

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШИНКАРЧУК АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 662.767:620.92;579.66

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ БІОГАЗУ

162 Біотехнології та біоінженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ Андрій ШИНКАРЧУК

Науковий керівник: Голуб Наталія Борисівна,
доктор технічних наук, доцент

Київ – 2026

Анотація

Шинкарчук А.В. Вплив іонів важких металів на процес утворення біогазу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 162 Біотехнології та біоінженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2026.

Нагальна необхідність скорочення споживання викопних палив в Україні стимулює до швидшого переходу на відновлювальні джерела енергії з різних видів біомаси (в тому числі аграрні відходи), що є одним із основних передумов успішного розвитку біоенергетики України. Дослідження виробництва біогазу та біометану як відновлювальних джерел енергії є актуальним науково-технічним завданням, яке пов'язане із скороченням викидів парникових газів в атмосферу та стриманням глобального потепління (United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement, 2015).

Особливого значення у виробництві біометану набуває використання гною великої рогатої худоби як сировини, оскільки відповідно до додатку IX Директиви RED II/III (Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council, 2018, Directive (EU) 2023/2413 of the European Parliament and of the Council, 2023) гній віднесений до категорії «advanced feedstocks», що забезпечує пріоритетну підтримку та підвищену енергетичну цінність такого біопалива. Біометан, отриманий з гною великої рогатої худоби (BPH), характеризується значним потенціалом скорочення викидів парникових газів за рахунок запобігання емісіям метану під час традиційного зберігання гною, що відповідає кліматичним цілям Європейського Союзу.

Одночасно відсутність контролю важких металів в сировині для виробництва біогазу може негативно впливати на його виробництво, особливо якщо врахувати збільшення біомаси, що містить важкі метали, внаслідок військових дій в Україні.

Тема дисертаційної роботи спрямована на вдосконалення хімічних та біотехнологічних методів переробки відходів і раціонального використання

вторинної сировини, що дозволяє вирішити актуальні екологічні проблеми та повністю збігається з пріоритетами, визначеними Законом України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (№ 2623-III) та стратегією інноваційного розвитку до 2030 року.

Мета роботи і завдання дослідження

Метою дослідження було обґрунтування та розробка біотехнологічних рішень отримання біогазу з сировини, що містить іони важких металів.

Завданнями дослідження є:

- дослідити процес отримання біогазу за різних концентрацій іонів важких металів та визначити раціональний вміст іонів, що дають максимальний вихід метану;
- визначити вплив одночасної дії двох іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} на процес одержання біогазу та вміст метану в ньому;
- визначити вплив одночасної дії трьох іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} на процес одержання біогазу та вміст метану в ньому;
- визначити вплив дигестату збагаченого іонами важких металів на вирощування сільськогосподарських рослин;
- розробити технологічну та апаратурну схеми переробки біомаси з додаванням іонів важких металів з метою підвищеного виробництва біогазу та біометану.

Об'єктом досліджень є біотехнологія отримання біогазу із біомаси, що містить іони важких металів.

Предметом досліджень є параметри одержання біогазу при ферментації біомаси, що містить іони важких металів.

Методи дослідження. Для виконання поставлених завдань у процесі дослідження використано: для визначення характеристик процесу – електрохімічні методи аналізу (рН-метрія); для визначення кількості сухої органічної речовини та зольності – гравіметричний метод; для визначення якісного складу біогазу – метод недисперсійної інфрачервоної спектроскопії (NDIR); для обробки результатів

досліджень та розробки технологічної та апаратурної схем – методи теорії графів (MSExcel та AutoCAD).

У дисертації **вперше** отримано такі наукові результати:

- встановлено закономірності впливу іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} на анаеробне зброджування гною ВРХ в залежності від їхньої концентрації, та отримано науково обґрунтовані діапазони концентрацій іонів, за яких досягається підвищення виходу біогазу та вмісту метану без проявів інгібування анаеробного мікробного консорціуму;
- визначено синергізм та антагонізм сумісної комбінованої дії іонів важких металів (Fe^{3+} – Cu^{2+} , Fe^{3+} – Zn^{2+} , Fe^{3+} – Cr^{3+} , Cu^{2+} – Zn^{2+} , Cu^{2+} – Cr^{3+} , Zn^{2+} – Cr^{3+} та їх трикомпонентних систем) на вихід біогазу та біометану;
- дістало подальший розвиток визначення ролі іонів металів у регуляції гідрогенотрофного шляху метаногенезу за раціонального мікроелементного складу (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+}), що сприяє ефективнішій утилізації водню, стабілізації синтрофних взаємодій та збільшенню частки біометану в біогазі.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у встановленні раціональних концентрацій іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , за яких збільшується виробництво біогазу та вміст біометану в біогазі за мезофільних умов.

