важливо дотримуватися відповідного строку перебування їх у метантенку. Робиться це з метою досягнення необхідного рівня розщеплення органічної складової [18].

Процеси, що протікають під час метанового бродіння, ендотермічні й потребують підведення енергії у вигляді тепла ззовні. Для підігрівання сировини, що завантажена, і стабілізації температури процесу на необхідному рівні зазвичай спалюють частку утворюваного біогазу. Залежно

від температури процесу кількість біогазу, що йде на обігрівання процесу, може досягати 30 % від об'єму отриманого. Швидкість надходження сировини на переробку або час утримання сировини в апараті є важливими і контрольованими параметрами. Швидкість подачі субстрату в метантенк має бути рівною швидкості росту бактерій метанового співтовариства, при цьому концентрація субстрату (за органічною речовиною) повинна стабілізуватися на рівні не нижче 2 %. За зменшення концентрації субстрату щільність бактеріального співтовариства знижується, і процес метаногенезу сповільнюється. Найбільший вихід продукції забезпечується вищою швидкістю подачі субстрату, що у свою чергу потребує стабілізації в апараті достатньо високої концентрації мікроорганізмів [11, 12, 20, 79].

Норми завантаження сировини в існуючих процесах метаногенезу коливаються в межах 7-20 % об'єму субстрату від об'єму біореактора за добу. Циклічність процесу – 5-14 діб. Рослинні відходи переробляються довше (20 діб і більш). Інтенсифікувати процес можна шляхом використання термофільних бактерій і підвищення температури процесу, але це потребує відповідних додаткових енерговитрат. Ефективне також просторове розподілення процесу відповідно до характерної для нього, з точки зору хімізму, двофазності. Процес реалізується в двох, з'єднаних послідовно реакторах. У першому апараті відбувається процес анаеробного розкладання органіки з утворенням кислот, оксидів вуглецю і водню (кислотна стадія). Параметри процесу бродіння в апараті задаються на рівні, що забезпечує необхідний вихід кислот і рН культури не вище 6,5. Отримана маса надходить у другий апарат, в якому відбувається процес утворення метану. В такій системі можна незалежно варіювати умови ферментації (швидкість потоку, рН, температуру) в кожному апараті з урахуванням створення оптимальних умов для розвитку мікроорганізмів деструкцій у першому і метаногенів – у другому [20, 65].

Інтенсифікувати процес стало можливим також в результаті застосування більш активних метаногенних мікроорганізмів. Наприклад,

дослідниками японської фірми «Мацусита електрик індастріал К°» виведено масову культуру виявленої ними бактерії *Methanobacterium kadowensis* St. 23, яка завершує процес зброджування і метаногенезу не за 15-20, а за 8 діб [9].

Теоретично метаноутворюючі бактерії в процесах синтезу метану до 90-95 % використovanого вуглецю перетворюють на метан і лише близько 5-10 % залучають до утворення біомаси. Завдяки такому високому ступеню конверсії метаногенами вуглецю в метані, до 80-90 % вихідної органічної маси, що переробляється в процесах зброджування і метаногенезу, перетворюється на біогаз [9, 65]. Теоретично співвідношення вуглекислого газу і метану в біогазі має бути майже рівним. Однак, далеко не весь вуглекислий газ, що виділяється в процесах бродіння, міститься в газовій фазі, частка його розчиняється в рідкій фазі з утворенням бікарбонатів. Співвідношення CO_2 і CH_4 , що реально досягаються у виробничих процесах, в біогазі суттєво варіюють. Залежно від типу сировини та інтенсивності процесу біометаногенезу вихід біогазу коливається від 300 до 600 $\text{m}^3/\text{т}$ органічної маси за виходом метану від 170 до 400 $\text{m}^3/\text{т}$. Глибина переробки субстрату при цьому може бути від 20 % до 70 %. Рідкий або твердий шлам, що утворюється в процесах метаногенезу, вивозиться на поля і використовується як добрива [20, 65].

У роботах Герасименко та Басз-Сміта [31, 41, 79] запропоновані цілком реальні рекомендації по конструкції ферментеру, схематично зображеного на рис. 1.4.

Використовується також ферментер напівбезперервного виду діаметром 8 см, а висотою 15 см та об'ємом 0,5 dm^3 [20, 45] Гомогенність субстрату в експериментальній установці підтримували магнітною мішалкою. Ферментер занурювали у водяну баню з мезофільною температурою 35 ± 2 °С. Біогаз, що вироблявся, збирався у відповідні ємності [41, 79]. Об'єм виробленого біогазу визначався за об'ємом витісненої води.

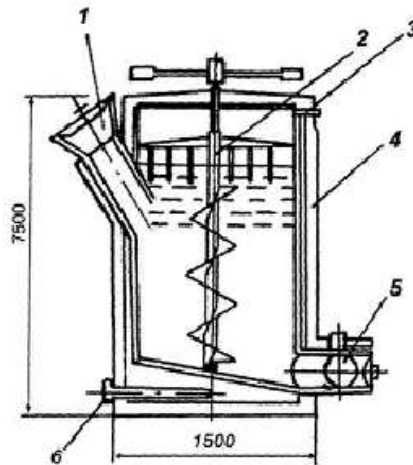


Рис. 1.4. Схема біогазової установки: 1 – зливна горловина; 2 – мішалка; 3 – патрубок для відбору газу; 4 – теплоізоляційний прошарок; 5 – патрубок для вивантаження переробленої маси; 6 – термометр

У Національному університеті біоресурсів та природокористування України створено спеціалізовану лабораторію для напрацювання маточної культури метаноутворюючих бактерій. Завдяки використанню цієї науково-виробничої бази на різних режимах із різноманітними живильними субстратами опрацьовано технології виробництва біогазу та рідких органічних добрив високої якості [19, 20].

Таким чином, біологічним агентом, який здійснює ферментацію субстрату для отримання цільового продукту – біогазу є природно сформована асоціація анаеробних мікроорганізмів. Реактори для метаногенної ферментації зазвичай завантажені біомасою мікроорганізмів з відстою зброженої маси від попереднього циклу або іншого реактора. Асоціація анаеробних мікроорганізмів є пластичною структурою, яка поступово адаптується під субстрат, його концентрацію, температуру і гідродинамічні умови в реакторі. Управляти процесом ферментації у поточному режимі за стабільної температури можна (крім підбору складу субстрату, що подається):

- за допомогою змінення рівня питомого навантаження на об'єм реактора

сухою речовиною ($\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{год}$);

- затримкою біомаси шляхом її іммобілізації, або повернення її після відокремлення від потоку, що полишає реактор.

Розрізняють основні температурні режими: термофільний – $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$, мезофільний – $30\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$, психрофільний для комфортної роботи однойменних мікроорганізмів, близько $20\text{ }^\circ\text{C}$. Останній режим практично не застосовується у промислових реакторах.

1.4. Використання продуктів метанової ферментації

Теплотворна здатність біогазу залежить від співвідношення метану та вуглекислого газу і становить $5\text{-}7\text{ ккал}/\text{м}^3$; 1 м^3 біогазу еквівалентний $4\text{ кВт}/\text{год}$. електроенергії, $0,6\text{ дм}^3$ керосину (гасу), $1,5\text{ кг}$ вугілля і $3,5\text{ кг}$ дров [11, 80]. Варто зауважити, що за наявності достатньої кількості сировини біогазові установки можуть замінити об'єкти традиційної енергетики (газопроводи, котельні, електричні мережі, трансформатори) та інші об'єкти інфраструктури (сховища відходів, під'їзні шляхи тощо), а при автономній роботі відсутні затрати на підключення до енергомереж [81]. Зокрема, використання біогазу в котлах може мати суттєве значення для цукрових, спиртових, м'ясо-молочних та інших заводів, на яких біогазом можливо замінити $20\text{-}100\%$ споживання природного газу [82].

Крім використання біогазу в енергетичних цілях, його застосовують для отримання теплової енергії, в побутових цілях (для приготування їжі), стиснутий біогаз у балонах придатний як пальне для машин і тракторів [2, 83]. У 2015 році в Європі використання біометану (очищеного з біогазу) як пального для транспорту досягло 160 млн м^3 , з яких 113 млн м^3 – у Швеції, 35 млн м^3 – у Німеччині, 10 млн м^3 – у Норвегії, 2 млн м^3 в Ісландії, $0,2\text{ млн м}^3$ – у Фінляндії та 28 тис. м^3 – в Італії [82, 84-86]. У Китаї близько 60% всього автобусного парку працює на газі, а в сільській місцевості ця частка сягає 80% [87, 88]. Очищений

біогаз аналогічний природному газу, тому його можна подавати в газорозподільну мережу.

При метановому ферментуванні в незначних кількостях утворюється водень, проте існують методи зсуву реакції в бік більшого утворення. Водень – це абсолютно чисте паливо, за згоряння якого створюється лише H_2O . На сьогодні водень отримують переважно з викопних джерел метану, проте для утворення водню можливо також використовувати біогаз [89].

Органічні добрива, що утворюються при метановому бродінні, забезпечують додатковий приріст врожайності в середньому на 20 % в порівнянні з незбродженим гноєм, це пояснюється мінералізуванням джерел азоту та фосфору, при цьому підвищується їх засвоєння рослинами [90, 91]. Біошлам, отриманий у результаті метанового бродіння, не містить хвороботворних мікроорганізмів та яєць гельмінтів, навіть якщо вони були присутні в оброблюваному матеріалі [9]. Після метанового бродіння у біошламі також знижується здатність до проростання насіння бур'янів. Важливим аспектом є те, що при метановому ферментуванні інтенсивно розкладаються речовини, які мають сильний запах, такі як леткі жирні кислоти та феноли. Крім того, біошлам після ферментування добре зберігається та позитивно впливає на утворення гумусу, завдяки чому в період тривалої засухи ґрунти довше зберігають вологу [92, 93].

На деяких підприємствах за кордоном залишок після метанового збродження переробляють на кормові добавки у вигляді вітаміну B_{12} , який необхідний тваринам для нормального росту і не міститься в рослинах [94-96]. Орієнтація технології анаеробної ферментації на використання цього залишку у вигляді добрив або кормових добавок визначається в першу чергу розміщенням установок: у сільськогосподарських районах його доцільно використовувати як добрива, а перероблені відходи промисловості та каналізаційні стоки міст – на отримання кормових добавок [72, 78].

Проведений літературний аналіз дає уявлення про ситуацію в галузі використання енергії та інтересу до біомаси для енергетичних цілей. За останні

5 років в агропромисловому комплексі споживання природного газу та електроенергії скоротилося на 9 % [18, 82]. Отримані результати вказують на необхідність використання можливостей альтернативних джерел енергії і, особливо, використання енергії з біомаси [18]. Згідно літературних джерел недостатньо уваги приділяється біогазовим технологіям саме на відходах підприємств. Створення біогазових установок може пришвидшити інтеграцію України в Європейський Союз, що пов'язано з виконанням вимог Європейського енергетичного співтовариства [83].

В результаті проведеного аналізу можна зробити такі висновки:

1. Серед літературних джерел недостатньо даних щодо складу бурякової вінаси з позицій її метаногенної ферментації та організації промислового процесу, тому потрібно визначити її фізико-хімічний склад з метою виявлення факторів, що ускладнюють її використання в біогазових реакторах.
2. Необхідно виконати експериментальні дослідження метанової ферментації біологічної сировини – вінаси і багаси із стебел цукрового сорго і визначити основні фактори, що впливають на перебіг процесів їх сумісної біотрансформації.
3. Потрібно розробити технологічні рішення для оптимізації співвідношення компонентів комплексного субстрату, визначити параметри процесу біоконверсії субстрату у біогаз для організації його використання у промислових умовах.

Матеріали літературних джерел використано в публікаціях:

1. **Кулічкова Г. І.,** Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. *Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]*. 2022. № 5 (99). DOI: 10.31548/dopovidi2022.05.001 *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз*

отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.

2. **Kulichkova G. I.**, Ivanova T.S., Köttner M., Volodko O.I., Spivak S.I., Tsygankov S.P., Blume Ya.B. Plant feedstocks and their biogas production potentials. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 219-234. DOI: 10.2174/1874331502014010219 *Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, обговорення отриманих результатів, участь у підготовці матеріалів дослідження до друку.*

3. Цыганков С.П., Новак А.Г., **Куличкова А.И.** Использование побочных продуктов производства биоэтанола для получения энергии. *Відновлювана енергетика*. 2009. № 2 (17). С. 74-77. *Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.*

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали досліджень

Вінаса. Вінаса, використана у дослідженнях, була надана Державним підприємством «Гайсинський спиртовий завод» (м. Гайсин, Вінницька обл.), вироблялася у лютому-березні, зберігалася в морозильній камері за температури -16 ± 2 °С, а перед дослідженням розморожувалась при кімнатній температурі протягом 2-3 год.

Концентрована вінаса. Концентрування вінаси виконувалось на роторному випарнику (рис. 2.1) до вмісту 40-60 % сухих речовин. Концентрована вінаса представляє собою густу рідину темно-коричневого кольору. В наших дослідженнях представлена саме бурякова вінаса, оскільки в країнах Європи більш представлено виробництво етанолу саме з цукрового буряку, а не з цукрової тростини. Тому і більше виробляється бурякової вінаси та більш зацікавлені в її переробленні та утилізації [38, 97-99].



Рис. 2.1. Концентрування вінаси на роторному випарнику

Багасса цукрового сорго. Насіння цукрового сорту 'Ботанічний' отримували з Національного ботанічного саду імені М.М. Гришка Національної академії наук України [100]. Цукрове сорго було вирощено у Шосткинському районі Сумської області України, розташованого в північно-східній частині країни ($51^{\circ} 42' \text{ пн.ш.}$, $33^{\circ} 12' \text{ сх. д.}$, 125 м н.р.м.), в межах географічного поясу під назвою Полісся. Насіння висівали на початку травня в дерново-опідзолений ґрунт з міжряддям 45 см та відстанню між рослинами в ряду 10 см. Урожай збирали у вересні після дозрівання зерна (рис. 2.2 А, Б) [101].

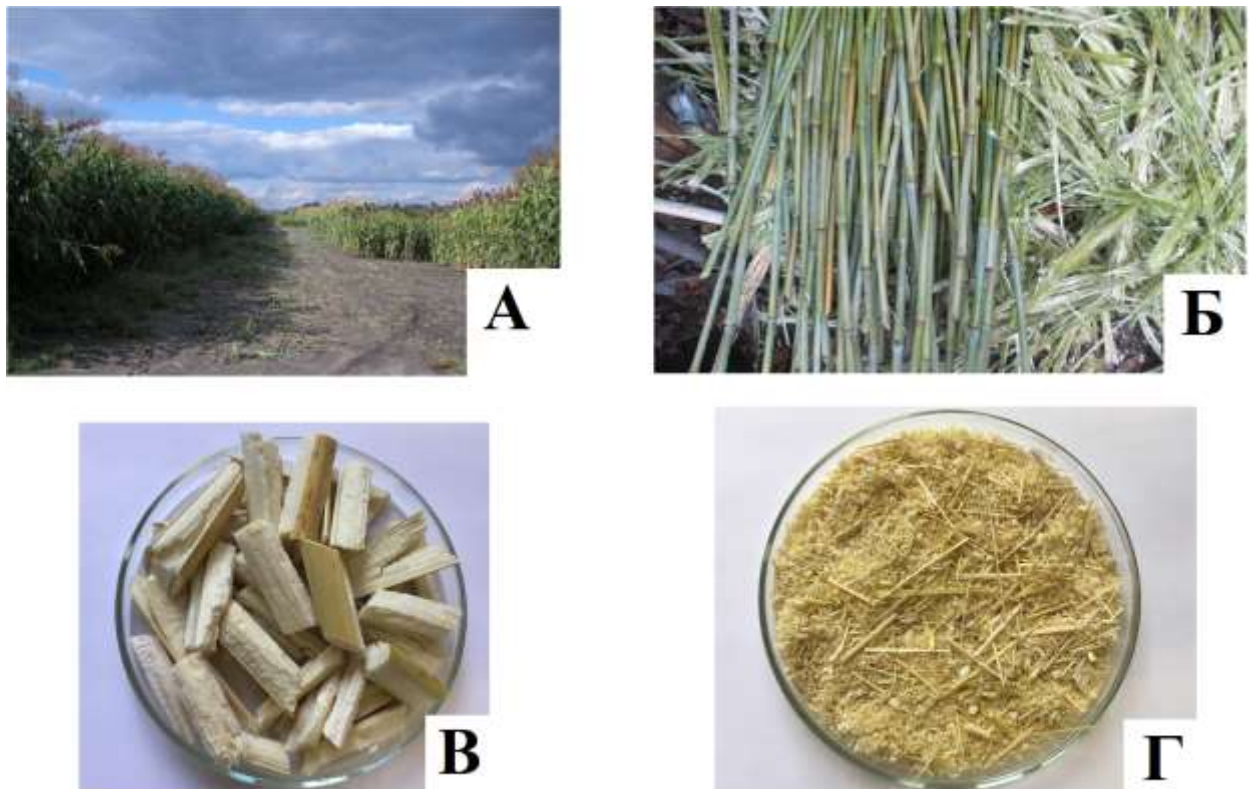


Рис. 2.2. Цукрове сорго сорту 'Ботанічний': А – вирощування в полі; Б – стебла цукрового сорго; В – багасса цукрового сорго, подрібнена на шматочки довжиною приблизно 2,5-3 см; Г – багасса цукрового сорго дрібного помолу

При виробництві біоетанолу зі стебел сорго вичавлювали сік, який надалі піддається ферментації дріжджами [97]. Після екстракції соку від сорго

залишались зневоднені пресовані стебла – багасса. Це гетерогенний матеріал, що містив 30-40 % волокон серцевини стебла, паренхіму та волокна лубу [102]. За сезон при переробці цукрового сорго на біоетанол отримується близько 10-28 т/га багасси цукрового сорго. Це значний об'єм відходів, який можна використовувати як ко-субстрат для виробництва біогазу.

У лабораторних дослідах використовувалась багасса сорго. Для цього стебла сорго були продавлені через роликовий прес і позбавлені таким чином свого соку. Багассу сорго спочатку дрібнили на шматочки довжиною приблизно 2,5-3 см. Далі за допомогою лабораторного млина ці шматочки були дрібно помелені (рис. 2.2 В, Г), кондиціювання не проводилось.

Для дослідно-промислової установки використовувались частки багасси довжиною 2-8 см.

Коров'ячий гній надано місцевими фермерами Шосткинського району Сумської області. Його додавали в якості поживного середовища, джерела необхідних для анаеробного процесу метаногенезу мікроорганізмів, для оптимізації співвідношення C/N при використанні вінаси цукрових буряків для виробництва біогазу та для пришвидшення й більш повного процесу метанової ферментації [85, 103-105].

Дигестат використовували як інокулят для засіву ферментаторів асоціацією анаеробних мікрорганізмів. Використовувався дигестат, отриманий в процесі дослідів в лабораторних умовах, а також дигестат, отриманий на діючих біогазових заводах України, зокрема:

1) Рідка відфільтрована фракція дигестату з біогазової установки Integro-SD в с. Кожухівка Київської області;

2) Рідка фракція дигестату з біогазового комплексу з переробки органічних відходів агрохолдингу I&U Group (сmt. Капітанівка, Новомиргородський р-н Кіровоградської обл.).

Дигестати зберігалися у герметично закритих каністрах при температурі 4 °C та безпосередньо перед введенням в експеримент поступово нагрівалися протягом 2-ох годин при кімнатній температурі у закритих колбах.

2.2. Методи дослідження

У роботі були використані фізико-хімічні методи дослідження складу сировини для отримання біогазу з вінаси та ко-субстрату.

Визначали:

вологість – висушуванням у сушильній шафі до постійної маси за температури 105 °С за стандартною методикою ваговим методом [4, 106];

сухі речовини (СР) – відніманням вмісту вологості від 100 %;

зольність сухого залишку (З) – спалюванням в муфельній печі за температури 550 °С до постійної маси за стандартною методикою [4, 106];

частка органічної речовини (ОСР) за формулою

$ОСР (\%) = 100 \% - \text{вологість субстрату} (\%) - \text{зольність} (\%)$ [66];

Нітроген загальний (N) – методом К'ельдаля за ДСТУ ISO 1871:2003 [4, 73, 106];

Фосфор загальний (P) – методом колориметрії [5];

Карбон загальний (C), Гідроген (H) – методом Прегеля [5];

Сульфур (S) – комплексометричним методом (титрування перхлоратом барію) [4, 106].

Визначення мікроелементного складу проводили на оптичному емісійному спектрометрі паралельної дії з індуктивнозв'язаною плазмою Agilent Atomic Spectroscopy 5110 ICP-OES [107-111].

Вміст сульфатів визначали комплексометричним методом [4, 12, 106].

Кількість і склад біогазу визначався шляхом об'ємного витіснення води (соляного розчину) [76, 112, 113], автоматичним цифровим газоаналізатором Landtec GEM-500 та на хроматографі Aglient 7890B GC System.

Для визначення рН рідких дигестатів використовували портативний рН/ОВП метр рН58 (Milwaukee, Угорщина), відкалібрувавши його по двом стандартним буферним розчинам із рН 7,01 та рН 4,01.

Результати оброблялись статистично [7].

Для моделювання основних технологій метанової ферментації безперервної, змінної та періодичної [20, 22, 114, 115], застосовували різномасштабні прилади.

Всі лабораторні дослідження з метанової ферментації виконувались у біохімічних реакторах у мезофільних умовах (35 ± 5 °C) при періодичному завантажуванні. Використовувалось декілька різних конструкцій реакторів із різним об'ємом, методом підігріву, тощо, однак принципова схема установок не відрізнялась (рис. 2.3).

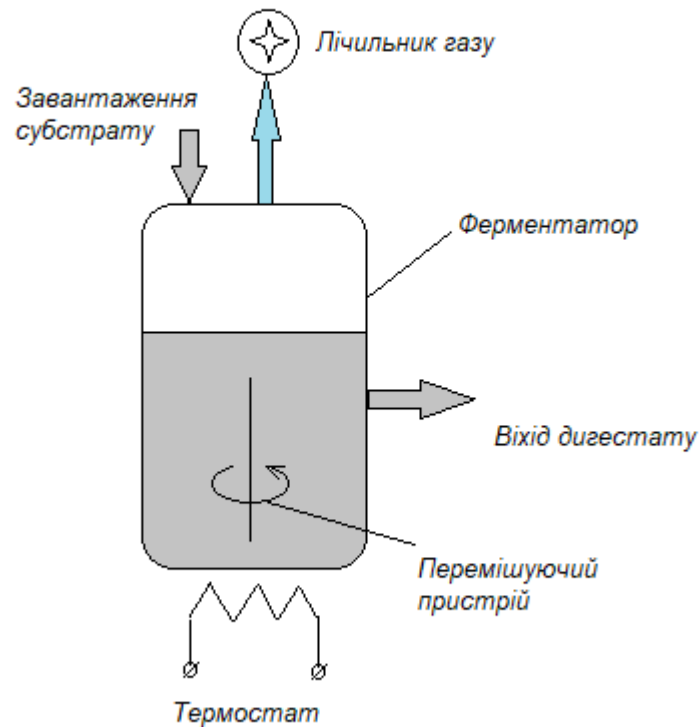


Рис. 2.3. Схематичне зображення лабораторної біогазової установки

На рисунку 2.4 представлені лабораторні установки для попередніх дослідів, в процесі яких відпрацьовувалась техніка виконання, оцінювались

матеріальні потоки для підбору обладнання для подальшої роботи і вимоги до дослідних установок.



А



Б

Рис. 2.4. Лабораторні установки для вивчення метаногенної ферментації

Всі лабораторні дослідження з метаногенної ферментації (отриманню біогазу з відходів виробництва біоетанолу) на базі ДУ «ІХБГ НАН України» є зразком періодичної анаеробної ферментації.

Досліджували метанове ферментування барди меляси (вінаси) з ко-субстратами на лабораторній установці в мезофільних умовах (35 ± 5 °C), при періодичному завантажуванні.

Біогазова установка в цілому складається із біореактора метаноутворення (колба на магнітній мішалці з підігрівом та термометром); приймальної колби для біогазу з витісненням води; приймальна колба для води.

На рисунку 2.4 А зображено процес перемішування та підігрівання лабораторних біогазових біореакторів до оптимальної температури для метаноутворюючих бактерій.

Починаючи з другої серії дослідів (рис. 2.4 Б) вода була замінена сольовим розчином для попередження адсорбції частини газу водою [68, 90, 116]. А також оцінена можливість ферментування у термостаті (40 °C).

Було проведено 3 серії лабораторних дослідів, що відрізнялися температурним режимом, співвідношенням субстратів, умовами перемішування та нагрівання, а також деякими ще параметрами. Була оцінена можливість ферментування при температурі 37 °C. а також перемішування за допомогою не магнітної мішалки, а качалки. Дослідження проводились у трикратній повторюваності.

У першій серії дослідів в лабораторну колбу загальним об'ємом 250 см³ (біореактор метаноутворення) завантажували субстрат, що складався з м'ясної післяспиртової барди 60 см³ та коров'ячого гною 3 г (5 %) в якості поживного середовища. Загальний об'єм субстрату становив 63 г. Процес проходив при кімнатній температурі 31 ± 1 °C. У приймальній колбі для біогазу була вода і за витісненням води визначали кількість утвореного біогазу.

У другій серії дослідів (рис. 2.4 Б) співвідношення було те саме, що й у першій, проте загальний об'єм субстрату становив 30 г, а також ферментування було у термостаті (40 °C). Дослід проходив протягом 60 діб. У цих дослідах у приймальній колбі для біогазу вода була замінена сольовим розчином для попередження адсорбції частини газу водою. Як і в попередній серії, кількість

утвореного біогазу визначали за витісненням розчину у приймальній колбі для біогазу.

У третій серії дослідів – 3 біореактора метаноутворення з різними субстратами для порівняння: в першій колбі вінаса з 10 % коров'ячого гною, у другій колбі – вінаса з 10 % коров'ячого гною та ще 2,5 % мелених стебел цукрового сорго, у третій колбі – вінаса з 10 % коров'ячого гною та ще 2,5 % різаних стебел цукрового сорго, подрібнених до довжини 1,5 см. Загальний об'єм субстрату становив 220 г. У всіх зразках додано коров'ячий гній в якості поживного середовища. Замість мішалки використано качалку зі швидкістю 86 об/хв. Температура підтримувалась в межах 35 ± 3 °C за допомогою обігрівача. Дослідження проводилися протягом 60 діб.

Щоденно проводилась фіксація висоти рівня води (розчину) у приймальній колбі для біогазу з витісненням води, в результаті чого, знаючи її об'єм ($\pi r^2 \cdot h$, де r – радіус колби, h – висота), встановлювався вихід біогазу в кубічних сантиметрах протягом часу, що пройшов з моменту попередньої фіксації. Шляхом ділення цього значення на час, що пройшов між двома фіксаціями висоти рівня, визначався вихід біогазу в сантиметрах кубічних за годину [2, 73, 99].

$$\text{Вихід біогазу} = \frac{V_1 - V_2}{\Delta t}, \quad \text{де}$$

V_1 – початковий об'єм води,

V_2 – кінцевий об'єм води,

Δt – час між 2 фіксаціями.

Для моделювання основних процесів анаеробного збродження в умовах більш наближених до промислових ми використали установку Methan Tube для оперативного визначення виходу біогазу (рис. 2.5). Ця установка має об'єм 6 дм³ та використовується на підприємствах біогазової промисловості для відточування будь-якої зміни технології, в разі зміни компонентів субстрату, температурного режиму, інокуляту тощо.



Рис. 2.5. Установка Methan Tube для оперативного визначення виходу біогазу із різних субстратів

Принцип дії Установки Methan Tube наступний: у реактор завантажувалась наважка субстрату та інокулят, налаштовувалась температура процесу, реактор герметично закривався. В процесі утворення біогазу, тиск у реакторі піднімався, а мікропроцесор перераховував значення тиску у об'єм біогазу, що виділився.

Подальший етап застосування різномасштабних приладів був на напівпромисловій установці з об'ємом реактора 30 дм³, змонтованої на базі НУБІП. Вона використовувалась для отримання даних по сумісній ферментації вінаси і подрібнених часток багасси (рис.2.6).



Рис. 2.6. Установа для отримання даних сумісної ферментації

Біогазова установка складається із циліндричного з конічною нижньою частиною метантенка об'ємом 100 дм^3 і мокрого газгольдера корисним об'ємом 13 дм^3 . Температурний режим метантенка підтримується шляхом нагрівання води в водяній сорочці теплоелектронагрівачем.

В напівпромисловий метантенк загальним об'ємом 100 дм^3 через трубу подавався субстрат, що складався з м'ясної післяспиртової барди і подрібнених часток багаси. Загальний об'єм субстрату, що подавався в метантенк, становив $7,8 \text{ дм}^3$. Одночасно із заповненням, із метантенка через іншу трубу видалявся такий же об'єм перебродженого дигестату. Спосіб завантаження субстрату в метантенк – періодичний (одноразове завантаження субстрату до закінчення циклу дослідження).

Щоденно проводилась фіксація висоти підйому циліндра-рівнеміра газгольдера, в результаті чого, знаючи його діаметр (20 см), встановлювався вихід біогазу в кубічних сантиметрах протягом часу, що пройшов з моменту попередньої фіксації. Шляхом ділення цього значення на час, що пройшов між двома фіксаціями висоти рівнеміра, визначався вихід біогазу в сантиметрах

кубічних за годину.

Для відпрацювання процесу ферментації в умовах, найбільше наближених до виробничих, використовували дослідно-промислову установку з об'ємом реактора 2 м³ (рис. 2.7). Установка дозволяла змодельовати гідродинамічний режим у виробничому реакторі, контролювати рівень перемішування і затримки іммобілізованої на носії біомаси метаногенів.



Рис. 2.7. Дослідно-промислова установка з об'ємом реактора 2 м³

Дослідно-промислова біогазова установка (рис. 2.7.) була змонтована на базі товариства з обмеженою відповідальністю «Компанія «Еко-Енергія»». Вона загалом складається з метантенку загальним об'ємом 2 м³, в якому відбувалось метанове бродіння, резервуара для біошламу і газгольдера, призначеного для зберігання біогазу. Біомаса в рідкому та напіврідкому стані завантажується в метантенк, де в анаеробних умовах при підігріванні та перемішуванні відбувається метанове зброджування, а утворений в результаті цього біогаз

направляється в газгольдер. Отримано акт виготовлення і монтажу експериментальної установки для відпрацювання технології біогазової ферментації на підприємстві ТОВ «Компанія «Еко-Енергія»».

Саме завдяки відпрацюванню технології анаеробного збродження віноси з багасою сорго на цій дослідно-промисловій біогазовій установці нами сформульовано перелік рекомендацій для впровадження запропонованої технології метанової ферментації віноси та оформлення технологічної схеми процесу, яку можна рекомендувати біоетанольним підприємствам України для утилізації їх відходів та отримання енергетичної незалежності.

РОЗДІЛ 3

ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНИХ СУБСТРАТІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОЕТАНОЛУ

3.1. Визначення вмісту органічних сухих речовин, зольності та вологості у субстратах для виробництва біогазу

Середні показники, отримані при лабораторному дослідженні вінаси, багаси цукрового сорго та коров'ячого гною, зведені до таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Хімічні показники субстратів для анаеробної ферментації

Вид сировини	Органічні сухі речовини, %	Зольність, %	Вологість, %
Багасса сорго	90,52±0,09	2,67±0,14	6,81±0,20
Бурякова вінаса	11,60±0,90	2,05±0,09	86,35±0,90
Коров'ячий гній	9,03±0,09	8,87±0,20	82,9±0,90

Наявність води є необхідною умовою для ферментування субстратів, в той же час якщо вміст сухих речовин субстрату є дуже низьким (4-7 %), то процес отримання біогазу може виявитися економічно не доцільним [66, 104, 107, 117].

Іншим важливим параметром при ферментуванні є співвідношення Карбону до Нітрогену. Так як вінаса має значний вміст загального Нітрогену, що може викликати інгібування метаноутворюючих бактерій, то для створення оптимального співвідношення Карбону до Нітрогену в сировині для виробництва біогазу додавали ко-субстрат, коров'ячий гній та багасу цукрового сорго. Ферментування моносубстрату з коров'ячого гною – це тривалий процес, при якому вихід біогазу є невеликим [80, 85]. Ферментування моносубстрату з багаси сорго потребує внесення поживного середовища, такого як коров'ячий гній, наприклад, крім того, багасса сорго – це суха субстанція (вологість 6,81 %),

буде ускладнювати, навіть унеможливлувати процес метанової ферментації без додавання більш рідких компонентів [102, 118-120]. Ферментування моносубстрату – вінаси можливий, проте в той же час, при ферментуванні вінаси з коров'ячим гноєм чи багассою цукрового сорго, вихід біогазу збільшується в рази у порівнянні з використанням одного з цих субстратів [10, 29, 32, 33, 48].

На відміну від барди меляси, багасса сорго є відносно сухим субстратом, вологість зразку становила 6,81 %. Цей фактор може вплинути на затримку біомаси мікроорганізмів у метантенку, захищаючи від вимивання і збільшуючи співвідношення утримання біомаси до утримання мікроорганізмів, що важливо для економічної складової процесу [33, 114].

Крім того, багасса сорго має приблизно в 3 рази нижчий вміст Нітрогену, ніж барда меляси, і вищий вміст органічних речовин, тому спільне використання цих субстратів призводить до більш збалансованого співвідношення Карбону до Нітрогену при анаеробному ферментуванні вінаси [33, 70, 121, 122].

Тому комплексне використання ко-субстратів з різними пропорціями компонентів, найбільш задіяних у метановій ферментації, призведе до більш повного зброджування та, відповідно, до вищого показника виходу кінцевого продукту – біогазу.

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

1. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: [10.21303/2504-5695.2022.002692](https://doi.org/10.21303/2504-5695.2022.002692)

2. **Кулічкова Г. І.,** Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. *Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]*. 2022. № 5 (99). DOI: [10.31548/dopovidi2022.05.001](https://doi.org/10.31548/dopovidi2022.05.001) *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз*

отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.

3. Савицька Н.А., Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Володько О.І., Циганков С.П. Багасса цукрового сорго як сировина для виробництва біогазу. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті: матеріали XXII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 20-21 травня 2021р. К., 2021. С. 920-923. тези доповіді.*

4. Спосіб одержання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго при вакуумуванні: пат. 124547 України на винахід: МПК С12Р7/06, С12G3/021, С10L1/182, С07С31/08; заявл. 17.07.19; опубл. 06.10.2021, Бюл. № 40. *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, збір та статистичний аналіз даних.*

5. Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Сивак В.О., Володько О.І., Лукашевич К.М., Циганков С.П. Бурякова вінаса як сировина для отримання біогазу та добрив. *Актуальні проблеми енергетики та екології: матеріали XVIII Всеукраїн. наук.-техн. онлайн-конф., м. Одеса, 29-30 верес. 2020 р. О., 2020. С. 65-67. тези доповіді.*

3.2. Визначення вмісту сірки у буряковій вінасі

Значення Сульфуру (сірки) та його похідних при анаеробному зброджуванні доволі суттєве. Особливо небажаний вміст сульфатів через те, що вони в анаеробному реакторі перетворюються сульфатредуючими мікроорганізмами у сірководень. Біогаз, забруднений сірководнем неможливо використовувати без додаткової очистки [54, 75].

Вміст сульфатів у вінасі визначали комплексометричним методом[4, 12, 106]. Отримані результати дещо відрізняються від літературних джерел, наведених в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

**Порівняння результатів лабораторних досліджень
з літературними даними [33, 49, 59]**

Кількість сульфатів у буряковій вінасі, ДП «Гайсинський спиртзавод»	Кількість Сульфуру у буряковій вінасі за літературними даними	Кількість сульфатів у буряковій вінасі за літературними даними
0,36±0,05 г/ 100 см ³	0,176±0,01 г/ 100 см ³	0,5±0,05 г/ 100 см ³

Високий вміст сірки у вінасі обумовлений додаванням 5-10 кг сульфатної кислоти до тони меляси на етапі виробництва етанолу.

Проблему високого вмісту сірки можна частково вирішити додаванням на етапі виробництва етанолу для необхідної оптимізації рН не сульфатної кислоти, а молочної [54, 75]. А також при подальших дослідженнях нами підтверджено, що цю проблему можна коригувати за допомогою випаровування. Вміст неорганічної сірки (в золі) після концентрації вінаси зменшується серед сухих речовин від 2,5 % до 1,87 % завдяки седиментації у вигляді сульфату калію, який можна розділити і використовувати безпосередньо як добрива. Органічний вміст сірки становив приблизно 1 % сухих речовин у вінасі до випарювання, і це не значно змінилося. Хоча концентрація вінаси збільшилася, полегшилось відокремлення інгібуючого джерела сполук сірки.

Отримані результати були висвітлені у публікації

Kulichkova G. Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: [10.21303/2504-5695.2022.002692](https://doi.org/10.21303/2504-5695.2022.002692)

3.3. Порівняння фізико-хімічних показників нативної та концентрованої вінаси

Вінаса лише на одному із заводів (ДП «Гайсинський спиртзавод») утворюється в об'ємі 800 м³ на добу. Один із заходів для зменшення обсягу вінаси – концентрування її шляхом випаровування. Концентрування вінаси, і, отже, збільшення вмісту органічних речовин в субстраті, може збільшити ефективність ферментування та об'єм реакторів [99, 123, 124].

Було проведено фізико-хімічний аналіз бурякової вінаси, як нативної, тобто такої, як отримується після виробництва біоетанолу, так і сконцентрованої на роторному випарнику. Зведені дані фізико-хімічних показників сировини (нативної та сконцентрованої вінаси) відображені на рисунках 3.1 та 3.2.

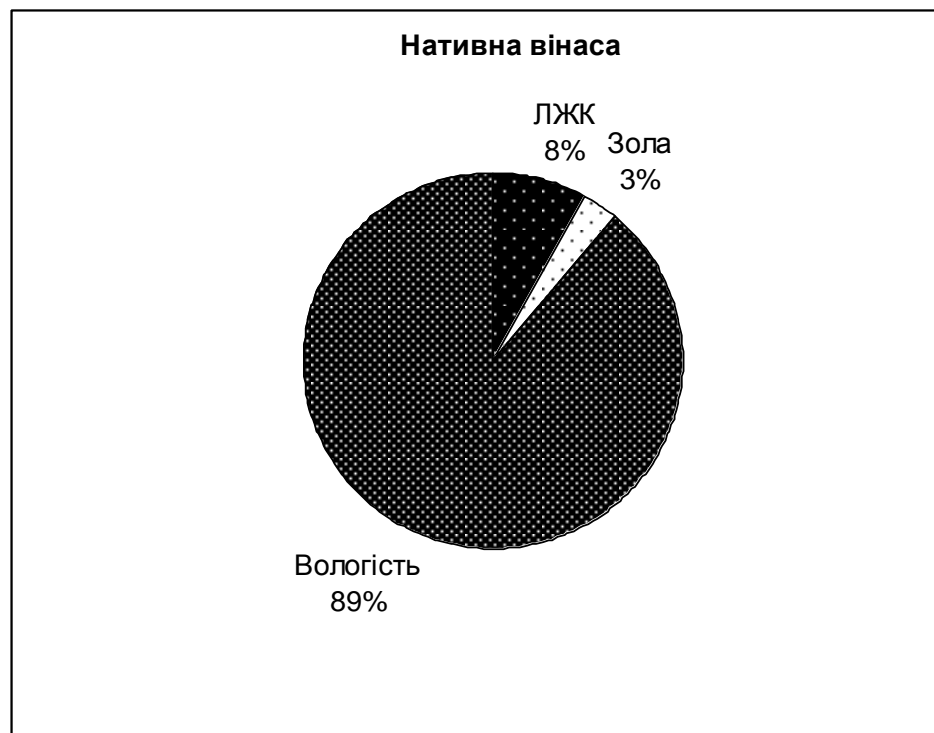


Рис. 3.1. Фізико-хімічні показники нативної вінаси, %

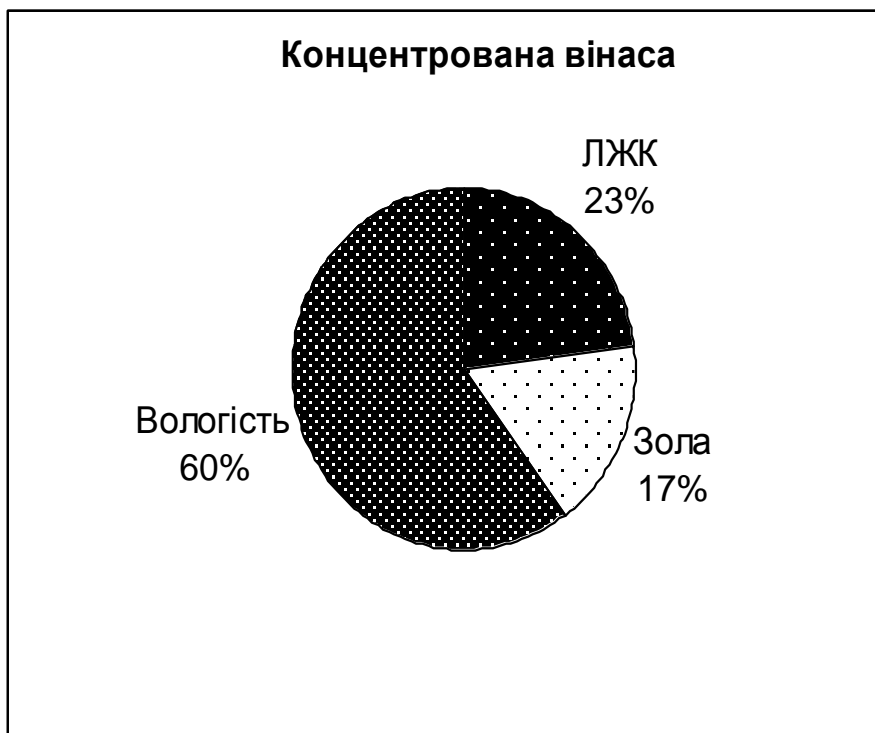


Рис. 3.2. Фізико-хімічні показники концентрованої ($\times 4$) вінаси, %

Як показано на рисунках 3.1 та 3.2, у концентрованій вінасі міститься втричі більше летких жирних кислот у порівнянні з нативною вінасою: до 23,26 % сухих речовин проти 7,82 %, що набагато краще для подальшої метанової ферментації. Оскільки саме леткі жирні кислоти беруть безпосередню участь у процесі анаеробної ферментації.

Вміст сухих речовин у вінасі (табл.3.3) збільшився з $10,85 \pm 0,02$ % до $40,10 \pm 0,05$ % після вакуумного випаровування. Процес випаровування вінаси злегка підвищив співвідношення C/N, від 5,4 до 6,0, що викличе позитивний вплив на продуктивність ферментації, оскільки наближає співвідношення C/N до оптимального діапазону (25-35) для виробництва біогазу [64, 81, 113, 125, 126]. Вміст неорганічної сірки (в золі) після концентрації вінаси зменшується в сухих речовинах від 2,5 % до 1,87 % завдяки седиментації у вигляді сульфату калію. Вміст органічної сірки становив приблизно 1% сухих речовин у вінасі до випарювання, і незначно змінився. В процесі випаровування незначно збільшується C/N співвідношення та зменшується вміст сірки. Хоча концентрація вінаси збільшилася, більш оптимальне співвідношення C/N

полегшило відокремлення інгібуючого джерела сполук сірки, вміст летких жирних кислот зменшується у сухих речовинах під час випаровування, від $72,1 \pm 0,03$ % на 14 % у середньому.

Таблиця 3.3

Фізико-хімічні показники нативної та концентрованої вінаси

Параметри	Нативна вінаса	Концентрована вінаса
суха речовина, %	$10,85 \pm 0,02$	$40,1 \pm 0,05$
Карбон, % с.р.	$45,95 \pm 2,11$	$64,26 \pm 2,48$
Нітроген, % с.р.	$8,51 \pm 0,4$	$10,71 \pm 0,31$
C/N	5,4	6,0
Сульфур, % с.р.	$3,48 \pm 0,12$	$2,86 \pm 0,1$

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

1. Ivanova T.S., **Kulichkova G.I.**, Savytska N.A., Volodko O.I., Lukashevych K.M., Syvak V.O., Tsygankov S.P. Sugar beet vinasse into biogas solution. «*Progress in Biogas V*» International conference, Stuttgart, 2021 September 22-24. St., 2021. P. 165-166. theses, poster report.
2. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П., Лукашевич К. М. Рішення для утилізації барди меляси (вінаси). *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології: матеріали II Міжн. наук.-практ. інтернет-конф.*, м. Харків, 20 трав. 2022 р. X., 2022. С. 148-150. тези доповіді.
3. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: [10.21303/2504-5695.2022.002692](https://doi.org/10.21303/2504-5695.2022.002692)

3.4. Мікро- та макроелементний склад вінаси

Регулювати продуктивність анаеробної ферментації можна за допомогою застосування макроелементів і мікроелементів. Вони є стимуляторами, а також більш економічно та екологічно безпечними каталізаторами порівняно з хімічними реагентами, які часто вимагають значних витрат енергії [77, 107]. Дослідження показали [107-111, 127], що мікроелементи мають значний вплив під час зброджування біогазу.