Визначено вплив іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} та встановлено раціональні концентрації іонів важких металів, які інтенсифікують процес анаеробного зброджування гною ВРХ при наступних параметрах процесу: вміст субстрату $8 \pm 0,5$ % за сухої органічної речовини (COP), рН середовища в діапазоні – 6,9-7,2; температура – $38 \pm 1^\circ\text{C}$, перемішування періодичне. Встановлені концентрації іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , за яких відбувається інгібування процесу анаеробного зброджування гною ВРХ.

Досліджено вплив одночасної дії 2-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації пар іонів Fe^{3+} - Cu^{2+} та Fe^{3+} - Cr^{3+} , за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною; при дії Fe^{3+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} вихід біогазу падає відносно контролю, але вихід біометану при цьому більший.

Досліджено вплив одночасної дії 3-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} та Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} , за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною.

Досліджено вплив дигестату, збагаченого мікроелементами та стічної води з метантенку, на вирощування кукурудзи, пшениці та помідорів та встановлено можливість регулювання збільшення зростання зеленої біомаси рослин залежно від норми внесення та виду металу в дигестаті.

Науково обґрунтовано та запропоновано технологічну та апаратурну схеми біотехнології переробки гною ВРХ з отриманням біогазу та підвищеного вмісту біометану за наявності вмісту важких металів. Розроблені технологічні рішення впроваджено у проєктну документацію ТОВ «Про-Енерджі» (розділ «Технологія виробництва»).

В **першому** розділі проведено визначення впливу різних іонів важких металів на різні стадії виробництва біогазу. Описано джерела надходження важких металів у субстрати, що використовуються для виробництва біогазу. Визначено біохімічні механізми впливу іонів металів на різні стадії анаеробного процесу та механізми адаптації анаеробних мікроорганізмів до важких металів. Визначено доцільність застосування дигестату з іонами важких металів у рослинництві. В **другому** розділі викладено методи дослідження, опис установки, методику виконання експериментів, склад сировини, яку досліджували. В **третьому** розділі наведено результати досліджень вивчення дії окремого впливу іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , впливу парної взаємодії цих іонів та за умов одночасної дії 3-х іонів; наведено математичний опис виходу біогазу при двокомпонентній дії іонів металів на процес анаеробного зброджування. В **четвертому** розділі наведено результати дослідження використання дигестату та стічної води з метантенку з підвищеним вмістом іонів важких металів як біодобрива. В **п'ятому** розділі наведено розроблену технологічну та апаратурну схеми біотехнології переробки гною ВРХ з отриманням біогазу та підвищеного вмісту біометану за наявності вмісту важких металів.

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, відображені в дисертаційній роботі, отримано здобувачем особисто. Планування роботи, обговорення напрямку досліджень та результатів проводили спільно із науковим керівником. Проведено: конструювання лабораторної установки для отримання біогазу в лабораторних умовах; дослідження різних концентрацій та різних комбінацій іонів важких металів на вихід біогазу; дослідження впливу дигестату на ріст рослин; створення апаратурної та технологічної схем отримання біогазу.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., доц. Голуб Н.Б. Робота є результатом самостійних досліджень Шинкарчука А.В.. Аналіз результатів та підготовку публікацій за результатами досліджень виконано за участі співавторів.

За темою дисертації опубліковано 10 наукових праць, в тому числі: 4 наукові статті, з яких 3 статті опубліковано в періодичних виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, 1 стаття в іноземному фаховому періодичному виданні, 6 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Ключові слова: біоенергетика, біогаз, біометан, стічна вода, мікроорганізми, біотехнологія, зброджування, важкі метали, залізо, мідь, цинк, хром, гній ВРХ, дигестат.

SUMMARY

Shynkarchuk A. The influence of heavy metal ions on the process of biogas formation. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 16 Chemical Engineering and Bioengineering in the specialty 162 Biotechnology and Bioengineering. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2026.