Мікроелементний склад вінаси та багаси цукрового сорго визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії за допомогою оптичного емісійного спектрометра паралельної дії з індуктивнозв'язаною плазмою Shimadzu ICPE-9000 (Японія)

Проведено аналіз мікро- та макроелементів у потенційних субстратів для виробництва біогазу, зокрема у вінасі, випареної до 50 % сухих речовин, а потім розведеної в 5 разів для проведення безпосередньо аналізу. Отримані дані зведені у таблиці 3.4. Найбільш важливий показник потенційної метанової ферментації – це співвідношення вуглецю до нітрогену (C/N). В даному випадку цей показник нижче оптимального діапазону (25-35). Таким чином, мають бути додані багаті вуглецем матеріали для оптимізації співвідношення C/N при використанні вінаси для виробництва біогазу. Для цього може слугувати багата вуглецем лігноцелюозна сировина – багасса цукрового сорго.

Таблиця 3.4

Елементний склад барди бурякової меляси (вінаси)

Елементи	Зразок 1 вінаси, ppm (мг/кг)	Зразок 2 вінаси, ppm (мг/кг)	Середнє значення ppm (мг/кг)
Макроелементи:			
C Карбон	43,84	48,06	45,95±2,11
N Нітроген	8,91	8,11	8,51±0,40
Ca (346,847nm) Кальцій	4,68	4,66	4,67±0,01
S Сульфур	3,60	3,36	3,48±0,12
Mg (279,553nm) Магній	0,43639	0,43528	0,435835±0,0005

Продовження таблиці 3.4

P (213,618nm) Фосфор	0,30951	0,33234	0,320925±0,02
Fe (238,204nm) Залізо	0,21402	0,21556	0,21479±0,0008
Мікроелементи:			
As (188,980nm) Миш'як	0,02490	0,02163	0,023265±0,002
Be (313,042nm) Берилій	0,0	0,0	0,0
Cd (214,439nm) Кадмій	0,00064	0,00007	0,000355±0,00009
Co (238,892nm) Кобальт	0,0	0,0	0,0
Cr (267,716nm) Хром	0,00312	0,00316	0,00314±0,00001
Cu (327,395nm) Мідь	0,02077	0,02061	0,02069±0,00008
Li (670,783nm) Літій	0,00166	0,00138	0,00152±0,00014
Mn (257,610nm) Марганець	0,05494	0,05505	0,054995±0,001
Mo (202,032nm) Молібден	0,00731	0,00685	0,00708±0,0003
Ni (231,604nm) Нікель	0,0065	0,0066	0,00655±0,0001
Pb (220,353nm) Свинець	0,0	0,0	0,0
Sb (206,834nm) Сурьма	0,03638	0,0	0,01606±0,002
Se (196,026nm) Селен	0,02586	0,0	0,00613±0,009
Sn (189,925nm) Олово	0,03818	0,01237	0,025275±0,01
Sr (407,771nm) Стронцій	0,02907	0,02897	0,02902±0,0001
Ti (336,122nm) Титан	0,0006	0,00093	0,000765±0,0002
Tl (190,794nm) Талій	0,00068	0,00501	0,002845±0,002
V (292,401nm) Ванадій	0,02441	0,02211	0,02326±0,001
Zn (213,857nm) Цинк	0,03246	0,03133	0,031895±0,001

У вінасі виявився дефіцит таких макроелементів, як кальцій та магній. Це вказує на сумнівний потенціал отримання високого виходу метану при використанні вінаси, як моносубстрату для анаеробної ферментації [108].

Позитивним є те, що бурякова вінаса не містила такого важкого металу як свинець, а інші важкі метали були у невеликій кількості.

Склад зразків вінаси відрізнявся у незначній мірі.

3.5. Визначення мікро- та макроелементів у багасі цукрового сорго

Важливість елементів для метанової ферментації важко переоцінити. До металів, що підвищують виробництво метану, та які було виявлено у метаногенних мікроорганізмів, включають залізо, кобальт, молібден, селен, кальцій, магній, цинк, мідь, марганець, вольфрам і бор, а також вітамін B₁₂. Крім

участі елементів у процесах метаногенезу дуже важливими є питання забруднення цими елементами навколишнього середовища. Особливо це стосується важких металів [111, 127].

Результати визначення елементного складу багаси зведено у таблицю 3.5.

Таблиця 3.5

Елементний склад багаси цукрового сорго*

Елемент	Кількість, мг/кг
Вуглець	4502,5 ± 19,3
Нітроген	72,2±1,5
Кальцій	2220,7±444,2
Магній	809,2±161,8
Сірка	730,0±145,8
Бор	6,6±1,4
Мідь	15,0±3,0
Залізо	64,3±12,9
Марганець	14,9±3,0
Цинк	41,5±8,3
Молибден	<0,02
Натрій	570,1±114,1
Алюміній	18,2±3,6
Нікель	0,6±0,1
Кадмій	<0,02
Свинець	<0,02
Кобальт	<0,02

*всі показники представлено в перерахунку на суху речовину

У багасі сорго порівняно високий вміст кальцію 2220,7±444,2 мг/кг (табл. 3.5), що вказує на потенціал отримання високого виходу метану. Теж саме стосується і магнію 809,2±161,8 мг/кг. Для порівняння інші джерела [97, 102, 118, 119] показують результати, в яких вміст магнію на 26 % нижче, зокрема, концентрація магнію складала близько 600 мг/кг, натрію – 60 мг/кг, заліза – 30 мг/кг. Концентрація заліза в нашому зразку багаси є більшою в два рази.

Важливим показником також є те, що вміст кадмію та свинцю є дуже малим. Це вказує на те, що ґрунт, на якому зросло цукрове сорго, не забруднений

важкими металами, і що дигестат після ферментації цілком безпечно використовувати як добриво.

Марганець міститься в невеликій кількості і сприятиме анаеробній ферментації [128]. На метаногенну активність мікроорганізмів безпосередньо впливає фермент метил-коензим М редуктаза, в складі простатичної групи якої міститься кофактор F₄₃₀ [129]. В свою чергу до складу даного кофактора входить нікель, а отже концентрація даного елемента може впливати на утворення метану під час анаеробної ферментації [129]. Дослідження показали, що при концентрації нікеля 0,6 мг/кг сирової речовини та кобальту 0,05 мг/кг сирової речовини позитивно впливають на стабільність ферментації [130]. Отже, якщо вважати, що концентрація нікеля в нормі, то можна додавати у ферментер суміш мікроелементів, до якої входить кобальт, залізо.

Слід зазначити, що хімічний, зокрема мікроелементний, склад багаси при проведенні досліджень може відрізнитись в залежності від регіону вирощування, термінів збору врожаю, виду та сорту використаних рослин [131, 132]. Позитивною біологічною властивістю сорго є здатність формувати стабільно високі врожаї за високих температур і мінімальних запасів вологи в ґрунті.

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

- 1. Кулічкова Г. І.,** Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. *Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]*. 2022. № 5 (99). DOI: [10.31548/dopovidi2022.05.001](https://doi.org/10.31548/dopovidi2022.05.001)
Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.
- 2. Кулічкова Г.І.,** Сивак В.О., Лукашевич К.М., Іванова Т.С., Циганков С.П. Значення мікро- та макроелементів для метанової ферментації. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті:*

матеріали XXIII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 19-20 трав. 2022
р. К., 2022. С. 280-281. тези доповіді, виступ, стендова доповідь.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ТА РОЗМІРУ ЧАСТОК РОСЛИННИХ СУБСТРАТІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ МЕТАНОВОЇ ФЕРМЕНТАЦІЇ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

4.1. Співвідношення субстратів як чинник метанової ферментації

В лабораторних умовах проведено 5 серій дослідів, де вивчали співвідношення субстратів метанової ферментації. Досліди проводились у трикратній повторюваності. Досліджувалося метанове ферментування у лабораторній установці (рис. 4.1.) в мезофільних умовах (37 °С) при періодичному завантажуванні.



Рис. 4.1. Лабораторна установка для метанового ферментування багаси цукрового сорго з дигестатом I&U Group: 1 – колба з субстратом (біореактор метаноутворення); 2 – приймальна мірна ємність для біогазу (колба Дрекслея) з витісненням води; 3 – мірний стакан для витісненої води

У першій серії дослідів в ферментатор загальним об'ємом 250 см³ завантажували субстрат, що складався із нативної вінаси 60 см³ та коров'ячого гною 3 см³ (5 %) в якості інокуляту. Загальний об'єм субстрату становив 63 см³. Процес проходив при кімнатній температурі 37±1 °С. Об'єм біогазу визначався витісненням води у мірний циліндр.

У другій серії дослідів співвідношення субстрату та інокуляту було те саме, що й у першій, проте загальний об'єм субстрату становив 30 мл, а ферментування відбувалось у термостаті (37 °С). Дослід проходив протягом 60 діб. У цих дослідах у приймальній ємності для біогазу вода була замінена сольовим розчином для попередження абсорбції частини газу водою. Як і в попередній серії, кількість утвореного біогазу визначали за витісненням розчину.

У третій серії дослідів – 3 біореактора метаноутворення з різними субстратами для порівняння: в 1-му реакторі вінаса з 10 % коров'ячого гною, у 2-му реакторі – вінаса з 10 % коров'ячого гною та ще 2,5 % мелених стебел цукрового сорго, у 3-му реакторі – вінаса з 10 % коров'ячого гною та ще 2,5% різаних стебел цукрового сорго, подрібнених до довжини 1,5 см. Загальний об'єм субстрату становив 220 г. У всіх зразках додано коров'ячий гній в якості інокуляту. Замість мішалки використано качалку зі швидкістю 86 об/хв. Температура підтримувалась в межах 37±3 °С за допомогою обігрівача. Дослідження проводилися протягом 60 діб.

Четверта серія дослідів була виконана на ферментаторі Methan Tube, який дозволяє оперативно визначати вихід біогазу із різних субстратів. Експерименти виконували із чотирма видами субстрату:

1. Вода з коров'ячим гноєм;
2. Вінаса з коров'ячим гноєм;
3. Вінаса та мелена багасса цукрового сорго з коров'ячим гноєм;
4. Багасса цукрового сорго з водою.

Спосіб завантаження субстрату в реактор – періодичний / одноразове завантаження субстрату до закінчення циклу дослідження.

Фіксація виходу газу – автоматична за тиском у реакторі.

П'ята серія дослідів виконувалась на установці для біогазової ферментації НУБІП з реактором об'ємом 100 дм³. Субстрат:

1. Нативна вінаса 30 дм³ + 5 % багаси за сухою речовиною.
2. Концентрована вінаса 30 дм³ + 5 % багаси за сухою речовиною.

Для обох субстратів інокулятом був дигестат із біогазового комплексу I&U Group, який додавали при завантаженні реактора субстратами у кількості 2 дм³.

В результаті проведення першої серії дослідів було визначено, що найактивніший вихід біогазу відбувався на 34 добу (рис. 4.2).

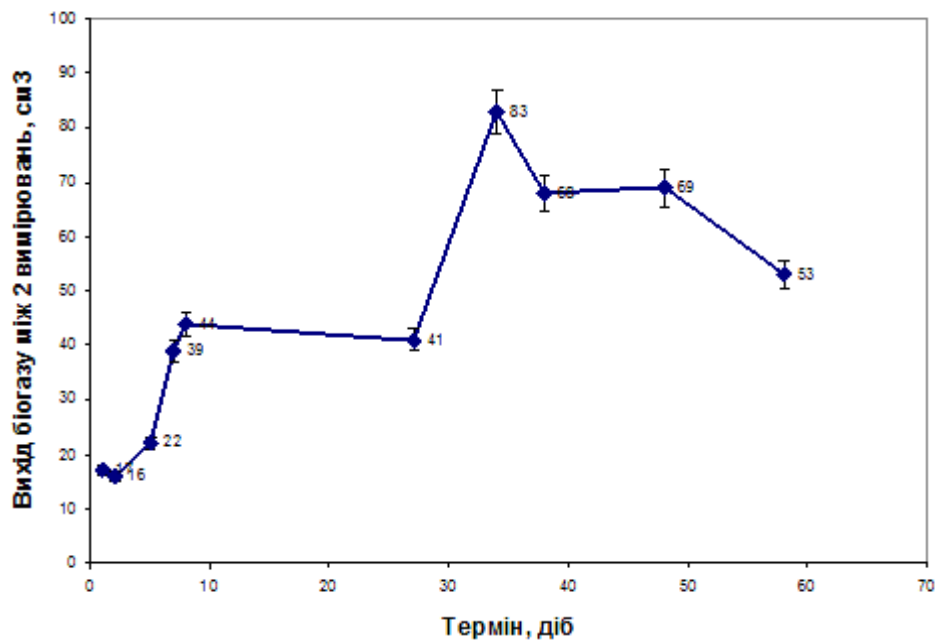


Рис. 4.2. Вихід біогазу з нативної вінаси 60 см³ з коров'ячим гноєм (5 %) в якості інокуляту

При виконанні першої серії дослідів сумарний вихід біогазу становив 452 см³ (рис. 4.3).

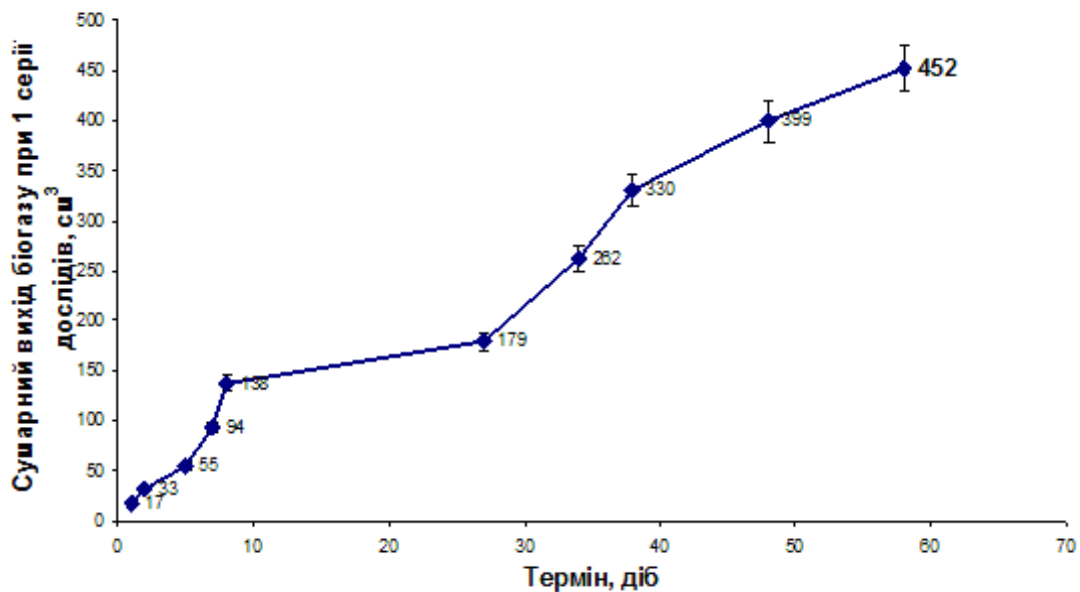


Рис. 4.3. Сумарний вихід біогазу з нативної вінаси 60 см^3 з коров'ячим гноєм 3 см^3 (5 %) в якості інокуляту

Кількість біогазу при виконанні другої серії дослідів представлено на рисунку 4.4. Отримано майже вдвічі більший об'єм біогазу порівняно з першою серією дослідів, а враховуючи, що загальний об'єм субстрату був вдвічі меншим, ніж в першій серії, вихід газу виявився більшим майже в 4 рази. Це пов'язано з тим, що у другій серії дослідів в приймальній колбі була використана не вода, а 5 % розчин хлориду натрію, який попереджував втрати біогазу.

Максимальний вихід біогазу $290 \pm 0,1 \text{ см}^3$ спостерігали на 26 добу як показано на рисунку 4.4.

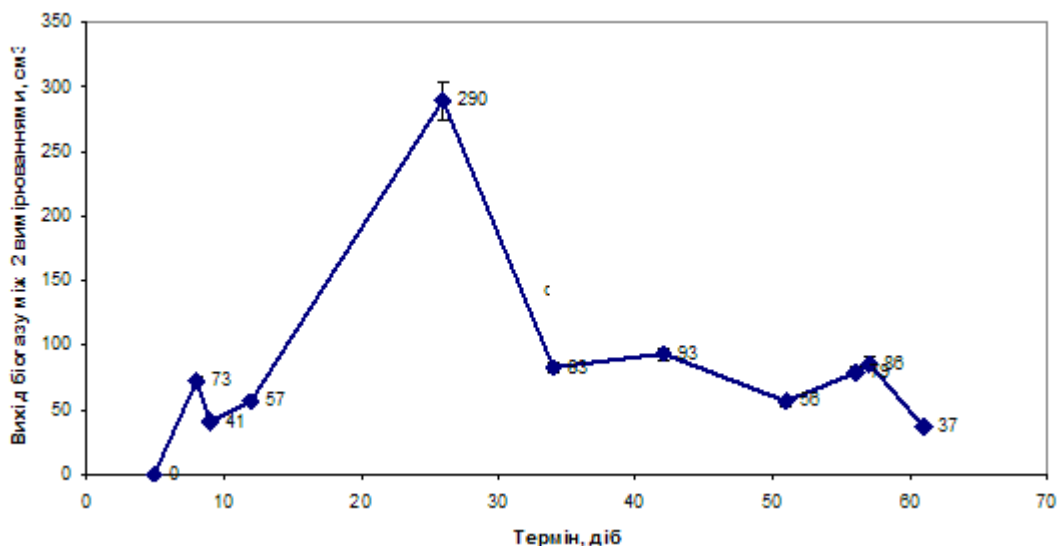


Рис. 4.4. Вихід біогазу при зменшенні загального об'єму субстрату

При виконанні другої серії дослідів сумарний вихід біогазу становив 895 см^3 (рис. 4.5)

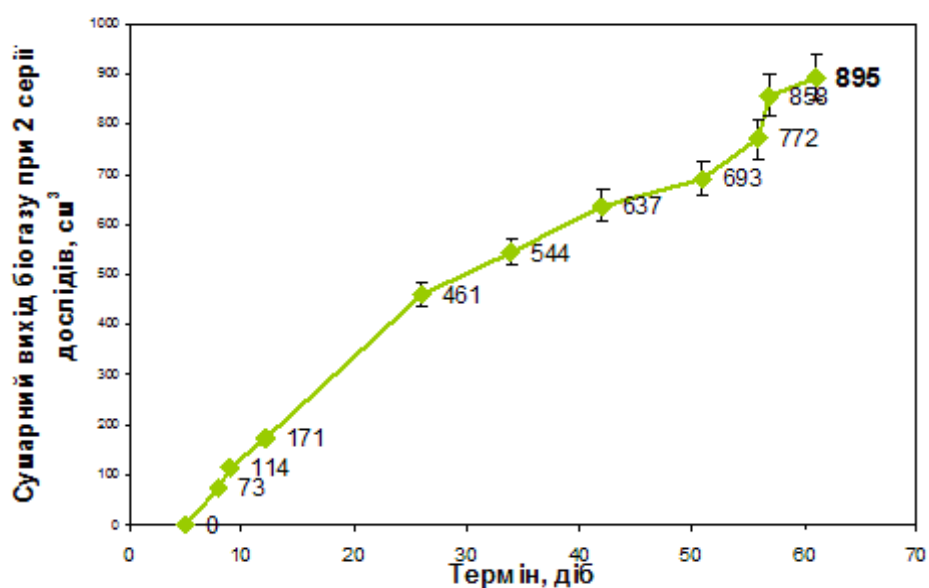


Рис. 4.5. Сумарний вихід біогазу при зменшенні загального об'єму субстрату

За результатами двох серій дослідів були внесені зміни у конструкцію реакторів і спосіб контролю виходу біогазу. Для фіксації метаноутворення

витісненням рідини у подальшому використовували або 5 % розчин хлориду натрію (при малих виходах), або газовий лічильник.

У третій серії дослідів використовувались три біореактори з різними субстратами (рис. 4.6).

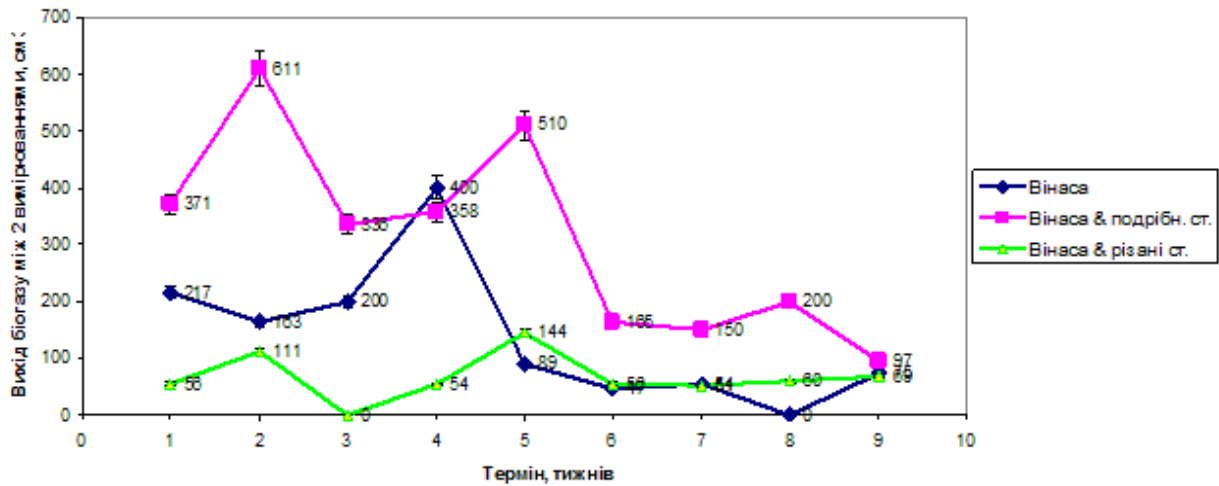


Рис. 4.6. Вихід біогазу у третій серії дослідів

Були отримані такі результати: у реакторі лише з вінасою та гноєм отримано 1245 см³ біогазу; у реакторі з додаванням рублених стебел сорго - отримано 601 см³ біогазу і у реакторі з додаванням меленого сорго відповідно отримано 2930 см³ біогазу (рис. 4.7).

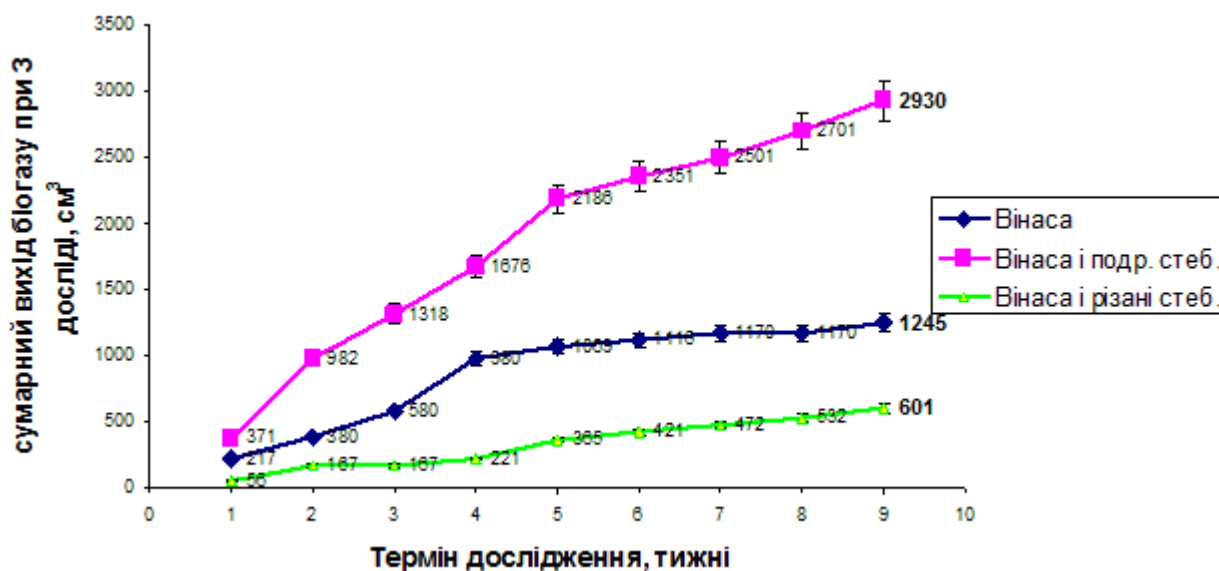


Рис. 4.7. Сумарний вихід біогазу у третій серії дослідів

Можна було спостерігати, що ферментація у реакторі 2 з вінасою та 10 коров'ячого гною + 5 % мелених стебел цукрового сорго йшла набагато швидше та повніше, в порівнянні з іншими зразками.

Зведені дані з метанової ферментації перших трьох серій дослідів наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Зведені дані з метанової ферментації перших трьох серій дослідів

Параметри	Перша серія дослідів	Друга серія дослідів	Третя серія дослідів		
			200 см ³ вінаси + 20 см ³ коров'ячого гною	190 см ³ вінаси + 10 г мелених стебел сорго + 20 см ³ коров'ячого гною	190 г вінаси + 10 г рублених стебел сорго + 20 см ³ коров'ячого гною
Склад внесеного субстрату	60 см ³ вінаси + 3 см ³ коров'ячого гною	30 см ³ вінаси + 1,5 см ³ коров'ячого гною	200 см ³ вінаси + 20 см ³ коров'ячого гною	190 см ³ вінаси + 10 г мелених стебел сорго + 20 см ³ коров'ячого гною	190 г вінаси + 10 г рублених стебел сорго + 20 см ³ коров'ячого гною
Спосіб подачі субстрату	Одноразово	Одноразово	Одноразово		
Спосіб перемішування субстрату	Магнітна мішалка	Магнітна мішалка	Качалка		

Продовження таблиці 4.1

Спосіб нагрівання	Нагрівання на магнітній мішалці	Термостатована шафа	Масляний обігрівач з термостатом
Температура культивування	37±1 °С	37±1 °С	37±3 °С
Режим культивування	Мезофільний	Мезофільний	Мезофільний
Газгольдер	Мокрого типу, об'єм 5 дм ³ , заповнений водою	Мокрого типу, об'єм 2 дм ³ , заповнений 5 % розчином NaCl	Мокрого типу, об'єм 5 дм ³ , заповнений 5 % розчином NaCl
Спосіб визначення об'єму біогазу	За методом витіснення об'єму рідини (вода)	За методом витіснення об'єму рідини (сольовий розчин)	За методом витіснення об'єму рідини (сольовий розчин)
Період ферментування	60 діб	60 діб	60 діб
Загальний об'єм утвореного біогазу	460 см ³ *	895 см ³	вінаса 1245 см ³ вінаса + мелені стебла 2930 см ³ вінаса + різані стебла 601 см ³
Коефіцієнт біоконверсії субстрату, мл/г	7,17	28,41	5,66 13,32 2,73

*Втрати біогазу за рахунок поглинання водою

Зведені дані у таблиці 4.1 дозволяють порівняти режими та етапи проведення трьох серій дослідів: температуру ферментування; об'єм субстрату, що підлягав зброджуванню; період ферментування; метод змішування; склад рідини, яка знаходилася у приймальній ємності для біогазу; метод обробки лігноцелюлозної сировини, тощо. Можемо зазначити, що перераховані параметри впливають на вихід біогазу.

На основі даних, отриманих в результаті перших трьох серій лабораторних дослідів, можна зробити висновок, що додавання лігноцелюлозної біомаси до

вінаси в якості субстрату для метанової ферментації підвищує вихід біогазу. Проте важливим є ступінь її подрібнення, оскільки у лабораторних дослідах при збродженні невеликого об'єму субстрату, великі шматки багаси утворюють кірку на поверхні, не зброджуються та заважають виходу біогазу. Отже, найкращий вихід біогазу спостерігався у субстраті з вінаси та мелених стебел багаси сорго.

Результати четвертої серії дослідів наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Зведені дані з метанової ферментації четвертої серії дослідів

Параметри	Субстрат 1	Субстрат 2	Субстрат 3	Субстрат 4
	вода 500 см ³ +коров'ячий гній 100 см ³	вінаса 500 см ³ +коров'ячий гній 100 см ³	вінаса 500 см ³ +коров'ячий гній 100 см ³ + мелена багасса 5 г	вода 500 см ³ + мелена багасса 5 г
Спосіб подачі субстрату	Одноразово	Одноразово	Одноразово	Одноразово
Спосіб перемішування субстрату	Магнітна мішалка	Магнітна мішалка	Магнітна мішалка	Магнітна мішалка
Спосіб нагрівання	Термостат	Термостат	Термостат	Термостат
Температура культивування	37±1 °С	37±1 °С	37±1 °С	37±1 °С
Режим культивування	Мезофільний	Мезофільний	Мезофільний	Мезофільний
Спосіб визначення об'єму біогазу	За тиском у реакторі	За тиском у реакторі	За тиском у реакторі	За тиском у реакторі
Період ферментування	60 діб	60 діб	60 діб	60 діб
Загальний об'єм утвореного біогазу	4255±19 см ³	3878± 12 см ³	4764± 18 см ³	-

Як і при попередніх дослідженнях найкращий результат показала вінаса з багасою сорго. Отже, можемо підтвердити попередній висновок, що спільне перероблення барди бурякової меляси з лігноцелюлозною сировиною пришвидшує процес ферментації та робить метаногенез більш повним.

За результатами чотирьох серій експериментів можна зробити висновок, що найкращий результат досягається при використанні субстрату, який складається із вінаси із додаванням меленої багаси сорго із розрахунку 5 % СР багаси до об'єму вінаси. Додавання більшої кількості багаси призводило до підвищення в'язкості субстрату, що ускладнювало його перемішування і реалізацію процесу ферментації.

П'ята серія експериментів дозволила підтвердити можливість використання сконцентрованої випарюванням до 40 % СР вінаси. Використовувався субстрат, який складався із вінаси (нативної або концентрованої) з додаванням 5 % за сухою речовиною меленої соргової багаси. Інокулят – гній ВРХ, 5 % від маси субстрата.

Зведені дані з метанової ферментації нативної та концентрованої вінаси зображені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

**Зведені дані з метанової ферментації
нативної та сконцентрованої вінаси**

Показники	Сировина	
	Вінаса нативна	Вінаса концентрат
СР, %	10,76± 0,5	40,08± 1,5
ОСР (у СР), %	72,23± 3,5	57,97± 2,5
Вихід біогазу, нм ³ на т сировини	38,85 ± 1,5	122,77± 5,0
Вихід біогазу, нм ³ на т ОСР	529,07± 9,5	522,33± 9,5
Концентрація СН ₄ , %	74,3± 3,5	72,3± 3,0
Оптимальний час процесу, діб	15-16	20-22
С, %	47,81± 1,5	64,36± 2,5
N, %	8,86± 0,5	10,76± 1,0

Продовження таблиці 4.3

C/N	5,4	6,0
S орг. (у орг. фракції), %	1,031± 0,02	0,966± 0,01
S неорг. (у золі), %	2,484± 0,2	1,898± 0,1
СІ неорг. (у золі), %	15,98± 1,5	14,73± 1,0

З графіку (рис. 4.8) видно, що максимальний вихід біогазу при використанні концентрованої вінаси відбувається на 20-ту добу. Склад метану у отриманому біогазі у межах 71,3 %. Хоч кількість біогазу і, власне, метану, незначно менше при ферментуванні концентрованої вінаси в порівнянні з нативною, проте сухих речовин у концентрованій вінасі у 4 рази більше, тому відносно вихід біогазу значно більше, ніж при анаеробній ферментації нативної вінаси.

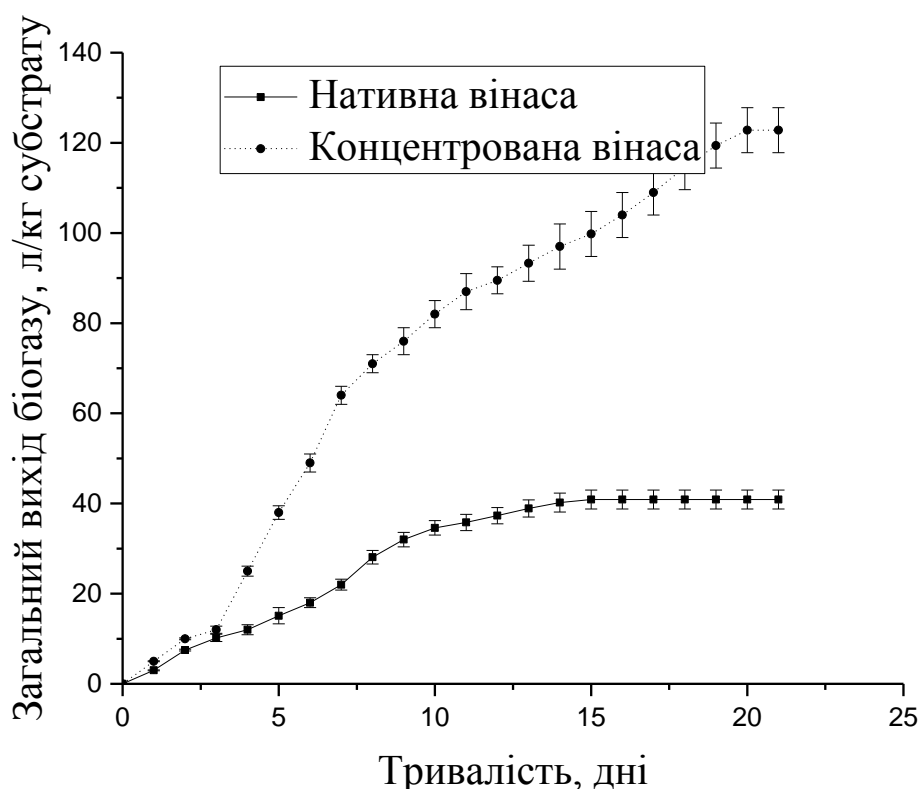


Рис. 4.8. Вихід біогазу при ферментуванні нативної та концентрованої вінаси, $\text{дм}^3/\text{кг}$ субстрату

Незважаючи на те, що при використанні концентрованої вінаси максимальний вихід біогазу відбувається дещо пізніше, процес проходить більш глибоко. Найголовніше, що це дозволяє в рази зменшити об'єм біореактора та витрати на його будівництво.

Зведені показники проходження процесу при періодичній метановій ферментації концентрованої до 40 % сухих речовин вінаси, порівняно з нативною, а також вихід протягом процесу саме метану, зображені на графіку (рис. 4.7). Як спостерігається з графіків максимальний вихід біогазу при використанні концентрованої вінаси забезпечується на 20-ту добу. Склад метану у отриманому біогазі у межах 71,3 %. Хоч кількість біогазу і, власне, метану, незначно менше при ферментуванні концентрованої вінаси в порівнянні з нативною, проте сухих речовин у концентрованій вінасі у 4 рази більше, тому відносно вихід біогазу значно більше, ніж при анаеробній ферментації нативної вінаси.

Вихід біогазу при ферментації концентрованої вінаси в три рази перевищує вихід при збродженні нативної, сирої, вінаси ($122,80 \pm 5,0$ дм³ на 1 дм³ концентрованої вінаси та $38,85 \pm 1,5$ дм³ на 1 дм³ нативної вінаси). Біогаз з концентрованої вінаси містив 71,3 % метану в середньому що істотно не відрізнялося від вмісту метану в біогазі з сирої вінаси (73,2 %). За результатами дослідів можна прийти до висновку, що концентрація вінаси може значно зменшити, як обсяг відходів так і витрати на будівництво біогазової установки.

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

1. **Kulichkova G.I.**, Lukashevich K.M., Ivanova T.S., Tsygankov S.P. Biogas production in laboratory conditions. All-Ukrainian Conference on Molecular and Cell Biology with international participation [Internet], Kyiv, 2022 June 15–17. K., 2022. P. 91.. theses, speech, poster report.
2. Volodko O. I., Ivanova T. S., **Kulichkova G. I.**, Lukashevych K. M., Blume Ya. B., Tsygankov S. P. Fermentation of sweet sorghum syrup under

- reduced pressure for bioethanol production. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 235–245. DOI: 10.2174/1874331502014010235 Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, аналіз отриманих даних, обговорення отриманих результатів.
3. **Кулічкова Г. І.**, Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]. 2022. № 5 (99). DOI: [10.31548/dopovidi2022.05.001](https://doi.org/10.31548/dopovidi2022.05.001) Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.
 4. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: [10.21303/2504-5695.2022.002692](https://doi.org/10.21303/2504-5695.2022.002692)
 5. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П., Лукашевич К. М. Рішення для утилізації барди меляси (вінаси). Проблеми та досягнення сучасної біотехнології: матеріали II Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 20 трав. 2022 р. Х., 2022. С. 148-150. тези доповіді.
 6. **Ivanova T.S.**, Kulichkova G.I., Savytska N.A., Volodko O.I., Lukashevych K.M., Syvak V.O., Tsygankov S.P. Sugar beet vinasse into biogas solution. «Progress in Biogas V» International conference, Stuttgart, 2021 September 22-24. St., 2021. P. 165-166. theses, poster report.

4.2. Визначення оптимального розміру часток соргової багаси при використанні як ко-субстрату

Шоста серія дослідів виконувалась на дослідно-промисловій установці біоетанольного заводу ТОВ «Еко-Енергія» у анаеробному реакторі об'ємом 2 м³. Такий реактор дозволив отримати дані для визначення оптимального розміру часток носія метаногенної асоціації і параметрів ферментації, найбільш наближених до промислового процесу.

Для виконання шостої серії експериментів у дослідно-промислових умовах за нашими пропозиціями на ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» виготовлена дослідно-промислова експериментальна установка.

Отримано акт виготовлення і монтажу експериментальної установки для відпрацювання технології біогазової ферментації на підприємстві ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» (Додаток Г).

Біогазова установка складається з метантенка об'ємом 2 м³, в якому відбувається метанове бродіння, резервуара для біошламу і газгольдера, призначеного для зберігання біогазу. Біомаса в рідкому та напіврідкому стані завантажується в метантенк, де в анаеробних умовах при підігріванні та перемішуванні відбувається метанове зброджування, в результаті чого утворюється зброджена біомаса (біошлам), що направляється в резервуар для біошламу, а біогаз направляється в ємність для накопичення – газгольдер.

Реактор працював у безперервному режимі протягом 24-28 діб при кожному із експериментів. Завантаження субстратом і відбір дигестату відбувалось раз на добу. Перемішування вмісту реактора здійснювалось гвинтовим насосом безперервно.

Результати експериментального визначення оптимальної довжини часток багаси, які виконували функцію носія іммобілізованих метаногенів та ко-субстрату для вінаси наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

**Визначення оптимальної довжини часток
носія іммобілізованих метаногенів**

Термін ферментації, діб	Довжина часток багаси, см	Вихід біогазу м ³ /кг СР	Навантаження кг СР/м ³ -доба	Інокулят	Субстрат
26	1-2	0,42± 0,12	2,4	гній ВРХ	Вінаса + багасса
26	2-5	0,75± 0,28	2,4	гній ВРХ	Вінаса + багасса
26	5-10	0,36±0,07	2,4	Гній ВРХ	Вінаса + багасса
Вінаса нативна 1,5 м ³ + 8 кг багаси, вологість 18 %					
гній ВРХ - 5 кг					

Результати експериментів, які представлені у таблиці 4.4, інтерпретуються наступним чином.

Анаеробна деградація органічних речовин при метаногенезі здійснюється як багатоступінчастий процес, в якому необхідна участь щонайменше трьох груп мікроорганізмів: гідролітиків, ацидогенів та метаногенів. В анаеробній асоціації між мікроорганізмами існують тісні та складні взаємозв'язки, що мають аналогії в багатоклітинних організмах, оскільки через субстратну специфічність метаногенів, їх розвиток неможливий без трофічного зв'язку з бактеріями попередніх стадій. У свою чергу, метаногени, використовуючи речовини, що продукуються первинними анаеробами, визначають швидкість реакцій, що здійснюються цими бактеріями.

Схематично ферментація з метою отримання біогазу складається з таких етапів:

1. Гідроліз природних полімерів і складних речовин та утворення летких жирних кислот.

2. Перетворення ЛЖК у біогаз.

На цих етапах біологічними агентами виступають дві групи мікроорганізмів – гідролітичні, і, власне, метан (біогаз) утворюючі. Вони зв'язані харчовим ланцюгом: продукти перших (ЛЖК) є живленням для других.

Існує дві обставини, які критично впливають на перебіг ферментації:

1. Швидкість гідролізу в рази вища швидкості метаногенезу, відповідно і швидкість росту активної біомаси.

2. Метаногени легко вимиваються із реактора із-за того, що пухирці газу на поверхні клітин виносять їх на поверхню рідини і у виток з реактора.

За наявності у реакторі лігноцелюлозних часток на їх поверхні іммобілізуються анаеробні мікроорганізми, тому що для них лігноцелюлоза є поживним субстратом. Швидкість мікробіологічного розкладання часток целюлози залежить від їх питомої поверхні, а остання від геометричного розміру частки. Швидкість процесу підвищується при використанні більш подрібненої багаси. З іншого боку подрібнення призводить до вимивання дрібних часток – носіїв метаноутворюючих мікроорганізмів і їх концентрація у реакторі знижується, що призводить до уповільнення процесу метаногенезу. Очевидно, що існує оптимальний діапазон розмірів лігноцелюлозного ко-субстрату 2-5 см, при якому процес метаногенезу відбувається найбільш інтенсивно.

Таким чином, за результатами проведених досліджень визначено, що оптимальна довжина часток багаси цукрового сорго для забезпечення затримки метаногенів може складати 2-5 см.

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

1. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: 10.21303/2504-5695.2022.002692

2. **Kulichkova G.I.,** Lukashevich K.M., Ivanova T.S., Tsygankov S.P. Biogas production in laboratory conditions. *All-Ukrainian Conference on Molecular and*

Cell Biology with international participation [Internet], Kyiv, 2022 June 15–17.
К., 2022. Р. 91.

3. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П., Лукашевич К. М. Рішення для утилізації барди меляси (вінаси). *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології: матеріали II Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 20 трав. 2022 р. X., 2022. С. 148-150.*

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕТКИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСИ МЕТАНОВОЇ ФЕРМЕНТАЦІЇ

Ключову роль в анаеробній деградації органічних речовин до метану відіграють метаногени *Methanosarcina*, *Methanosaeta* (*Methanothrix*), *Methanomicrobium* та інші. При недостатній кількості метаногенів у субстраті для виробництва біогазу, анаеробне розкладання не переходить на наступну стадію, власне, метаногенез, а закінчується на стадії кислотогенного бродіння. Надмірні концентрації ЛЖК, що утворюються, пригнічують метаногени аж до повної зупинки процесу – може статися «консервація» вмісту реактора, що призводить до накопичення летких жирних кислот, переважно масляної, а також пропіонової та оцтової, закисання суміші, зниження рН та зупинки процесу.

Головною метою при виробництві біогазу є утримання в реакторі якнайбільше метаногенів. Для цього, крім вжиття заходів із затримки біомаси, необхідно не допускати утворення надмірної концентрації ЛЖК на етапі гідролізу – «консервації» вмісту реактора.

Як демонструють дані хроматографічного аналізу вінаси (табл. 5.1) концентрації ЛЖК вже близькі до критичних.

Таблиця 5.1

Склад летких жирних кислот вінаси

ЛЖК, назви	Кількість, г/ дм ³
Оцтова	4,9 ± 1,00
Пропіонова	0,03 ± 0,01
Ізомасляна	0,00
Масляна	0,01 ± 0,01
Ізовалеріанова	0,04 ± 0,01
Валеріанова	0,00
Загальні ЛЖК	5,3 ± 1,10

Визначення ЛЖК виконували в лабораторії Державного підприємства «Гайсинський спиртовий завод», м. Гайсин, Вінницька обл. У лабораторних умовах на базі НУБіП у реакторі об'ємом 100 дм³ були виконані дослід з метанової ферментації як однокомпонентного субстрату вінаси, так і з додаванням лігноцелюлозного ко-субстрату соргових стебел.