The urgent need to reduce fossil fuel consumption in Ukraine stimulates a faster transition to renewable energy sources from various types of biomass (including agricultural waste), which is one of the main prerequisites for the successful development of bioenergy in Ukraine. Research into the production of biogas and biomethane as renewable energy sources is a relevant scientific and technical task related to the reduction of greenhouse gas emissions into the atmosphere and the containment of global warming (United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement, 2015).

Of particular importance in the production of biomethane is the use of cattle manure as a raw material, since in accordance with Annex IX of the RED II/III Directive (Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council, 2018, Directive (EU) 2023/2413 of the European Parliament and of the Council, 2023), manure is classified as an “advanced feedstock”, which provides priority support and increased energy value of such biofuel. Biomethane obtained from manure is characterized by a significant potential for reducing greenhouse gas emissions by preventing methane emissions during traditional manure storage, which meets the climate goals of the European Union.

At the same time, the lack of control of heavy metals in raw materials for biogas production may negatively affect its production, especially considering the increase in biomass containing heavy metals as a result of military operations in Ukraine.

The topic of the dissertation is aimed at improving chemical and biotechnological methods of waste processing and rational use of secondary raw materials, which allows solving current environmental problems and fully coincides with the priorities defined by

the Law of Ukraine "On Priority Areas of Development of Science and Technology" (No. 2623-III) and the Strategy of Innovative Development until 2030.

The purpose of the work and the objectives of the research.

The purpose of the research is to substantiate and develop biotechnological solutions for obtaining biogas from raw materials containing heavy metal ions.

The objectives of the research are:

- to investigate the process of obtaining biogas at different concentrations of heavy metal ions and to determine the rational content of ions that give the maximum methane yield;

- to determine the effect of the simultaneous action of two heavy metal ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} on the process of obtaining biogas and the content of methane in it;

- to determine the effect of the simultaneous action of three heavy metal ions on the process of obtaining biogas and the content of methane in it;

- to determine the effect of digestate enriched with heavy metal ions on the cultivation of agricultural plants;

- to develop a technological and instrumental scheme for processing biomass with the addition of heavy metal ions in order to increase the production of biogas and biomethane;

- to develop recommendations for increasing methane yield using raw materials enriched simultaneously with three heavy metal ions.

The object of research is the biotechnology of biogas production from biomass containing heavy metal ions.

The subject of research is the parameters of biogas production during fermentation of biomass containing heavy metal ions.

Research methods. To fulfill the tasks set in the research process, the following were used: electrochemical analysis methods (pH-metry) were used to determine the characteristics of the process; the gravimetric method was used to determine the amount of dry organic matter and ash content; the non-dispersive infrared spectroscopy (NDIR) method was used to determine the qualitative composition of biogas; graph theory

methods (MSExcels and AutoCAD) were used to process the research results and develop technological and hardware schemes.

The following scientific results were obtained for the first time in the dissertation:

- the regularities of the influence of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} ions on anaerobic fermentation of cattle manure depending on their concentration were established, and scientifically substantiated ranges of ion concentrations were obtained, at which an increase in biogas yield and methane content is achieved without manifestations of inhibition of the anaerobic microbial consortium;

- the synergism and antagonism of the combined action of heavy metal ions (Fe^{3+} – Cu^{2+} , Fe^{3+} – Zn^{2+} , Fe^{3+} – Cr^{3+} , Cu^{2+} – Zn^{2+} , Cu^{2+} – Cr^{3+} , Zn^{2+} – Cr^{3+} and their three-component systems) on the yield of biogas and methane were determined;

- the role of metal ions in the regulation of the hydrogenotrophic pathway of methanogenesis has been further developed, with a rational microelement composition (Fe, Cu, Zn and Cr), which contributes to more efficient utilization of hydrogen, stabilization of syntrophic interactions and an increase in the proportion of biomethane in biogas.

The practical significance of the dissertation work lies in establishing rational concentrations of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} ions, at which biogas production and the content of biomethane in biogas increase under mesophilic conditions.

The influence of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} ions has been determined and rational concentrations of heavy metal ions have been established, which intensify the process of anaerobic fermentation of cattle manure at the following process parameters: substrate concentration $8 \pm 0.5\%$ by COP, medium pH in the range of 6.9-7.2; temperature – $38 \pm 1^\circ\text{C}$, periodic mixing. The concentrations of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} ions were determined, at which the process of anaerobic fermentation of cattle manure is inhibited.