В таблиці 5.2 представлені результати контролю за ЛЖК безперервного процесу ферментації. В якості субстрату брали чисту вінасу. Інокулятом слугував гній ВРХ 10 % маси до об'єму вінаси.

З наростанням навантаження на реактор до 3,5 кг сухої речовини субстрату на один кубічний метр реактора за добу відбувалось швидке наростання ЛЖК до критичних величин. На 12 добу, навіть без збільшення навантаження, відбувалось закисання, «консервація», повна зупинка процесу ферментації та подальшого метаногенезу.

Таблиця 5.2

**Контроль за ЛЖК чистої вінаси упродовж
безперервного процесу ферментації**

ЛЖК	Одиниці	Термін культивування, діб				
		Навантаження, г/дм ³ -доба				
		2 – 4 2,0	4 – 6 2,5	6 – 8 3,0	8 – 10 3,5	10 – 12 3,5
Оцтова	г/дм ³	2,71±0,23	4,32± 0,23	3,82 ± 0,23	3,66± 0,75	4,63± 0,81
Пропіонова	г/дм ³	0,85± 0,22	1,68± 0,29	2,30 ± 0,28	2,79 ± 0,46	2,91± 0,65
Ізомасляна	г/дм ³	0,01±0,01	0,12± 0,06	0,11 ± 0,21	0,20 ± 0,15	0,22± 0,16
Масляна	г/дм ³	0,03±0,01	0,23± 0,16	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,11	0,12± 0,14
Ізовалеріанова	г/дм ³	0,01±0,02	-	0,07 ± 0,01	0,17 ± 0,13	0,12± 0,03
Валеріанова	г/дм ³	-	0,02± 0,01	0,02 ± 0,01	-	-
Загальні ЛЖК	г/дм ³	3,92± 0,70	5,7 ± 2,22	5,98 ± 1,35	6,7 ± 3,22	<u>8,76± 2,23</u> <u>Консерва-</u> <u>ція!</u>

Для порівняння були виконані дослідження з іншим субстратом – вінасою з додаванням 5 % за сухою речовиною соргової біомаси відносно маси барди. Інокулят – гній ВРХ 10 % маси до об'єму вінаси.

Результати наведені у таблиці 5.3. При порівнянні видно, що при ферментації вінаси із ко-субстратом, реактор досягає критичного стану при більшому рівні завантаження (4,5 кг сухої речовини субстрату на м³ реактора на добу).

Отримані результати дають підстави для розробки пропозицій для проектування промислових реакторів меншого об'єму (економія капітальних вкладень). Результати також важливі для організації контролю і управління процесом ферментації за динамікою наростання/зниження як загального вмісту ЛЖК. Крім того, за концентрацією ЛЖК можна регулювати кількість лігноцелюлозного ко-субстрату та розмір його часток, беручи до уваги результати досліджень, викладених у розділі 4.

Таблиця 5.3

Контроль за ЛЖК вінаси з сорговою біомасою (10 %) упродовж безперервного процесу ферментації

ЛЖК	Одиниці	Термін культивування, діб				
		Навантаження, г/дм ³ -доба				
		2 – 4 2,0	4 – 6 2,5	6 – 8 3,5	8 – 10 4,0	10 – 12 4,5
Оцтова	г/дм ³	2,12±0,34	2,96± 0,13	3,71 ± 0,22	3,15 ± 0,64	4,22 ± 0,27
Пропіонова	г/дм ³	0,65± 0,14	0,94± 0,35	2,16 ± 0,17	2,01 ± 0,36	2,12 ±0,33
Загальні ЛЖК	г/дм ³	3,6± 0,11	3,18± 0,64	4,78 ± 0,33	5,56 ± 0,65	<u>7,76± 0,89</u> <u>Консервація!</u>
Відношення ацетат/пропіонат		3,28	3,14	1,71	1,56	

У біогазовому реакторі після анаеробної ферментації субстрату, після отримання основного продукту метаногенезу – біогазу (суміші метану, вуглекислого газу та інших летких речовин) у незначних кількостях залишається дигестат. Його можна використовувати з метою збагачення ґрунту, як органічне добриво [78, 96, 133, 134]. Піддавати анаеробній ферментації можна побічні продукти тваринництва та рослинництва, харчової промисловості, спиртових виробництв, енергетичні культури. Завдяки технології метанової ферментації можна перетворити практично будь-які органічні продукти у потенційне джерело енергії (біогаз, біометан) та придатне до внесення в ґрунт органічне добриво (рис. 5.1), забезпечуючи безвідходне виробництво та кругообіг поживних речовин. Дигестат має багато поживних речовин та не засмічує навколишнє середовище, оскільки звільнений від продуктів бродіння. Дигестат у біогазовому виробництві є цінним добривом з високим вмістом поживних речовин та гумусу.



Рис. 5.1. Кругообіг біомаси при виробництві біогазу [133]

Основні цінності дигестату [117, 133]:

- Містить органічний вуглець, зокрема в складі гумінових речовин (1-3 % по масі);
- Містить комплекс необхідних для рослин макро-та мікроелементів (N, P, K, Mg, S);
- Підвищує урожайність с/г культур у порівнянні з міндобривами;
- Висока частка доступного для рослин азоту (до 10-70 % у порівнянні з незбродженими матеріалами);
- Оптимальне для ґрунту співвідношення C/N = 20 / 30;
- Оптимальне для ґрунту значення показника рН 6,8-7,5;
- Містить активні популяції бактерій, що сприяють розкладанню органіки в ґрунті;
- Волога (сприяє проникненню в ґрунт поживних речовин, зокрема міндобрив);
- Сприяє зниженню щільності та підвищенню вологоутримуючої здатності ґрунтів;
- Потенціал скорочення викидів парникових газів (до 6 кг CO₂ на 1 кг заміщених азотних добрив).

В роботі досліджувався дигестат, що був отриманий в процесі дослідів з метанової ферментації, а також дигестат, отриманий на діючих біогазових заводах України.

В таблиці 5.4 представлено основні показники дигестату на виході з біогазового реактора на експериментальній установці ТОВ «Еко-Енергія» (Сумська обл.)

Таблиця 5.4

**Параметри дигестату, отриманого з біогазового реактора
експериментальної установки ТОВ «Еко-Енергія»**

Показник	Одиниці вимірювання	Дигестат
Суша речовина	г/кг	46,4±0,5
Органічні речовини	г/кг	24,8±0,1
Амонійний нітроген	г/ дм ³	2,76±0,04
Загальний нітроген	г/ дм ³	3,56±0,07
Протеїн	% від СР	20,2±0,1
Карбон	г/ дм ³	12,44±0,09
Оцтова кислота	г/ дм ³	3,03±0,02
Пропіонова кислота	г/ дм ³	1,64±0,01
Масляна кислота	г/ дм ³	0,08
Ізовалеріанова кислота	г/ дм ³	0,07
Валеріанова кислота	г/ дм ³	0,00
Ізомасляна кислота	г/ дм ³	0,07
Загальні ЛЖК	г/ дм ³	4,89±0,08
рН	-	7,97
ХСК	г О ₂ / дм ³	33,16±0,12
С/Н	-	3,5

Отриманий при лабораторному дослідженні метанової ферментації дигестат (табл. 5.5) має нейтральну або слабокислу реакцію.

Таблиця 5.5

**Параметри дигестату, отриманого в лабораторних умовах
ДУ «ІХБГ НАН України»**

Параметри	Установка		Установка 3		
	1	2			
Склад внесеного субстрату	60 г вінаси + 3 г коров'ячого гною	30 г вінаси +1,5 г коров'ячого гною	200 г вінаси + 20 г коров'ячого гною	190 г вінаси +10 г мелених стебел сорго +20 г коров'ячого гною	190 г вінаси +10 г рублених стебел сорго +20 г коров'ячого гною
Коефіцієнт біоконверсії субстрату, см ³ /г	7,17± 0,02	28,41±0,1	5,66	13,32	2,73
pH дигестату	7,57±0,1	4,95±0,04	7,36	4,73	7,00
Eh дигестату, mV	-55	181	-64	56	-38

У відфільтрованій фракції дигестату з біогазової установки Integro-SD с. Кожухівка Київської області, що спеціалізується на виготовленні біодобрив шляхом анаеробної термофільної ферментації субстрату, отримуючи біогаз (45 м³/добу) як побічний продукт для забезпечення виробництва теплом, було визначено вміст вологи, зольність та pH. Отримані результати наведені у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Хімічний склад дигестату Integro-SD

Вид дигестату	Сухі речовини, %	Зольність, % сухої речовини	pH
Integro-SD	3,010±0,001	0,043±0,003	8,740±0,030

Аналізували рідку та тверду фракції дигестату з біогазового комплексу по переробці органічних відходів потужністю 6 Мвт/год агрохолдингу I&U Group (сmt. Капітанівка Новомиргородського р-ну Кіровоградської обл.),

основним призначенням якого є переробка відходів (жому цукрового буряку) цукрового заводу «Новомиргородський цукор» агрохолдингу I&U Group. Ко-субстратом для бурякового жому цього підприємства слугує силосована кукурудза.

У двох видах дигестату було визначено вміст вологи, зольність та рН. Отримані результати наведені у табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Фізико-хімічні показники зразків дигестату з агрохолдингу I&U Group

Назва зразку	Вологість, %	Вміст сухих речовин, %	Зольність, %	Вміст сухих органічних речовин, %	рН
Рідкий дигестат	96,22±0,04	3,78±0,04	0,028±0,008	3,75	8,74±0,03
Твердий дигестат	80,63±0,92*	19,37±0,92	1,42±0,03*	17,95	8,52±0,03

* – $p < 0,05$ (порівняно з рідким дигестатом)

Вміст сухих речовин був на 20 % нижче у рідкій фракції дигестату Integro-SD. Цьому можуть слугувати дві основні причини. По-перше, дрібнодисперсний субстрат на Integro-SD у порівнянні з енергетичними рослинами біогазового заводу в смт. Капітанівка. По-друге (і, можливо, це основне): рідку фракцію дигестату Integro-SD додатково відфільтровують, щоб при використанні для крапельного зрошування рослин дигестат не засмічував отвори устаткування.

За вже відомим принципом ($ОСР (\%) = 100 \% - (\text{вологість} + \text{зольність})$) визначили ОСР для дигестатів. У випадку Integro-SD показник склав 2,97 %, тоді як рідкий дигестат агрохолдингу I&U Group – 3,75 %. Отже, і органічних речовин більше у другому дигестаті. Це не є дивним, адже дигестат фірми Integro-SD використовується саме як біодобриво, тому більш високий вміст неорганічних речовин для нього є ключовим. Що стосується значень рН, то в попередніх дослідженнях наводять коливання в межах 7,8-8,5 [78, 96, 133]. Отримані під час

дослідження результати вимірювання наближені до норми. Цей показник прямопропорційно залежить умов ферментації, використаних субстратів тощо.

Виявлено, що дигестат після виробництва біогазу, зберігає всі необхідні для рослин поживні речовини, має нейтральний рН, не має продуктів бродіння та може використовуватись в якості органічного добрива.

Отримані результати висвітлені в публікаціях:

1. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П. Запобігання надмірного накопичення ЛЖК у біогазових реакторах при переробленні вінаси. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті: матеріали XXIV Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 18–19 трав. 2023р. К., 2023. С. 390-391.* тези доповіді, виступ.
2. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: [10.21303/2504-5695.2022.002692](https://doi.org/10.21303/2504-5695.2022.002692)*
3. **Кулічкова Г.І.**, Іванова Т. С., Савицька Н. А., Циганков С. П. Дигестат - перспективне органічне добриво. *Продовольча та екологічна безпека в умовах війни та повоєнної відбудови: виклики для України та світу. Секція 2: Післявоєнне відновлення рослинних ресурсів та екологічна безпека країни: матеріали Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 25 трав. 2023 р. К., 2023. С. 294-296.* тези доповіді.

РОЗДІЛ 6

УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ІЗ ОРГАНІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ БІОКОНВЕРСІЇ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

Біометаногенез або метанове бродіння – відомий процес перетворення біомаси на енергію. Біогаз, що отримується з органічної сировини у процесі біометаногенезу в результаті розкладання складних органічних субстратів різної природи за участю змішаної з різних видів мікробної асоціації, є сумішшю з 50-70 % метану і 30-50 % вуглекислого газу, а також незначної кількості сірководню, азоту, водню та інших домішок. Проведено літературний пошук з теми метанової ферментації (метаногенезу), яка є ключовим процесом технології отримання біогазу та органічних добрив із відходів підприємств з виробництва біоетанолу. Вивчено досвід іноземних колег у сфері біогазових технологій та стан біогазової промисловості в Україні.

Згідно літературних джерел недостатньо уваги приділяється біогазовим технологіям, де в якості субстрату використовуються відходи підприємств. Зокрема, недостатньо даних щодо технології біогазової ферментації бурякової мелясної барди (вінаси).

Вінаса – залишок після відгонки спирту. На кожен 1 дм³ етанолу отримують 10-15 дм³ вінаси. Вінаса забруднює природу, її скидають на поля фільтрації, під які використовують родючі землі, або спалюють на полях, утворюючи, таким чином, додаткові викиди CO₂ в атмосферу. Отже, крім ґрунту забруднюється також повітряний басейн. Разом з тим, у мелясній барді залишається багато корисних сполук після того як крохмалісті компоненти перероблені на етанол.

Ця біомаса може бути ефективно використана для отримання біогазу. При використанні таких побічних продуктів агропромислового виробництва як солома і барда можна отримати додатково до основного продукту (спирт з енергетичним потенціалом 22,56 МВт·год/га·рік) майже вдвічі більше енергії –

45,06 МВт·год/га·рік. Теоретичні дані можуть бути використані для оцінки потенціалу біогазу із анаеробно ферментованої вінаси як 14, 6 м³ на 1 м³ вінаси [9, 11, 17]. Біогаз (метан та інші гази) при анаеробному ферментуванні вінаси продукується в кількості достатній, щоб генерувати 3,6-10,6 МВт електроенергії (беручи на себе 90 % продуктивності тепла) [136, 137].

В дисертаційній роботі вперше використано бурякову вінасу, як об'єкт для анаеробної ферментації, досягнені позитивні результати за умови використання лігноцелюлозної біомаси як носія метаногенних мікроорганізмів при ферментації вінаси.

Також підприємства, що виробляють біоетанол, зацікавлені у переході на таку сировину, як цукрове сорго (*Sorghum saccharatum*). Його стебла містять 12-20 % цукрів, воно невибагливе у вирощуванні, може вирощуватись на виснажених, маргінальних землях, його сік може використовуватись для виробництва біоетанолу. Проте при переробці на біоетанол за сезон отримується близько 10-28 т/га багаси цукрового сорго. В дисертаційному дослідженні було доведено, що багасу цукрового сорго можна використовувати для виробництва біогазу.

Питання, яке постає перед підприємствами, використання / утилізація відходів виробництва без шкоди для довкілля. Використання розробленої технології комплексного перероблення рослинної енергетичної сировини (бурякової меляси, біомаси цукрового сорго) у енергоносії (паливний етанол, біогаз) та органічні добрива дає змогу підприємствам перейти на енергетичне самозабезпечення [138].

Протягом роботи над проблемою перероблення відходів біоетанольного виробництва (бурякової вінаси, біомаси цукрового сорго) у біогаз та органічні добрива було проведено дослідження як складу потенційних субстратів, так і умов анаеробного збродження цієї сировини.

Результати проведених експериментів свідчать, що важливим параметром при ферментуванні є співвідношення Карбону до Нітрогену. Оскільки бурякова вінаса має значний вміст загального Нітрогену (8,51 % CP),

який може викликати інгібування метаноутворюючих бактерій, для створення оптимального співвідношення Карбону до Нітрогену (20-30) в сировині для виробництва біогазу необхідно додавати у якості ко-субстрату лігноцелюлозну сировину з підвищеним вмістом Карбону таку як багасса цукрового сорго.

Наявність води є необхідною умовою для ферментування субстратів. Проте, якщо вміст сухих речовин субстрату є дуже низьким, то процес отримання біогазу може виявитися економічно недоцільним. Як з'ясовано в результаті досліджень, багасса сорго в порівнянні з вінасою є відносно сухим субстратом, вологість зразку становила 6,81 % проти 86,35 %. Цей фактор може вплинути на біомасу мікроорганізмів у метантенку, захищаючи від вимивання і збільшуючи співвідношення утримання біомаси до утримання мікроорганізмів, що важливо для економічної складової процесу.

Встановлено, що багасса сорго має приблизно в 3 рази нижчий вміст Нітрогену, ніж барда меляси, і вищий вміст органічних речовин (90,52 % та 11,6 %, відповідно). Тому спільне використання цих субстратів призводить до більш збалансованого співвідношення як Карбону до Нітрогену, так і органічних речовин при анаеробному ферментуванні вінаси.

Отримані результати підтверджують літературні дані [107-111, 127] про те, що регулювати продуктивність анаеробної ферментації можна за допомогою контролю макро- та мікроелементів. Вони є стимуляторами, а також більш економічно та екологічно безпечними каталізаторами порівняно з хімічними реагентами, які часто вимагають значних витрат енергії.

У буряковій вінасі кількість таких макроелементів як кальцій та магній не дуже велика (4,67 та 0,436 мг/кг, відповідно). Це вказує на потенціал отримання високого виходу метану при використанні вінаси як моносубстрату для анаеробної ферментації. При додаванні у якості ко-субстрату багасси цукрового сорго з високими показниками цих макроелементів (2220,7 та 809,2 мг/кг СР, відповідно) можна отримати достатньо високий вихід кінцевого продукту – біогазу при одночасній утилізації відходів виробництва.

Встановлено, що бурякова вінаса та багасса цукрового сорго не містять такого важкого металу як свинець, а інші важкі метали знаходяться у невеликій кількості, що робить субстрати менш токсичними та придатними для подальшої обробки, а також вказує на те, що дигестат після ферментації цілком можна буде використовувати як добриво, оскільки воно буде безпечним.

Досліди з метанової ферментації доводять, що спільне використання барди та рослинної біомаси призводить до збільшення кількості активної мікрофлори в реакторі і підвищує продуктивність процесу.

Спираючись на результати проведених лабораторних дослідів з метанової ферментації можна зробити висновок, що найкращий вихід біогазу буде при комплексному використанні бурякової вінаси та 5 % меленої багасси сорго. Проте це вірно лише для біореакторів невеликих об'ємів, оскільки в цьому випадку можна гарантувати ретельне перемішування всієї маси субстрату протягом всього анаеробного збродження. У випадку невеликих об'ємів, мелена багасса не випадає в осад, не утворює «кірку» на поверхні біореактора і всі етапи процесу відбуваються рівномірно.

Проте, у випадку промислових біореакторів, гідроліз відбувається набагато швидше метаногенезу, метаногени можуть вимиватись з реактору. Тому важливо забезпечити реактор достатньою кількістю носія для затримки метаногенів відносно крупними лігноцелюлозними частками (2-5 см). Крупні частки гідролізуються повільно і не перевантажують реактор ЛЖК. В той же час вони важкі, не виносяться швидко з реактора і утримують на собі метаногени.

Експерименти з метанової ферментації, проведені на ТОВ «Еко-Енергія» та ДП «Гайсинський спиртзавод» продемонстрували, що при додаванні багасси цукрового сорго в кількості 5-15 %, навантаження субстратом за сухою речовиною при використанні носія при вищезазначених параметрах може досягати 4 кг/м³ за добу.

З досліджень метанової ферментації нативної та концентрованої вінаси стає зрозумілим, що хоча при концентруванні бурякової вінаси у 4 рази максимальний вихід біогазу спостерігається на 20-ту добу, що незначно довше,

ніж при використанні нативної вінаси (на 15-ту добу), проте процес проходить більш глибоко і, найголовніше, це дозволяє в рази зменшити об'єм біореактора та затрати на його будівництво. У той же час, тепла водяна пара, що конденсується від випаровування, може використовуватися в процесі виробництва етанолу.

Концентрація вінаси може збільшити анаеробну ефективність ферментування цього субстрату та зменшити кількість вінаси, що застосовується на гектар, зменшити розміри та витрати реакторів та полегшити керування цим побічним продуктом та оброблення його.

В процесі випаровування співвідношення C/N стає більш оптимальним для метанового збродження та полегшує відокремлення інгібуючого джерела сполук сірки. Вплив сірки на процес анаеробного збродження доволі суттєвий: метаногенні бактерії можуть інгібуватися сіркою та її похідними, що утворюються під час ферментації; компоненти сульфідів у біогазі надзвичайно їдкі, вони пошкоджують теплоенергетичний блок та металеві деталі.

Проблему високого вмісту сірки можна вирішити концентруванням вінаси у 4 рази. А також додаванням на етапі виробництва етанолу для необхідної оптимізації рН не сульфатної кислоти, а молочної.

В процесі дослідження виявлено, що в реакторах для вінаси гідроліз субстрату відбувається досить швидко і частково утворюються ЛЖК. Тому треба організувати процес таким чином, щоб не допустити стрімкого кислотоутворення і пригнічення метаногенезу.

У рідкому субстраті – вінасі метаногени легко вимиваються із реактора тому, що пухирці газу на поверхні клітин виносять їх на поверхню рідини і у виток із реактора. Важливо забезпечити реактор достатньою кількістю носія для затримки метаногенів відносно крупними лігноцелюлозними частками 2-5 см. Крупні частки гідролізуються повільно і не перевантажують реактор ЛЖК. В той же час вони важкі, не виносяться швидко з реактора і утримують на собі метаногени. Схематично цей процес зображено на рисунку 6.1. Для контролю і управління процесом дуже важливо відслідковувати наявність ЛЖК.

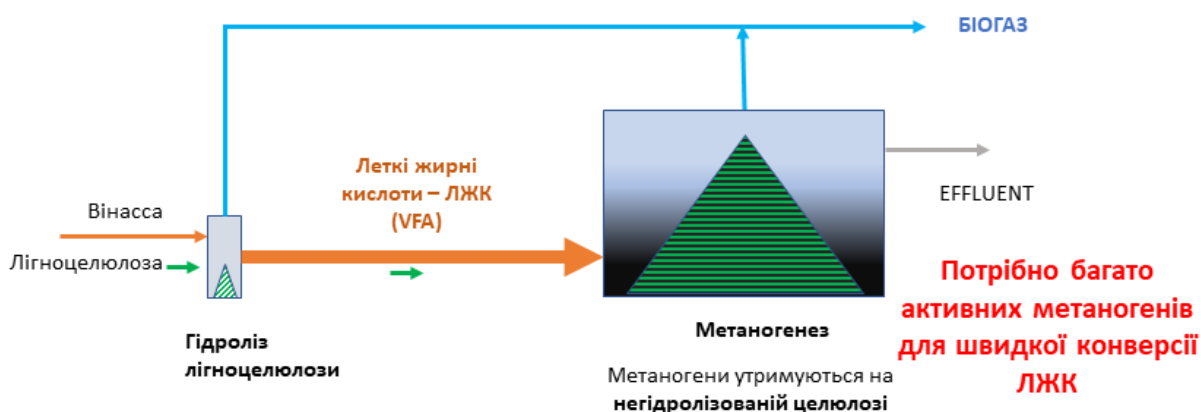


Рис. 6.1. Схема утворення біогазу та вплив ЛЖК при ферментуванні вінаси та лігноцелюлозного ко-субстрату

Результати дослідження метанової ферментації та контролю рівня летких жирних кислот свідчать про те, що для запобігання «консервації» процесу максимальна концентрація летких жирних кислот в реакторі не має перевищувати 6 г/л. Контроль процесу в реакторі має вестись, крім інших, за показником співвідношення АЦЕТАТ/ПРОПІОНАТ не більше 1,5. Ферментацію вінаси з метою отримання біогазу доцільно проводити з додаванням до неї 5-15 % лігноцелюлозної біомаси, зокрема стебел цукрового сорго. Розмір часток лігноцелюлозної біомаси має відповідати умовам найбільшого накопичення метаногенних мікроорганізмів в робочому об'ємі реактора.

Отримані в процесі дослідження дані засвідчують, що дигестат багатий поживними речовинами, але збіднений летючими жирними кислотами, що дає змогу збагачувати ґрунт. При використанні дигестату у якості добрива ґрунти не засмічуються продуктами бродіння. В Україні на сьогодні офіційно не визначені терміни «дигестат», «продукти з дигестату». Роботи в цьому напрямку тривають, зокрема у жовтні 2022 р. було проведено брифінг, на якому було приділено увагу саме визначенню «дигестат» та його продуктам. Проте відсутність сертифікації на органічні добрива, відсутність техніки для внесення дигестату в ґрунти України значно уповільнюють і ускладнюють використання дигестату [135].

Дигестат може ефективно використовуватися за умови встановлення державних норм та вимог щодо виробництва, торгівлі, застосування та рекламування органічних добрив загалом, і дигестату, зокрема. А наразі його можна використовувати як добриво не на продаж, а для власних потреб цукро-спиртових підприємств.

За результатами дисертаційних досліджень розроблено технологію комплексного перероблення рослинної енергетичної сировини (бурякової меляси, біомаси цукрового сорго) у енергоносії (біогаз) та органічні добрива. Створено технологічну схему виробництва біогазу та органічних добрив з вінаси (бурякової барди) та лігноцелюлозної біомаси з урахуванням сучасних техніко-економічних вимог підприємств України (рис. 6.2).

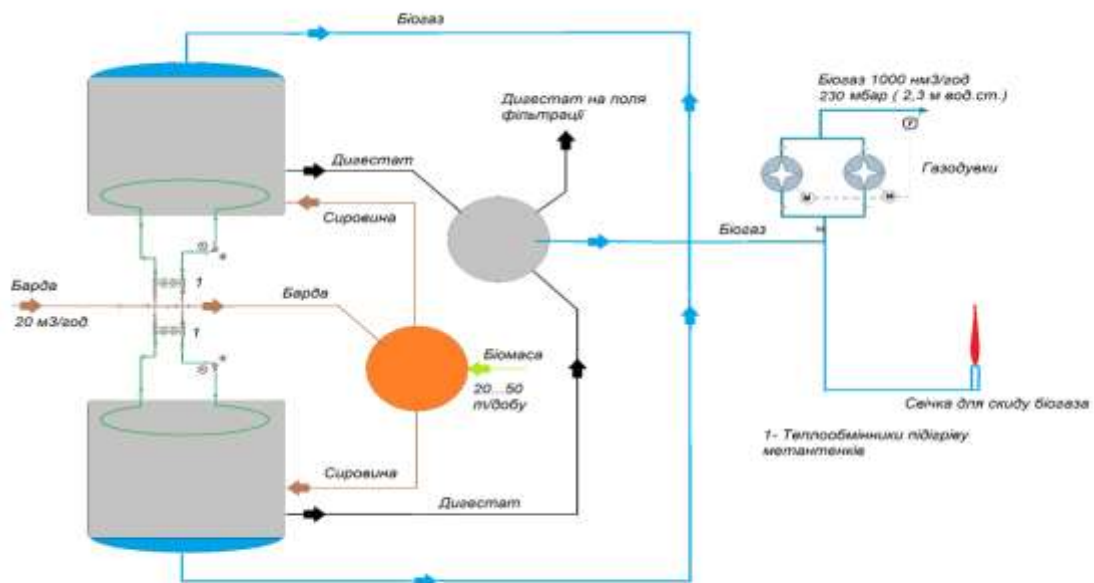


Рис. 6.2. Технологічна схема виробництва біогазу та органічних добрив з вінаси та лігноцелюлозної біомаси

Принципова схема біогазового комплексу для утилізації вінаси з лігноцелюлозною сировиною схематично зображена на рисунку 6.3.

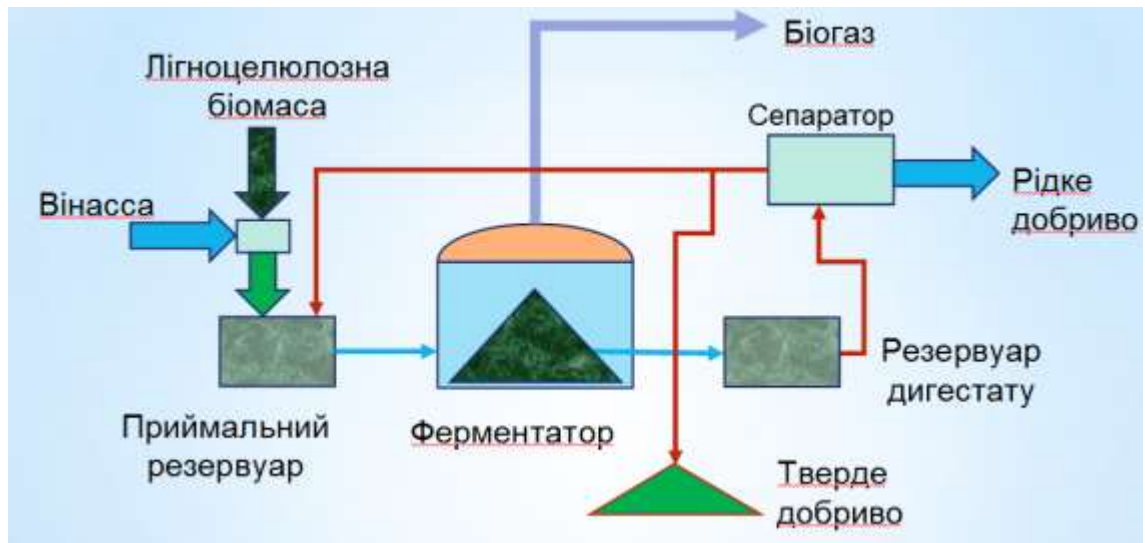


Рис. 6.3. Принципова схема біогазового комплексу для утилізації вінаси з лігноцелюлозною біомасою

Зазначена схема була рекомендована для детального розроблення при проектуванні біогазових комплексів на підприємствах ДП «Гайсинський спиртовий завод», ДП «Тростянецький спиртовий завод» та ТОВ «Еко-Енергія». Часткове повернення лігноцелюлозної біомаси в реактор сприяє затримці і накопиченню метаногенів. Таким чином анаеробний процес у реакторі дозволяє досягти потрійної мети:

нейтралізувати шкідливі речовини вінаси і перетворити її в рідинне добриво;

отримати альтернативне паливо – біогаз;

отримати органічне добриво.

Була запропонована більш детальна технологічна схема біогазового комплексу для ТОВ «ЕКО-Енергія», яке свого часу виготовило і змонтувало експериментальну установку, допомагало у проведенні досліджень (Додатки Г, Д та Е).

Схема передбачає безперервний процес анаеробної ферментації. Вінаса надходить із заводу за температури 50-55 °С, для мезофільної ферментації необхідно 35±3 °С, залишок тепла йде на підтримання постійної температури у біореакторі. Вінаса у приймальному резервуарі змішується із подрібненою на шреддері до оптимальних розмірів для стабільного процесу багассою цукрового сорго і комплексний субстрат подається до реактору. Реактори оснащені насосами, за допомогою яких здійснюється перемішування. Також реактори оснащені теплообмінниками для підігріву вмісту ферментаційного середовища та забезпечення підтримання оптимальної температури метанової ферментації. Схема допускає встановлення 1-4 реакторів. Отриманий в процесі ферментації біогаз направляється до газгольдера, надлишок спалюється на «свічці». Його можна направляти на потреби підприємства замість природного газу. Рідкий залишок після анаеробної ферментації – дигестат, направляється на сепаратор, де відділяється рідка фракція від твердої (осад біомаси). Рідкий залишок може направлятися на поля фільтрації без шкоди довкіллю, оскільки звільнений від продуктів бродіння, або для збагачення ґрунту у якості добрива. Осад біомаси із реактора частково повертається у приймальний резервуар та сприяє затримці і накопиченню метаногенів, частково скидається у резервуар дигестату і на подальшу обробку до добрива.

За нашими пропозиціями на ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» (Сумська обл.) заплановано будівництво біогазового комплексу (Додатки Д та Е). Дуже важливо для підприємства, що цей біогазовий завод будується на території, яка була полями фільтрації, куди утилізувалась нативна вінаса, погіршуючи як прилеглий ґрунт, так і атмосферу навколо цих фільтраційних полів та «Компанії «Еко-Енергія» на декілька кілометрів. Тобто, будівництво біогазового комплексу вирішує екологічне питання за рахунок утилізації вінаси, територіально зручно для підприємства та не використовуються для будівництва багаті, родючі землі. Біогазова установка складатиметься з 2-х метантенків об'ємом по 5 тис. м³, в яких відбуватиметься метанове бродіння, резервуара для біошламу і газгольдера, призначеного для зберігання біогазу. Біомаса в рідкому

та напіврідкому стані завантажуються в метантенк, де в анаеробних умовах при підігріванні та перемішуванні відбувається метанове зброджування, а утворений в результаті цього біогаз направляється в газгольдер.

За розробленими технологічними пропозиціями проектується (Додаток Ж) біогазові комплекси у Вінницькій області на Державних підприємствах «Гайсинський спиртовий завод» та «Тростянецький спиртовий завод», що будуть складатись із 4 метантенків загальним об'ємом 20 тис. м³, в яких відбуватиметься метанове бродіння, резервуара для біошламу і газгольдера, призначеного для зберігання біогазу.

Отже, розроблена технологія комплексної переробки рослинної енергетичної сировини (бурякової меляси, біомаси цукрового сорго) у енергоносії (паливний етанол, біогаз) та органічні добрива є оригінальною, аналогів на діючих підприємствах України поки немає. Проведена апробація головних технологічних операцій на виробництві, складена апаратурно-технологічна схема виробництва біогазу та органічних добрив з вінаси та біомаси цукрового сорго. Основні технологічні рішення отримання біогазу та дигестату із перероблення барди бурякової меляси та багаси цукрового сорго підтверджені на діючих етанольних заводах ТОВ Компанія «Еко Енергія» та ДП «Гайсинський спиртовий завод» Вінницької області, а технологію з концентрування вінаси та подальшої її обробки апробовано на ДП «Гайсинський спиртовий завод». Проведені дослідження підтверджують можливість безвідходного виробництва біоетанолу. Утворений біогаз може забезпечити повністю завод енергоносіями.

Впровадження отриманих результатів на підприємствах будуть покращувати екологічну ситуацію в Україні в цілому та на територіях навколо цукрових та спиртових заводів, зокрема. А також застосування розробленої технології допоможе виробництвам України не залежати від енергетичних криз та перепадів, що можуть виникнути на тлі світових тенденцій.

Теоретичні засади проведеної роботи можуть бути використанні у закладах вищої освіти, зокрема на кафедрах біотехнологій для викладання студентам та аспірантам екологічних та біотехнологічних спеціальностей.

6.1. Практичні рекомендації

Згідно результатів проведеного дослідження пропонуються наступні практичні рекомендації для організації процесу біоконверсії у промислових умовах.

1. Ферментацію вінаси з метою отримання біогазу доцільно проводити з додаванням до неї 5-10 % лігноцелюлозної біомаси, зокрема стебел цукрового сорго. Розмір часток лігноцелюлозної біомаси має відповідати умовам найбільшого накопичення метаногенних мікроорганізмів в робочому об'ємі реактора.
2. Для забезпечення затримки метаногенів у промисловому реакторі найбільш раціональний розмір часток носія – багаси цукрового сорго – 2-5 см. При цьому забезпечується достатня швидкість гідролізу носія і підтримання необхідного співвідношення C/N у ферментаційному середовищі і досягається достатня для стабільного протікання процесу ферментації концентрація метаногенної біомаси.
3. Для запобігання «консервації» процесу ферментації максимальна концентрація летких жирних кислот в реакторі не має перевищувати 6 г/л.
4. Контролювання процесів в реакторі має проводитись за показником співвідношення АЦЕТАТ/ПРОПІОНАТ не менше, ніж 1,5.
5. Навантаження субстратом за сухою речовиною при використанні носія (багасса сорго або інша рослинна сировина) при зазначених вище параметрах (кількість та розмір часток носія, рівень ЛЖК, співвідношення оцтової та пропіонової кислот) може досягати 4 кг/м³ за добу.
6. Негідролізовані рештки лігноцелюлозної біомаси варто відокремлювати від дигестату і разом із іммобілізованою анаеробною біомасою повертати у реактор для підвищення концентрації метаногенів.

6.2. Економічна ефективність впровадження біотехнології отримання біогазу з вінаси і лігноцелюлозного ко-субстрату

Для відображення економічної ефективності впровадження біотехнології отримання біогазу з вінаси і лігноцелюлозного ко-субстрату на підприємствах по виробництву біоетанолу разом з економістами ДП «Гайсинський спиртзавод» було розраховано економічний ефект використання біогазу біоетанольним заводом з виробничою потужністю 30 тис. т етанолу/рік. Це середньорічна виробнича потужність ДП «Гайсинський спиртзавод» Вінницької області.

Якщо умовно прийняти 350 діб на рік роботи підприємства, то добова виробнича потужність такого підприємства складатиме 85,7 т/добу.

З огляду на світові тенденції на ринку палив чи БЮпалив [83, 138], собівартість біоетанолу складає близько 500 умовних одиниць на тону (USD /т). Енергетична складова цієї собівартості 24 %.

Розраховані добові витрати на енергетичне забезпечення виробництва більше 10 тис. умовних одиниць:

$$500 \text{ USD/т} \times 85,7 \times 0,24 = 10\,384 \text{ USD}$$

Розраховуємо річні витрати на енергетичне забезпечення виробництва, виходячи з 350 діб на рік роботи підприємства:

$$10\,384 \text{ USD} \times 350 = 3\,599\,400 \text{ USD},$$

що складає майже 3,6 млн. умовних одиниць.

Біогаз може повністю замінити викопні енергоносії на підприємствах, що виробляють біоетанол.

Таким чином, економічний ефект використання біогазу біоетанольним заводом з виробничою потужністю 30 тис. т етанолу/рік становитиме близько 3,6 млн. умовних одиниць /рік.

Додатково, можлива реалізація біогазу. Окупність біогазових проєктів в Україні може тривати до 4 років, навіть за умови реалізації за «зеленим» тарифом лише електричної енергії.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблена біотехнологія отримання біогазу з відходів виробництва підприємств харчової та переробної промисловості; досліджено біохімічний склад вінаси та багаси як компонентів комплексного субстрату для метаногенної ферментації; встановлені параметри метаногенної ферментації комплексного субстрату і визначені чинники управління біотехнологічною складовою технології отримання біогазу.

1. Встановлено, що нативна вінаса є гідролізованим субстратом з низьким співвідношенням Карбон/Нітроген і для її ферментації потрібні додаткові джерела Карбону.

2. Показано, що використання носіїв для іммобілізації метаногенних мікроорганізмів (лігноцелюлозної біомаси) сприяє стабільній метановій ферментації гідролізованих субстратів і запобігає вимиванню бактерій із ферментаційного середовища.

3. Виявлено, що оптимальна кількість лігноцелюлозної біомаси цукрового сорго складає 5-10 % по сухій масі до об'єму нативної вінаси.

4. Експериментально доведено, що оптимальний розмір часток багаси цукрового сорго для забезпечення затримки метаногенів становить 2-5 см.

5. Визначено, що контроль процесу ферментації вінаси доцільно проводити за показником концентрації летких жирних кислот у ферментаційному середовищі. Максимальна концентрація летких жирних кислот в реакторі не більше 6 г/л сприяє запобіганню консервації процесу ферментації.

6. Використання лігноцелюлозних носіїв біомаси дозволяє ферментувати сконцентровану випаровуванням до 40 % сухих речовин вінасу, що зменшує об'єм ферментаторів і капітальні витрати на будівництво.

7. Впровадження розроблених технологічних рекомендацій і рішень дозволяє отримувати альтернативні види палива (біоетанол та біогаз) та сприятиме покращенню екологічного стану промислових зон підприємств.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Про альтернативні види палива: Закон України від 14.01.00 № 1391 – XIV. *Відомості Верховної Ради України*. 2000. № 12. С. 94.
2. Про альтернативні джерела енергії: Закон України від 20.02.03 № 555 – IV. *Відомості Верховної Ради України*. 2003. № 24. С. 155.
3. Питання організації виробництва та використання біогазу: розпорядження Каб. Міністрів України від 12 лют. 2009 р. № 217-р [Текст] Україна. Кабінет Міністрів *Урядовий кур'єр : Газета центральних органів виконавчої влади України*. Київ: Преса України, 2009. 14 берез. (№ 46). С. 10.
4. Петербургский А.В. Практикум по агрономической химии. Изд. 6-е, М.: Колос, 1968.
5. Мазор Л. Методы органического анализа / Пер. с англ. под ред. А. Н. Кашина. М.: Мир, 1986. 333—337 с.
6. Вольнец В. Ф., Вольнец М. П. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. 54—55 с.
7. Cornely K. Cases in Biochemistry. NY: John Wiley & Sons, 1999. 144 p.
8. Чебан І.В., Діброва А.Д. Ринок біоенергії в Україні. *Науковий вісник Ужгородського національного університету*. 2017. № 14 (2). С. 176-181.
9. Альтернативна енергетика: навч. посіб. / М. Д. Мельничук, В. О. Дубровін, В. Г. Мироненко [та ін.]. К.: Аграр Медіа Груп, 2011. 612 с.
10. Syaichurrozi I. Review. Biogas technology to treat bioethanol vinasse. *Waste Technology*. 2016. Vol. 4. P. 16-23
11. Никитин Г. А. Метановое брожение в биотехнологии: учеб. пособ. К.: Вища шк., 1990. 207 с.
12. Юлевич О. І., Ковтун С. І., Гиль М. І. Біотехнологія. навч. посібн. / М.: МДАУ, 2012. 476 с.
13. Про альтернативні види палива: Закон України від 14.01.00 № 1391 – XIV. *Відомості Верховної Ради України*. 2000. № 12. С. 94.
14. Про альтернативні джерела енергії: Закон України від 20.02.03 № 555 – IV.

- Відомості Верховної Ради України*. 2003. № 24. С. 155.
15. Питання організації виробництва та використання біогазу: розпорядження Каб. Міністрів України від 12 лют. 2009 р. № 217-р [Текст] Україна. Кабінет Міністрів *Урядовий кур'єр : Газета центральних органів виконавчої влади України*. Київ: Преса України, 2009. 14 берез. (№ 46). С. 10.
 16. Angelidaki I., Treu L., Tsarekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P.G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives *Biotechnology Advances*. 2018. № 36, Iss. 2. P. 452-466.
 17. Цыганков С.П., Новак А.Г., Куличкова А.И. Использование побочных продуктов производства биоэтанола для получения энергии. *Відновлювана енергетика*. 2009. № 2 (17). С. 74-77.
 18. Биотехнология ферментативного превращения целлюлозы. / Сеницын А.П., Клесов А.А., Рабинович М.Л. и др.; М.: Биотехнология. Итоги науки и техники ВИНТИАН, Т. 12, 1998. 156 с.
 19. Біоенергія в Україні – розвиток сільських територій та можливості для окремих громад: науково-методичні рекомендації / В.О. Дубровін, М.Д. Мельничук, Ю.Ф. Мельник та ін. К: НУБіП України, 2009. 122 с.
 20. Криворучко В., Амон Т., Мельничук М., Дубровин В. Новое поколение биогазовых установок. *Науковий вісник НАУ*. К.: НАУ. 2006. № 95. Част. 2. С.28-32.
 21. Lodi A., Modesto M. Analysis of thermal exploitation of vinasse from sugarcane ethanol production through different configurations of an organic Rankine cycle. *Chemical Engineering Transactions*. 2018. Vol. 65, P. 619-624
 22. Chasnyk O., Solowski G., Shkarupa O. Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. № 52. P. 227-239.
 23. Aryal N., Kvist T., Ammam F., Pant D., Ottosen L.D.M. An overview of microbial biogas enrichment. *Bioresource Technology*. 2018. № 264. P. 359-369.
 24. Боровський В.Р., Цыганков С.П., Новак А.Г., Тиченко М.П. Перспективи розвитку виробництва біоетанола. *Відновлювана енергетика*. 2007. № 1(8).