The effect of the simultaneous action of 2 heavy metal ions was studied and rational concentrations of Fe^{3+} – Cu^{2+} and Fe^{3+} – Cr^{3+} ion pairs were established, at which the process of manure fermentation is intensified; under the action of Fe^{3+} – Zn^{2+} , Cu^{2+} – Cr^{3+} the biogas yield decreases relative to the control, but the biomethane yield remains higher.

The effect of the simultaneous action of 3 heavy metal ions was studied and rational concentrations of Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} and Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} were established, at which the process of manure fermentation is intensified.

The effect of digestate enriched with microelements on the cultivation of corn, wheat and tomatoes was studied and it was found that it is possible to regulate the increase in the growth of green biomass of plants depending on the rate of application and the type of metal in the digestate.

A technological and hardware scheme for the biotechnology of cattle manure processing with the production of biogas and an increased content of biomethane in the presence of heavy metals was scientifically substantiated and proposed. The developed technological solutions were implemented in the design documentation of LLC "Pro-Energy" (section "Production Technology").

In the first section, the influence of various heavy metal ions on different stages of biogas production was determined. The sources of heavy metals entering the substrates used for biogas production were described. The biochemical mechanisms of the influence of metal ions on different stages of the anaerobic process and the mechanisms of adaptation of anaerobic microorganisms to heavy metals were determined. The feasibility of using digestate with heavy metal ions in crop production has been determined. The second section presents the research methods, description of the installation, methodology for conducting experiments, and composition of the raw materials studied. In the third section presents the results of studies on the study of the effect of the separate effect of heavy metal ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} , the effect of pair interaction of these ions and under the conditions of the simultaneous action of 3 ions; a mathematical description of the biogas yield under the two-component effect of metal ions on the process of anaerobic fermentation is given. The fourth section presents the results of research on the use of digestate with an increased content of heavy metal ions as a biofertilizer. The fifth section presents the developed technological and hardware scheme of the biotechnology of cattle manure processing with the production of biogas and an increased content of biomethane in the presence of heavy metals.

Personal contribution of the applicant. All the main results reflected in the dissertation work were obtained by the applicant personally. Planning of work, discussion of the direction of research and results were carried out together with the scientific supervisor. A laboratory installation for obtaining biogas in laboratory conditions was designed. Studies of different concentrations and different combinations of heavy metal ions on the biogas yield were conducted, a study of the effect of digestate on plant growth was conducted, and a hardware and technological scheme for obtaining biogas was created.

The dissertation work was carried out at the Department of Bioenergy, Bioinformatics and Ecobiotechnology of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", under the supervision of Doctor of Technical Sciences, Prof. Holub N.B. The work is the result of independent research by Shynkarchuk A.V.. Analysis of the results and preparation of publications based on the research results were carried out with the participation of co-authors.

11 scientific works have been published on the topic of the dissertation, including: 4 scientific articles, of which 3 articles are published in periodicals included in the Scopus scientometric database, 1 article in a foreign professional periodical, 7 abstracts of reports at all-Ukrainian and international conferences.

Keywords: bioenergy, biogas, biomethane, wastewater, microorganisms, biotechnology, fermentation, heavy metals, iron, copper, zinc, chromium, cattle manure, digestate.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових наукових виданнях України та інших країн:

1. Голуб Н.Б., Шинкарчук М.В., **Шинкарчук А.В.**, Синьхуа Ш., Йінг З., Козловець О.А. Проблемні питання при виробництві біогазу за використання жировмісних відходів шкіряної промисловості. Innov Biosyst Bioeng, 2019; vol. 3, no. 4:253-260. DOI: 10.20535/ibb.2019.3.4.185425. (Фахове видання. Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus; *(Особистий внесок здобувача: брав участь у проведенні експерименту та обробці результатів, написання статті; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні статті; Шинкарчук М.В.: брав участь у проведенні експерименту та обробці результатів, написання статті; Синьхуа Ш.: обговорення результатів, участь у написанні статті; Йінг З.: обговорення результатів, участь у написанні статті; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні статті).*

2. Голуб Н.Б., **Шинкарчук А.В.**, Козловець О.А., Синьхуа Ш. Вплив важких металів на процеси анаеробного зброджування біомаси асоціацією анаеробних мікроорганізмів. Innov Biosyst Bioeng, 2020, vol. 4, no. 4, 210–219. DOI: 10.20535/ibb.2020.4.4.211227. (Фахове видання. Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus). *(Особистий внесок здобувача: проведення літературного огляду за науковою тематикою, обробка літературних джерел та формування висновків, написання статті; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, участь у написанні статті; Козловець О.А.: участь у написанні розділу статті; Синьхуа Ш.: участь у пошуку актуальних літературних джерел у відкритому доступі, участь у написанні статті).*

3. Golub N., **Shynkarchuk A.**, Kozlovets O., Kozlovets M. Effects of Heavy Metal Ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+}) on the Productivity of Biogas and Biomethane Production. Advances in Bioscience and Biotechnology, 13, 1-14. DOI: 10.4236/abb.2022.131001. (Іноземне фахове видання (Угорщина). Входить до міжнародних наукометричних баз: Index Copernicus International, International Scientific Indexing, General ImpactFactor, SIS, DIIF, ISSUU та інші). *(Особистий внесок здобувача: підготовка лабораторної установки, проведення*

експериментального визначення впливу дії іонів металів на процес утворення біогазу та біометану, обробка результатів, формування висновків, написання статті; Golub N.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, формування висновків, участь у написанні статті; Kozlovets O.: підготовка лабораторної установки, обробка результатів, участь у написанні статті; Kozlovets M.: аналіз сировини, участь у написанні статті).

4. **Shynkarchuk A.**, Golub N., Kozlovets M., Kozlovets O., Dombrovskis M. Combined Effects of Heavy Metal Ions (Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} and Zn^{2+} - Cr^{3+}) on the Productivity of Biogas and Biomethane Production. Innov Biosyst Bioeng, 2026, vol. 10, no. 1. DOI: 10.20535/ibb.2026.10.1.354790. (Фахове видання. Входить до міжнародної наукометричної бази Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведення експериментального визначення впливу парної дії іонів металів на процес утворення біогазу та біометану, обробка результатів, формування висновків, написання статті; Golub N.: виконано постановку проблеми, формування висновків, обговорення результатів, участь у написанні статті; Kozlovets M.: аналіз сировини, участь у написанні статті; Kozlovets O.: підготовка лабораторної установки, обробка результатів, участь у написанні статті; Dombrovskis M.: обговорення результатів, порівняння отриманих результатів з практичними даними по виходу біогазу, участь у написанні статті).

Тези доповідей:

5. **Шинкарчук А.В.**, Козловець О.А., Голуб Н.Б. Вплив іонів важких металів на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні осадів стічних вод. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції (14-15 листопада 2019 р., м. Київ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – с. 222-223. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/32478>. (Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні літературного огляду та написанні тез; Козловець О.А.: участь у написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, участь у написанні тез).

6. Голуб Н.Б., Козловець О.А., Шинкарчук М.В., **Шинкарчук А.В.** Проблемні питання при виробництві біогазу за використання жировмісних відходів шкіряної промисловості. «Біотехнологія XXI століття»: матеріали XIV Всеукраїнської науковопрактичної конференції (20 травня 2020 р., м. Київ) [Текст] / Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2020. – 186 с. (ст. 145). *(Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні літературного огляду та написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні тез; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні тез; Шинкарчук М.В.: брав участь у проведенні експерименту та обробці результатів, написання тез.)*

7. Голуб Н.Б., **Шинкарчук А.В.**, Козловець О.А. Вплив іонів феруму на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21-22 травня 2020 р., м. Київ) / Укладач Д. Е. Бенатов. – К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2020. – 298 с. (106-107 сторінки). *(Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні експерименту та написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні тез; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні тез)*.

8. Голуб Н.Б., **Шинкарчук А.В.**, Козловець О.А. Вплив іонів важких металів на вихід біогазу. «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті»: матеріали XXII Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції (20-21 травня 2021 р., м. Київ) [Текст] – К.: Інтерсервіс, 2021. – 1104 с. (851-854 сторінки). *(Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні літературного огляду та написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні тез; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні тез)*.