- С. 89-92.
25. Володько А.И., Новак А.Г., Цыганков С.П.. Изучение возможности использования сахарного сорго в качестве источника сырья для производства биоэтанола. *Відновлювана енергетика*. 2013. № 2(33). С. 85-91.
 26. Цыганков С.П., Володько О.И., Ємець А.І., Лантух Г.В., Литвин Д.І., Лукашевич К.М., Новак А.Г. та ін. Розроблення та випробування технології комплексного трансформування вуглеводного складу рослинної сировини у біоетанол. *Наука та інновації*. 2013. Т. 9, № 4. С. 55- 69.
 27. Решетняк Л.Р., Муха Т.М., Цыганков С.П. Очищення стічних вод виробництва паливних спиртів. *Таврійський наук. вісник. Зб. наук. праць*. 2002. №. 24. С. 214-217.
 28. Elbehri A., Segerstedt A., Liu, P. Biofuels and the Sustainability Challenge: A Global Assessment of Sustainability Issues, Trends and Policies for Biofuels and Related Feedstocks / Rome: FAO, 2013. p. 15.
 29. Moraes B.S., Junqueira T.L., Pavanello L.G., etc. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Appl. Energy*. 2014. № 113. P. 825–835.
 30. De Paoli F., Bauer A., Leonhartsberger C., Amon B., Amon T. Utilization of by-products from ethanol production as substrate for biogas production. *Bioresour. Technol.* 2011. № 102. 6621–6624.
 31. Baez-Smith C. Anaerobic digestion of vinasse for the production of methane in the sugar cane distillery *SPRI Conference on Sugar Processing*, Aguas de Sao Pedro, 17-20 Sept. 2006. Br., 2006. P. 268-287.
 32. Tunes C.R., de Moraes P.P., Franke Portella A.C., etc. Biogas production from anaerobic digestion of vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactor *Int. J. Curr. Res.* 2016. № 8, Iss. 9. P. 38699-38703.
 33. Moraes B.S., Triolo J.M., Lecona V.P., Zaiat M., Sommer S.G. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse *Bioresource Technology*. 2015. № 190. P. 227-

- 234.
34. Куріс Ю.В., Ткаченко С.І., Семененко Н.В. Способи утилізації біогазу. *Енергосбереження. Енергетика. Енергоаудит*. 2010. № 7(77). С. 20-30.
 35. Маринченко В.О., Домарецький В.А., Шиян П.Л., Швець В.М., Циганков С.П., Жолнер І.Д. Технологія спирту. / ред. проф. Маринченко В.О. – Вінниця: Поділля-2000, 2003. 496 с.
 36. Андросов А.Л., Елизаров И.А., Третьяков А.А. Промышленные технологии переработки послеспиртовой барды. *Вестник ТГТУ*. 2010. Т. 16, № 4. С. 954-963.
 37. Syaichurrozi I., Sarto S., etc. Mechanistic models of electrocoagulation kinetics of pollutant removal in vinasse waste: Effect of voltage. *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 36 DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101312
 38. Syaichurrozi I. Review. Biogas technology to treat bioethanol vinasse. *Waste Technology*. 2016. Vol. 4, P. 16-23
 39. Nakika D., Sarto S., etc. Decreasing COD in sugarcane vinasse using the Fenton reaction: the effect of processing parameters. *Catalysis*. 2019. Vol. 9. DOI: 10.3390/cata19110881
 40. Федуняк І.О. Ефективність виробництва біогазу в Україні. *Наукові записки Національного університету «Острозька академія». Серія «Економіка»*: зб. наук. пр. О., 2014. Вип. 26. С. 45–49.
 41. Герасименко В. Г. Биотехнология: учеб. пособ. / ред. В. Г. Герасименко. Київ: Вища шк., 1989. 343 с.
 42. Власні фотоархіви співробітниці лабораторії біотехнології біопалив та інновацій у зеленій енергетиці ДУ «ІХБГ НАН України», к.т.н. Т.С. Іванової.
 43. Balaman SY. Introduction to biomass – Resources, production, harvesting, collection, and storage. Decision-making for biomass-based production chains: The basic concepts and methodologies. *Academic Press*. 2019. P. 1-23.
 44. Longati A.A., Cavalett O., Cruz A.J.G. Life Cycle Assessment of vinasse biogas production in sugarcane biorefineries. *Computer Aided Chemical Engineering*.

2017. № 40. P. 2017-2022.
45. Belhadj S., Karouach F., El Bari H., Joute Y. The biogas production from mesophilic anaerobic digestion of vinasse. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT) e-ISSN: 2319-2402, p- ISSN: 2319-2399*. 2013. № 5, Iss. 6. P. 72-77
 46. Fuess L. T., Zaiat M. Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: Applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogas applications. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. № 115. P. 27-37.
 47. Fuess L.T., Garcia M.L., Zaiat M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. *Science of the Total Environment*. 2018. № 634. P. 29-40.
 48. Janke L., Leite A.F., Batista K., Silva W., Nikolauz M., Nelles M., Stinner W. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. *Bioresource Technology*. 2016. № 217. P. 10-20.
 49. Moraes B.S., Zaiat M., Bonomi A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil challenges and perspectives. *Renew. Sustainable Energy Rev*. 2015. № 44. P. 888–903.
 50. Mota V.T., Santos F.S., Amaral M.C.S. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: assessment on biological activity and filtration performance. *Bioresour. Technol*. 2013. № 146. P. 494-503.
 51. Boncz M.A., Formagini E.L., da Santos L.S., Marques R.D., Paulo P.L. Application of urea dosing for alkalinity supply during anaerobic digestion of vinasse. *Water Sci. Technol*. 2012. № 66. P. 2453-2460.
 52. Christofolletti C.A., Escher J.P., Correia J.E., Marinho J.F.U., Fontanetti C.S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manage*. 2013. № 33. P. 2752–2761.
 53. Hoarau J., Caro Y., Grondin I., Petit T. Sugarcane vinasse processing: Toward a

- status shift from waste to valuable resource. a review *Journal of Water Process Engineering*. 2018. № 24. P. 11-25.
54. Gustavsson J., Shakeri Yekta S., Sundberg C., Karlsson A., Ejlertsson J., Skyllberg U., Svensson B.H. Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation. *Applied Energy*. 2013. № 112. P. 473–477.
 55. Schmidt T., Nelles M., Scholwin F., Pröter J. Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage – optimization of metal dosing. *Bioresour. Technol.* 2014. № 168. P. 80–85.
 56. Schmidt T., Pröter J., Scholwin F., Nelles M. Anaerobic digestion of grain stillage at high organic loading rates in three different reactor systems. *Biomass and Bioenergy*. 2013. № 55. P. 285-290.
 57. Moraes B.S., Petersen S.O., Zaiat M., Sommer S.G., Triolo J.M. Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic digestion. *Applied Energy*. 2017. № 189. P. 21-30.
 58. Nghiem L.D., Manassa P., Dawson M., Fitzgerald S.K. Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas. *Bioresource Technology*. 2014. № 173. P. 443-447.
 59. Moraes B.S., Junqueira T.L., Pavanello L.G., etc. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Appl. Energy*. 2014. № 113. P. 825–835.
 60. Gonzalez L.M.L., Reyes I.P., Romero O.R. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. *Waste Management*. 2017. № 68. P. 139-145.
 61. Glick B.R., Pasternak J.J. *Molecular Biotechnology. Principles and Applications of Recombinant DNA*. Ontario, Canada: ASM Press, 1998. 683 p.
 62. Evans W. C. Biochemistry of the bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environments. *Nature*. 1977. № 270, Iss. 5632. P. 17-22.
 63. Технологічний регламент виробництва етилового спирту з крохмалевмісної

- сировини. Київ: УкрНДІспиртбіопрод, 2000. 144с.
64. Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М. Биогаз: теория и практика. Москва: Колос, 1982. 148 с.
 65. Schnürer, A. y Jarvis, A. Microbiological handbook for biogas plants. Swedish Waste Management. 2010. № 207, U2009:03
 66. Kulichkova G. I., Ivanova T.S., Köttner M., Volodko O.I., Spivak S.I., Tsygankov S.P., Blume Ya.B. Plant feedstocks and their biogas production potentials. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 219-234. DOI: 10.2174/1874331502014010219
 67. Nguyen D, Nitayavardhana S, Sawatdeenarunat Ch, Surendra KC, Khanal SK. Biogas production by anaerobic digestion: Status and perspectives *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (ed. A. Pandey). 2019. № Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. P. 763-78.
 68. Seadi T, Rutz D, Prassl H, Köttner M, Finsterwalder T, Volk S, Janssen RT. Biogas handbook /Al Seadi ed. Esbjerg: University of Southern Denmark. 2008. 125 p.
 69. Gonzalez LML, Reyes IP, Romero OR. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. *Waste Management*. 2017. № 68. P. 139-45.
 70. Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol*. 2008. № 99. P. 4044-4064.
 71. Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA. Biogas Energy. Springer Briefs in Environmental Science. NY: Springer-Verlag. 2012.
 72. Schröder P, Herzig R, Bojinov B, Ruttens A, Nehnevajova E, Stamatiadis S, *et al*. Bioenergy to save the world. Producing novel energy plants for growth on abandoned land. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2008. № 15. P. 196-204.
 73. Silva A, Rossetto R, Bonnecine J, Piemonte M, Muraoka T Net and potential nitrogen mineralization in soil with sugarcane vinasse. *Sugar Tech*. 2013. № 15. P. 159–164.

74. Kim, M., Ahn, Y.-H., Speece, R. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Res.* 2002. № 36. P. 4369-4385.
75. Wenxian Zhang, Xumeng Ge, Yueh-Fen Li, etc. Isolation of a methanotroph from a hydrogen sulfide-rich anaerobic digester for methanol production from biogas. *Process Biochemistry.* 2016. № 51, Iss. 7, P. 838-844
76. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика. К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. 424 с.
77. Facchin, V., Cavinato, C., Pavan, P., Bolzonella, D. Batch and continuous mesophilic anaerobic digestion of food waste: effect of trace elements supplementation. *Chemical Engineering Transactions.* 2013. № 32. P. 457-462.
78. Głowacka, A., Szostak, B., Klebaniuk, R. Effect of Biogas Digestate and Mineral Fertilisation on the Soil Properties and Yield and Nutritional Value of Switchgrass Forage. *Agronomy.* 2020. DOI:10.490.10.3390/agronomy10040490.
79. Біотехнологія: підручник / В. Г. Герасименко, М. О. Герасименко, М. І. Цвіліховський та ін.; за ред.: В. Г. Герасименка. К.: ІНК ОС, 2006. 647 с.
80. Смирнов В. О., Сергеев П.В., Білецький В.С. Технологія збагачення вугілля. Навчальний посібник. Д.: Східний видавничий дім, 2011. 476 с.
81. Scarlat N., Dallemand J.F., Fahl F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy.* 2018. № 129. P. 457-472.
82. Климчук О.В., Грох Н.В. Виробництво біогазу: досвід зарубіжних країн та перспективи розвитку в Україні. *Збірник наукових праць ВНАУ.* 2012. № 2(64). С. 50-54.
83. Міністерство енергетики та вугільної промисловості України: Енергетична стратегія України на період до 2035 «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» [Електронне джерело]. Режим доступу: http://mre.kmu.gov.ua/minugol/control/publish/article?art_id=245234085 (опубл. 07.09.2017). Назва з екрану.
84. Katinas V., Marciukaitis M., Perednis E., Dzenajaviciene E.F. Analysis of

- biodegradable waste use for energy generation in Lithuania. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. № 101. P. 559-567.
85. Raha D., Mahanta P., Clarke M.L. The implementation of decentralised biogas plants in Assam, NE India: The impact and effectiveness of the National Biogas and Manure Management Programme. *Energy Policy*. 2014. № 68. P. 80-91.
 86. Iglinski B., Buszowski R., Cichosz M. Biogas production in Poland—Current state, potential and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. № 50. P. 686-695.
 87. Chen L., Cong R.G., Shu B., Mi Zh.F. A sustainable biogas model in China: The case study of Beijing Deqingyuan biogas project. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. № 78. P. 773–779.
 88. Deng L., Liu Y., Zheng D., Wang L., Pu X., Song L., Wang Zh., Lei Y., Chen Z., Long Y. Application and development of biogas technology for the treatment of waste in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. № 70. P. 845-851.
 89. Nahar G., Mote D., Dupont V. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. № 76. P. 1032-1052.
 90. Гелетуха Г.Г., Кобзарь С.Г. Современные технологии анаэробного сбраживания биомассы (Обзор). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2002. № 4. С. 3-8.
 91. Басок Б.И., Матвеев Ю.Б., Кужель Л.Н., Коломейко Д.А. Когенерационные технологии использования биогаза. *Наукові праці*. 2009. Вип. 98, Т. 111. С. 7-12.
 92. DaSilva E. J. Biogas: Fuel of the Future. *Ambio*. 1980. № 9, Iss. 1. P. 2-9.
 93. Кудря С.О., Яценко Л.В, Душина Г.П. та ін. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії України. К.: Ін-т електродинаміки НАН України, 2001. 41с.
 94. Sawatdeenarunat Ch, Wangnai Ch, Songkasiri W, Panichnumsin P, Saritpongteeraka K, Boonsawang P, et al. Biogas production from industrial

- effluents. *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (ed. A. Pandey). 2019. № Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. P 779-816.
95. Balaman SY. Introduction to biomass – Resources, production, harvesting, collection, and storage. Decision-making for biomass-based production chains: The basic concepts and methodologies. *Academic Press*. 2019. P. 1-23.
 96. Nabel M, Temperton VM, Poorter H, Lücke A, Jablonowski ND. Energizing marginal soils – the establishment of the energy crop *Sida hermaphrodita* as dependent on digestate fertilization, NPK, and legume intercropping. *Biomass Bioenerg*. 2016. № 87. P. 9-16.
 97. Volodko O. I., Ivanova T. S., Kulichkova G. I., Lukashevych K. M., Blume Ya. B., Tsygankov S. P. Fermentation of sweet sorghum syrup under reduced pressure for bioethanol production. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 235–245. DOI: 10.2174/1874331502014010235
 98. Cucchiella F, D’Adamo I, Gastaldi M. Sustainable Italian cities: the added value of biomethane from organic waste. *Appl Sci*. 2019. № 2221. doi: 10.3390/app9112221
 99. Nakashima R. N. Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives: Concentration, anaerobic digestion and fertirrigation. *Renewable Energy*. 2020. Vol. 147 P. 1969-1978.
 100. Рахметов, Д., Корабльова, О., Стаднічук, Н. та ін. *Каталог відділу нових культур. НАН України, Нац. ботан. сад. ім. М.М. Гришка*. Київ: 2015. Фітосоціоцентр.
 101. Власні фотоархіви співробітника лабораторії біотехнології біопалив та інновацій у зеленій енергетиці ДУ «ІХБГ НАН України», к.т.н. О.І. Володько.
 102. Sweet Sorghum Bagasse: excellent nonwood source for handmade papermaking. *Agribusiness*. (2017). [online] Available at <http://www.pinoybisnes.com/agribusiness/sweet-sorghum-bagasse-excellent-nonwood-source-forhandmade-papermaking/>.

103. Chartier P., Meriaux S. L'énergie de la biomasse. *Recherche*. 1980. № 11, Iss. 113. P. 766-776.
104. Chunlan, M., Yongzhong, F., Xiaojiao, W., Guangxin, R. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. № 45. P. 540-555.
105. Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2000. № 4. P. 135-156.
106. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
107. Demirel, B., Scherer, P. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass Bioenergy*. 2011. № 35. P. 992-998.
108. Chasteen, T.G., Bentley, R. Biomethylation of selenium and tellurium: microorganisms and plants. *Chem. Rev*. 2003. № 103. 1-26.
109. Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol*. 2008. № 99. P. 4044-4064.
110. Reda, T., Plugge, C.M., Abram, N.J., Hirst, J. Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2008. № 105. P. 10654-10658.
111. Титов А. Ф., Казнина Н. М., Таланова В. В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с. ISBN 978-5-9274-0641-8.
112. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1992. 400 с.
113. Панчук М.В., Шлапак Л.С. Аналіз перспектив розвитку виробництва та використання біогазу в Україні. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2016. № 3(6). С. 26-33.
114. Lebuhn M, Munk B, Effenberger M. Agricultural biogas production in Germany – from practice to microbiology basics. *Energy, Sustainability and Society*. 2014.

- № 4. DOI: <https://doi.org/10.1186/2192-0567-4-10>
115. Walekhwa PN, Mugisha J, Drake L. Biogas energy from family-sized digesters in Uganda: Critical factors and policy implications. *Energy Policy*. 2009. № 37. P. 2754-62.
116. Abderezzak B. An innovative simulation tool for waste to energy generation opportunities. *Med J Model Simul*. 2017. № 7. P. 38-47.
117. Токарчук Д.М., Яремчук О. В. Виробництво і використання біогазу в Україні: економічні і соціальні перспективи. *Збірник наукових праць Таврійського державного агротехнологічного університету (економічні науки)*. 2013. № 2(3). С. 338-346. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/znptdau_2013_2\(3\)__41](http://nbuv.gov.ua/UJRN/znptdau_2013_2(3)__41).
118. Wright, M., Lima, I., Bigner, R. Stability and Use of Sweet Sorghum Bagasse. *Sugar Tech*. 2016. № 19. P. 1-7.
119. Ramana Reddy, Y., Kumari, N., Blümmel, M., Reddy, Ch. Sweet sorghum bagasse - An alternate feed resource for livestock. *Developing a Sweet Sorghum Ethanol Value Chain*. International Crop Research Institute for the Semi-Arid Tropics. 2013. Ch. 10. P.141-154.
120. Rakhmetova S.O., Vergun O.M., Blume R.Y., Bondarchuk O.P., Shymanska O.V., Tsygankov S.P., etc. Ethanolproduction potential of sweet sorghum in North and Central Ukraine. *The Open Agriculture Journal*. 2020. №. 14. P. 321–338. doi: 10.2174/1874331502014010321.
121. Reis C.E.R., Bento H.B.S., Alves Th.M., Carvalho A.K.F., Castro H.F. Vinasse treatment within the sugarcane-ethanol industry using ozone combined with anaerobic and aerobic microbial processes. *Environments*. 2019. № 6. doi: 10.3390/environments6010005
122. G. Nyerges, L.Y. Stein, Ammonia cometabolism and product inhibition vary considerably among species of methanotrophic bacteria. *FEMS Microbiol. Lett*. 2009. № 297 P. 131–136.
123. Braun R. Anaerobic digestion – A multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. *Improvement of Crop Plants*

- for Industrial End Uses; P. Ranalli Ed. Dordrecht. 2007. P 335-416.*
124. Laime E, Fernandes P, Oliveira D, Freire E Technological possibilities for the destination of vinasse: a review. *Trópica Ciências Agrárias e Biológicas*. Portuguese. 2011 № 5. P. 16–29
 125. Охота Ю.В., Козак К.В. Основні тенденції ефективного використання біогазу в Україні. *Електронний журнал «Ефективна економіка»*. 2018. № 4. Режим доступу: http://www.economy.nayka.com.ua/pdf/4_2018/162.pdf
 126. Maurya R., Tirkey S.R., Rajapitamahuni S., Ghosh A., Mishra S. Recent advances and future prospective of biogas production. In: *Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts. Woodhead Publishing Series in Energy*. 2019. P. 159-178.
 127. Pobeheim, H., Munk, B., Lindorfer, H., Guebitz, G. Impact of nickel and cobalt on biogas production and process stability during semi-continuous anaerobic fermentation of a model substrate for maize silage. *Water research*. 2010. № 45. DOI.:781-7. 10.1016/j.watres.2010.09.001.
 128. Yafan, C., Zheng, Z., Zhao, Y., Zhang, Y., Guo, Sh., Cui, Z., Wang, X. Effects of molybdenum, selenium and manganese supplementation on the performance of anaerobic digestion and the characteristics of bacterial community in acidogenic stage. *Bioresource Technol.* 2018. № 266. DOI.:10.1016/j.biortech.2018.06.061.
 129. Passaris, I., Van Gaelen, P., Cornelissen, R., Simoens, K., Grauwels, D. Vanhaecke, L., Springael, D., Smets, I. Cofactor F430 as a biomarker for methanogenic activity: application to an anaerobic bioreactor system. *Appl. Microbiol. and Biotech.* 2018. № 102. DOI.:10.1007/s00253-017-8681-y.
 130. Pobeheim, H., Munk, B., Lindorfer, H., Guebitz, G. (2010). Impact of nickel and cobalt on biogas production and process stability during semi-continuous anaerobic fermentation of a model substrate for maize silage. *Water research*. 45. 781-7. 10.1016/j.watres.2010.09.001.
 131. Роїк М.В., Ганженко О.М., Тимощук В.Л. Концепція виробництва біогазу з біоенергетичних рослин в Україні. *Біоенергетика*. 2014. № 2. С. 6-8.
 132. Статистичний щорічник України за 2007 рік / за ред. Осауленко О. Г. К.:

- Державний комітет статистики України, 2008. 571 с.
133. Біоенергетична асоціація України UABIO 2021. Біоенергетичні об'єкти: інфографіка. [online] Available at: <https://uabio.org/materials/11862/> [Accessed 16 Dec. 2021].
 134. Біоенергетична асоціація України спільно з European Biogas Association. Дигестат — цінне добриво та елемент циркулярної економіки. <https://uabio.org/materials/14379/>.
 135. Біоенергетична асоціація України Дигестат як добриво – зміни до закону “Про пестициди та агрохімікати”. <https://uabio.org/news/uabio-news/11230/>
 136. Державна служба статистики України: Енергоспоживання на основі відновлювальних джерел за 2007-2016 роки [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (27.12.2018) Назва з екрану.
 137. Державна служба статистики України: Інноваційна діяльність промислових підприємств. Експрес-випуск від 16.04.2018 № 135. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/publnauka_u.htm Назва з екрану.
 138. Організація Об'єднаних Націй в Україні: Цілі сталого розвитку 2016-2030. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.un.org.ua/ua/tsili-rozvytku-tysiacholittia/tsili-staloho-rozvytku> (25.12.2018). Назва з екрану.

Додаток А

Лист-підтримка від ДП «Тростянецький спиртовий завод»

МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ УКРАЇНИ
 Державний концерн спиртової та лікєро-горілчаної
 промисловості
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
ТРОСТЯНЕЦЬКИЙ СПИРТОВИЙ ЗАВОД

24300 Україна, Вінницька область, смт. Тростянець, вул. Соборна, 14
 тел. директора (04343)2-28-87, бухгалтерія 2-26-59, факс 2-26-59 e-mail: tr_spirit@ukr.net
 у АТ «ОТП Банк» МФО 300528 р/р 26002455039723
 код ЄДРПОУ 05459157, свідоцтво ПДВ №01622829, індивідуальний податковий № 054591502206

Вих. № 276
15

До конкурсної комісії
 науково-технічних (експериментальних)
 розробок за державним замовленням

ЛІСТ ПІДТРИМКИ

ДП «Тростянецький спиртовий завод» висловлює свою підтримку розробці
 Державної установи „Інститут харчової біотехнології та геноміки НАН України”
Розроблення технології виробництва енергоносіїв та органічних добрив із
рослинної сировини
 і зацікавлений у її впровадженні.

Відповідно до цього ДП «Тростянецький спиртовий завод» готовий надати
 необхідну супутню інформацію для відпрацювання технології виробництва біогазу
 та задекларованих проектом цілей.

Кінцеві результати будуть використані у подальшій роботі нашого
 підприємства.

Директор

- Маринько І.І.

Додаток Б

Лист-підтримка від ДП «Гайсинський спиртовий завод»

Державне підприємство "Гайсинський спиртовий завод"

Україна
Міністерство аграрної
політики та продовольства Україна
Концерн "Укрспирт"

37709 Вінницька область,
с. Гайсин, вул. П'ятикласна, 18
рр. № 260062120/3389 АБ "Укрспирт"
м. Київ, код ЄДРПОУ 05459105
МФО 520478

Tel/fax: (0-4334) 2-00-54, 2-14-60 e-mail: spirtgaisin@gmail.com, spirtgaisin@uke.net

Ukraine
Ministry of agrarian
politics and foodstuff Ukraine
Concern "Ukrspirt"

28 Pchajivka Street, Gaysin, Vinnytsa Region, 23700
с/п № 260062120/3389 АБ "Ukrspirt" s. Kiev
MFO 520478, kod 05459105

Вих. №21 «15» 11.2017 року

До конкурсної комісії науково-
технічних (експериментальних)
розробок за державним замовленням

ЛІСТ ПІДТРИМКИ

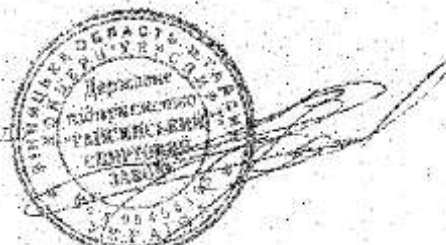
ДП «Гайсинський спиртовий завод» висловлює свою підтримку розробці Державної установи «Інститут харчової біотехнології та геніміки НАН України» на тему:

Розроблення технології виробництва енергоносіїв та органічних добрив із рослинної сировини

і зацікавлений у її впровадженні на протязі терміну виконання проекту та після його закінчення.

Відповідно до цього ДП «Гайсинський спиртовий завод» готовий надати необхідну сукупність інформацію для відпрацювання заявлених цілей та отримання кінцевих результатів, що будуть використані у подальшій роботі нашого підприємства.

В.о. директора
ДП «Гайсинський спиртовий завод»



В.В. Лапатін

Додаток В

Лист-підтримка від ТОВ «Компанія «Еко-енергія»»

«КОМПАНІЯ «ЕКО-ЕНЕРГІЯ»
ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ

Юридична адреса: 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 85
 Поштова адреса: 42238, Сумська обл., Лебединський р-н., с. Будилка, вул. Заводська, 1 «Г»
 р/р 2600925481 у ПАТ «ПУМБ» МФО 334851 код ЄДРПОУ 36031709
 тел./факс: (05445) 3-84-03, (05445) 3-32-15 e-mail: eco_energy2015@ukr.net

Вих. № 290
 від «11» листопада 2017 р.

До конкурсної комісії науково-технічних (експериментальних) розробок за державним замовленням

ЛИСТ ПІДТРИМКИ

Наше підприємство провело дослідно-промислове випробування технології виробництва паливних оксигенатів із біомаси цукрового сорго і отримало позитивні результати. Тому ми висловлюємо свою підтримку розробці Державної установи «Інститут харчової біотехнології та геноміки НАН України» на тему: «**Розроблення технології виробництва енергоносіїв та органічних добрив із рослинної сировини**» і зацікавлені у її впровадженні.

Відповідно до цього ми готові надати необхідну суттєву інформацію для відпрацювання задекларованих цілей та отримання кінцевих результатів, що будуть використані у подальшій роботі нашого підприємства.

Директор Товариства



Т.О. Крижанівська

Додаток Г

Акт виготовлення і монтажу біогазової установки

на ТОВ «Компанія «Еко-енергія»»

ЗАТВЕРДЖУЮ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ДУ «Інститут харчової біотехнології та
геноміки НАН України»,
академік НАН України

Директор
ТОВ «Компанія «Еко-Енергія»»



Я.Б.Блюм



Т.О.Крижанівська

« 28 » грудня 2018р.

« 28 » грудня 2018р.

АКТ

виготовлення і монтажу на підприємстві ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» експериментальної установки для відпрацювання технології біогазової ферментації

Ми, що нижче підписалися, представники ДУ «Інститут харчової біотехнології та геноміки НАН України» (далі Інститут), та представники ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» склали цей Акт в тому, що за пропозиціями та проектом Інституту, силами персоналу ТОВ «Компанія «Еко-Енергія» виготовлена експериментальна установка для біогазової ферментації комплексних субстратів, що складаються з відходів виробництва біоетанолу (барди), та супутньої рослинної (або іншої) біомаси.

Установка змонтована і підготовлена для виконання експериментальної роботи для вивчення перебігу процесів ферментації та відпрацювання технології отримання енергетичного ресурсу (біогазу) для потреб підприємства, та органічних добрив з метою вирішення екологічних проблем.

Акт підписали

Від ДУ «Інститут харчової біотехнології та геноміки НАН України»

С.П. Циганков

К.М. Лукашевич

Т.С. Іванова

Г.І. Кулічкова

Від ТОВ «Компанія «Еко-Енергія»»

О.Б. Маслак

директор з виробництва

В.І. Дробот

інженер-механік

О.І. Чучмай

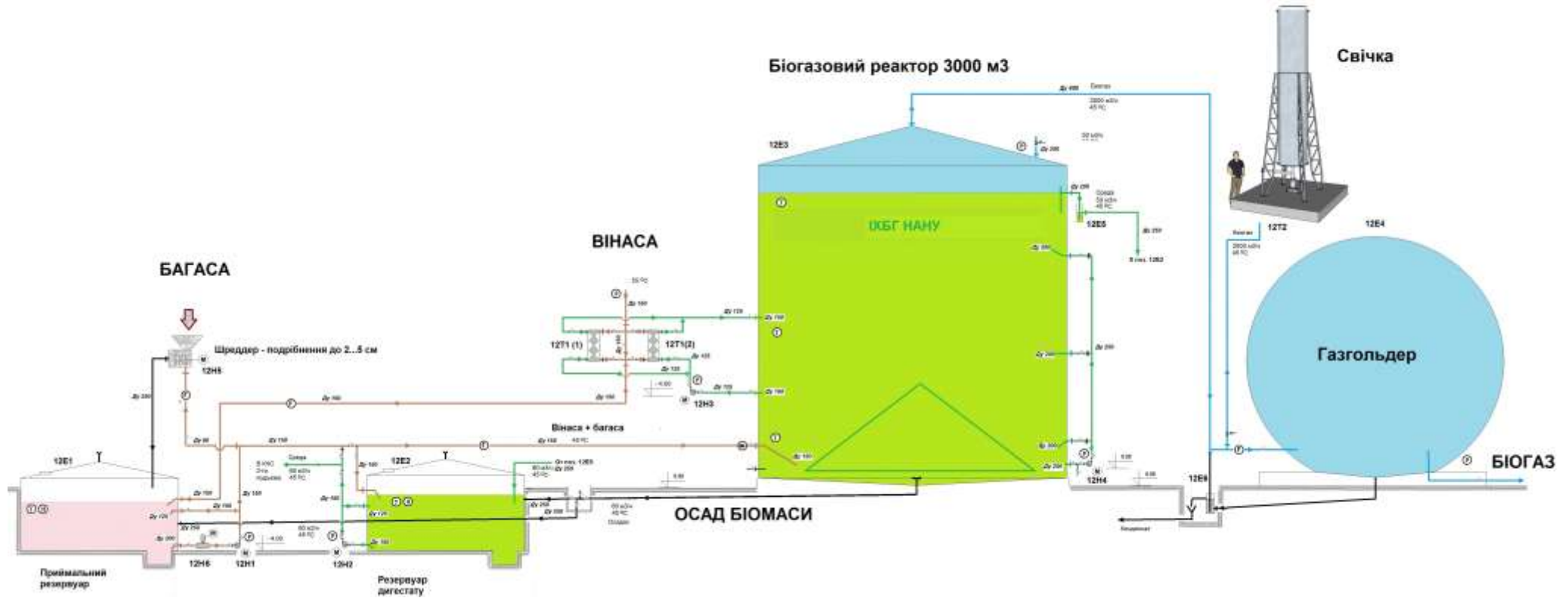
теплотехнік

О.П. Дурманенко

начальник лабораторії

Додаток Д

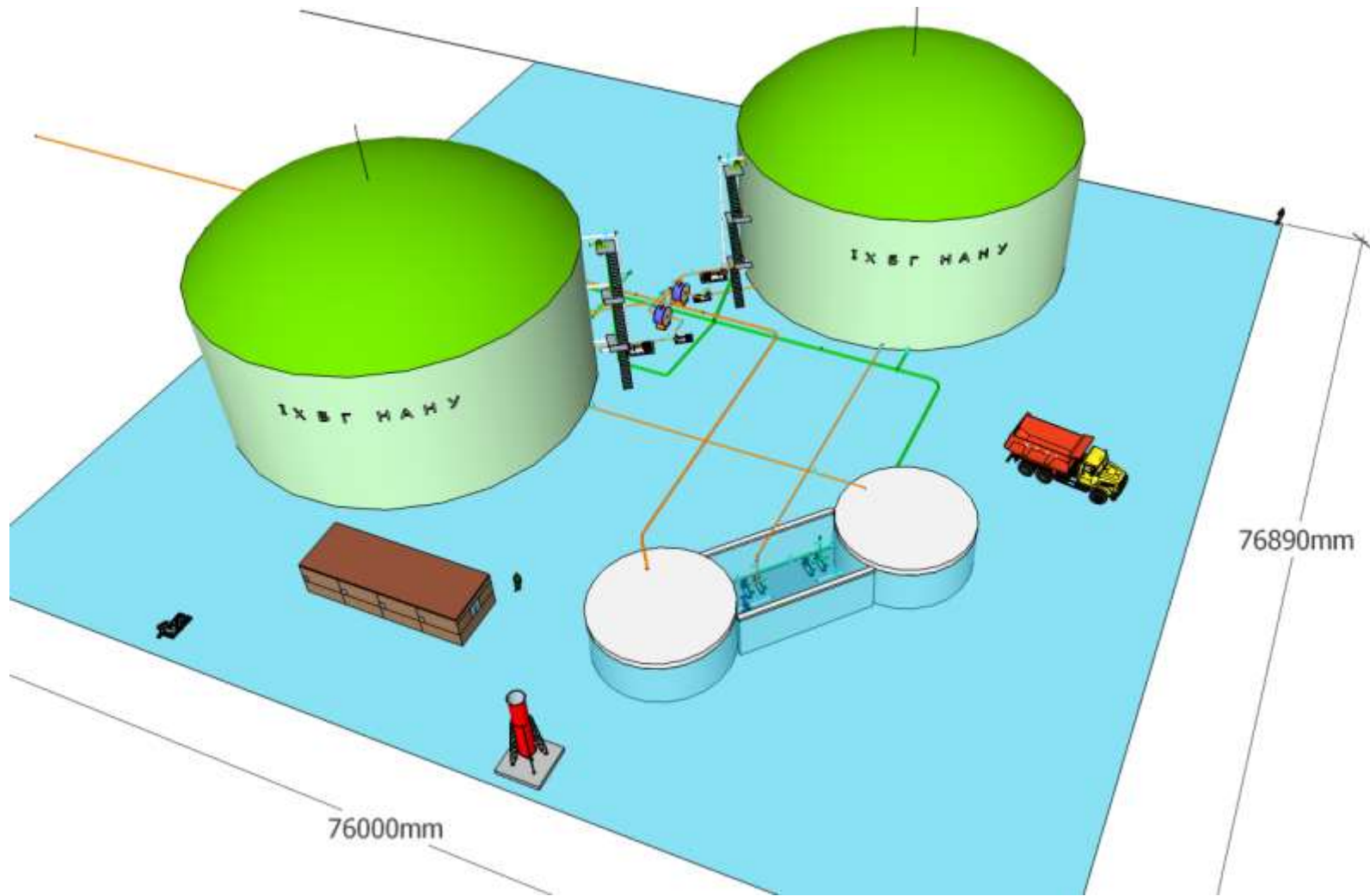
Технологічна схема біогазового комплексу для перероблення віноси та соргової багаси



Проект для ТОВ «ЕКО-Енергія». Схема допускає встановлення кількох біогазових реакторів при розширенні виробництва.

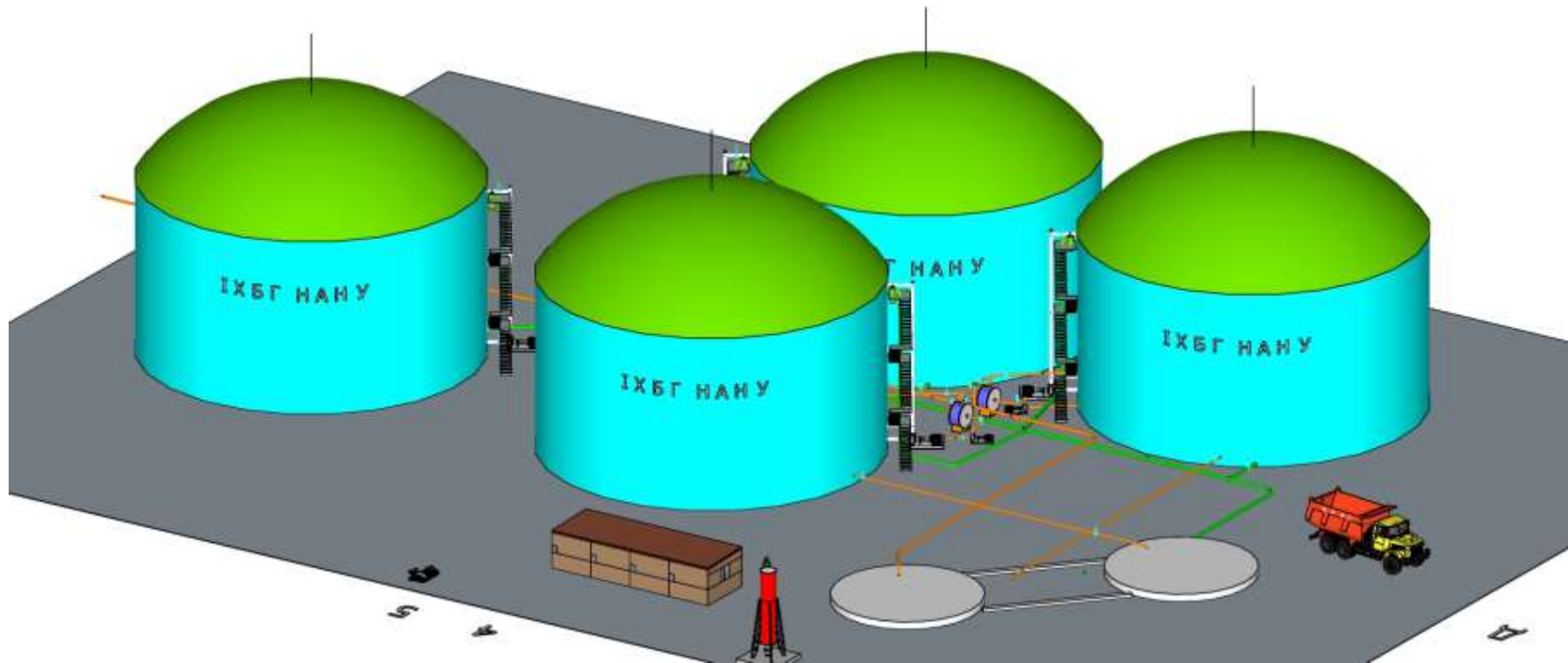
Додаток Е

Макет біогазового комплексу ТОВ «Компанія «Еко-енергія»



Додаток Ж

Макет біогазового комплексу для ДП «Гайсинський спиртовий завод» та ДП «Тростянецький спиртзавод»



Додаток И

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

Публікації в виданнях, включених до переліку фахових видань України

1. **Куличкова Г. І.**, Савицька Н.А., Володько О.І., Іванова Т.С., Циганков С.П. Перспективи отримання біогазу з цукрового сорго в Україні. *Наукові доповіді НУБіП України [Електронне наукове фахове видання]*. 2022. № 5 (99). DOI: 10.31548/dopovidi2022.05.001 *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.*

2. Цыганков С.П., Новак А.Г., **Куличкова А.И.** Использование побочных продуктов производства биоэтанола для получения энергии. *Відновлювана енергетика*. 2009. № 2 (17). С. 74-77. *Особистий внесок здобувача: обговорення отриманих результатів, підготовка матеріалів дослідження до друку.*

Публікації в наукових виданнях інших держав, що індексуються у міжнародних наукометричних базах

3. **Kulichkova G.** Comparative characteristics of native (liquid) and concentrated up to 40 % vinasse as a raw material for anaerobic fermentation. *EUREKA: Life Sciences*. 2022. № 6. С. 25-35. DOI: 10.21303/2504-5695.2022.002692

4. Volodko O. I., Ivanova T. S., **Kulichkova G. I.**, Lukashevych K. M., Blume Ya. B., Tsygankov S. P. Fermentation of sweet sorghum syrup under reduced pressure for bioethanol production. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 235–245. DOI: 10.2174/1874331502014010235 *Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, аналіз отриманих даних, обговорення отриманих результатів.*

5. **Kulichkova G. I.**, Ivanova T.S., Köttner M., Volodko O.I., Spivak S.I., Tsygankov S.P., Blume Ya.B. Plant feedstocks and their biogas production potentials. *The Open Agriculture Journal*. 2020. № 14. P. 219-234. DOI:

10.2174/1874331502014010219 *Особистий внесок здобувача: участь у розробці та проведенні експерименту, обговорення отриманих результатів, участь у підготовці матеріалів дослідження до друку.*

Патент на винахід:

6. Спосіб одержання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго при вакуумуванні: пат. 124547 України на винахід: МПК C12P7/06, C12G3/021, C10L1/182, C07C31/08 ; заявл. 17.07.19 ; опубл. 06.10.2021, Бюл. № 40. *Особистий внесок здобувача: участь у виконанні експериментального дослідження, збір та статистичний аналіз даних.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. **Кулічкова Г.І.,** Іванова Т. С., Савицька Н. А., Циганков С. П. Дигестат - перспективне органічне добриво. *Продовольча та екологічна безпека в умовах війни та повоєнної відбудови: виклики для України та світу. Секція 2: Післявоєнне відновлення рослинних ресурсів та екологічна безпека країни:* матеріали Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 25 трав. 2023 р. К., 2023. С. 294-296. тези доповіді.

8. **Кулічкова Г.І.,** Циганков С.П. Запобігання надмірного накопичення ЛЖК у біогазових реакторах при переробленні вінаси. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті:* матеріали XXIV Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 18–19 трав. 2023р. К., 2023. С. 390-391. тези доповіді, виступ.

9. **Kulichkova G.I.,** Lukashevich K.M., Ivanova T.S., Tsygankov S.P. Biogas production in laboratory conditions. *All-Ukrainian Conference on Molecular and Cell Biology with international participation [Internet],* Kyiv, 2022 June 15–17. К., 2022. P. 91. theses, speech, poster report.

10. **Кулічкова Г.І.,** Сивак В.О., Лукашевич К.М., Іванова Т.С., Циганков С.П. Значення мікро- та макроелементів для метанової ферментації. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті:* матеріали XXIII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 19-20 трав. 2022 р. К., 2022. С. 280-281. тези доповіді, виступ, стендова доповідь.

11. **Кулічкова Г.І.**, Циганков С.П., Лукашевич К. М. Рішення для утилізації барди меляси (вінаси). *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*: матеріали II Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 20 трав. 2022 р. Х., 2022. С. 148-150. тези доповіді.

12. Ivanova T.S., **Kulichkova G.I.**, Savytska N.A., Volodko O.I., Lukashevych K.M., Syvak V.O., Tsygankov S.P. Sugar beet vinasse into biogas solution. «*Progress in Biogas V*» International conference, Stuttgart, 2021 September 22-24. St., 2021. P. 165-166. theses, poster report.

13. **Kulichkova G.I.**, Lukashevych K.M., Volodko O.I, Tsygankov S.P. Biofuels is an ecological future and economic independence of Ukraine. *Проблеми та досягнення сучасної біотехнології*: матеріали I Міжн. наук.-практ. інтернет-конф., м. Харків, 25 березня 2021 р. Х., 2021. С. 17-18. тези доповіді.

14. Савицька Н.А., Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Володько О.І., Циганков С.П. Багасса цукрового сорго як сировина для виробництва біогазу. *Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті*: матеріали XXII Міжн. наук.-практ. конф., м. Київ, 20-21 травня 2021р. К., 2021. С. 920-923. тези доповіді.

15. Іванова Т.С., **Кулічкова Г.І.**, Сивак В.О., Володько О.І., Лукашевич К.М., Циганков С.П. Бурякова вінаса як сировина для отримання біогазу та добрив. *Актуальні проблеми енергетики та екології*: матеріали XVIII Всеукраїн. наук.-техн. онлайн-конф., м. Одеса, 29-30 верес. 2020 р. О., 2020. С. 65-67. тези доповіді.

16. **Kulichkova G.**, Tsygankov S.P., Lantukh G.V. Biogas and organic fertilizers from bioethanol production wastes. *Біотехнологія XXI століття*: матеріали XIV Всеукраїн. наук.-практ. конф., м. Київ, 20 травня 2020 р. К., 2020. С. 151. тези доповіді.

17. **Kulichkova G.**, Ivanova T., Volodko O., Blume R., Tsygankov S. Biogas production from bioethanol plant wastes. *Youth and Progress of Biology: XV International Scientific Conference for Students and PhD Students, dedicated to the 135th anniversary of J. Parnas*, Lviv, 2019 April 9–11. L., 2019. P. 12. тези доповіді.

18. Володько О. І., **Кулічкова Г. І.**, Лантух Г. В., Лукашевич К. М., Циганков С. П. Застосування вакуумування при спиртовій ферментації цукровмістної сировини дріжджами *Saccharomyces cerevisiae*. *Біотехнологія: звершення та надії*: матеріали VII Міжн. наук.-практ. конф. НУБіП України, м. Київ, 29–30 листопада 2018 р. К., 2018. С. 39–40. тези доповіді.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації**

Патент України на корисну модель

19. Спосіб отримання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго в умовах зниженого тиску: пат. 140723 України на корисну модель: МПК С10L1/10, С12Р7/06. № и 201908505 ; заявл. 17.07.19 ; опубл. 10.03.2020, Бюл. № 5.