9. **Шинкарчук А.В.**, Голуб Н.Б., Козловець М.В., Козловець О.А. Анаеробне зброджування осадів побутових стічних вод з надлишковою

концентрацією іонів важких металів. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» = Proceedings of the IV International Scientific-Practical Conference «Water Supply and Wastewater Disposal: designing, construction, operation and monitoring» (20-22 жовтня 2021 року, м. Львів) / Укладач: Д. Орачевська, Н. Вронська. – Львів: Львівська політехніка, 2021. – 221 с. (106-107сторінки). DOI: 10.23939/wswr2021. *(Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні літературного огляду та написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні тез; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні тез; Шинкарчук М.В.: брав участь у проведенні експерименту та обробці результатів, написання тез.).*

10. **Шинкарчук А.В., Голуб Н.Б., Козловець М.В., Козловець О.А.** Порівняння впливу дигестату, що містить додаткове джерело мікроелементів, на ріст рослин в перші 2 тижні вегетації. Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (7 грудня 2023 р., м. Київ) / Укладач Д. Е. Бенатов. – К.: Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 265 с. (183-185 сторінки). DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023>. *(Особистий внесок дисертанта: приймав участь у проведенні експерименту та написанні тез; Голуб Н.Б.: виконано постановку проблеми, обговорення результатів, участь у написанні тез; Козловець О.А.: обговорення результатів, участь у написанні тез; Шинкарчук М.В.: брав участь у проведенні експерименту та обробці результатів, написання тез.).*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ВПЛИВУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРОДУКУВАННЯ БІОГАЗУ І БІОМЕТАНУ	26
1.1 Вплив важких металів на анаеробне зброджування	26
1.1.1 Функціональна роль іонів металів у біогазогенезі: від кофакторів до токсикантів	26
1.1.2 Джерела надходження важких металів у субстрати, що використовуються для виробництва біогазу	28
1.2 Біохімічні механізми впливу іонів металів на стадії анаеробного процесу.....	32
1.2.1 Механізми токсичної дії іонів важких металів на анаеробні мікроорганізми	33
1.2.2 Вплив іонів металів на основні стадії утворення біогазу	34
1.2.2.1 Вплив на стадію гідролізу	35
1.2.2.2 Вплив на ацидогенез та ацетогенез	37
1.2.2.3 Вплив іонів металів на метаногенез	40
1.3 Вплив Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} на утворення біогазу.....	42
1.3.1 Вплив окремих іонів металів на утворення біогазу	43
1.3.1.1 Залізо (Fe^{2+} / Fe^{3+}).....	43
1.3.1.2 Мідь (Cu^{2+}).....	44
1.3.1.3 Цинк (Zn^{2+})	45
1.3.1.4 Хром (Cr^{3+} / Cr^{6+})	47
1.3.2 Комбінований вплив іонів важких металів	48
1.4 Адаптація анаеробних мікроорганізмів до важких металів	50
1.5 Використання дигестату та стічної води з іонами важких металів у рослинництві	52
Висновки до розділу 1.....	57
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	59
2.1 Вибір напрямків досліджень.....	59
2.2 Характеристика сировини для виробництва біогазу	62

2.2.1 Характеристика біологічного агента	63
2.2.2 Методика визначення сухого залишку, зольності та сухої органічної речовини	64
2.3 Визначення компонентного складу біогазу за допомогою інфрачервоного спектрофотометричного методу.....	66
2.4 Лабораторна біогазова установка	67
2.5 Дослідження використання дигестату як добрива	69
2.6 Математична обробка отриманих результатів.....	71
Висновки до розділу 2.....	72
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРОДУКУВАННЯ БІОГАЗУ ТА БІОМЕТАНУ У ПРОЦЕСІ АНАЕРОБНОГО ЗБРОДЖУВАННЯ ГНОЮ ВРХ.....	73
3.1 Аналіз виходу біогазу з гною великої рогатої худоби в процесі анаеробного зброджування під впливом дії іонів одного важкого металу (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+})	73
3.1.1 Вплив дії іонів феруму	74
3.1.2 Вплив дії іонів купруму.....	76
3.1.3 Вплив дії іонів цинку.....	78
3.1.4 Вплив дії іонів хрому (III)	80
3.1.5 Вплив однокомпонентної дії іонів металів на вихід біометану з біогазу з гною великої рогатої худоби в процесі анаеробного зброджування.....	82
3.2 Вплив дії 2-х іонів важких металів на виробництво біогазу.....	83
3.2.1 Вплив парної взаємодії іонів Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} на вихід біогазу	84
3.2.2 Вплив парної взаємодії іонів Cu^{2+} - Fe^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} на вихід біогазу	86
3.2.3 Вплив парної взаємодії іонів Zn^{2+} - Cu^{2+} , Zn^{2+} - Fe^{3+} , Zn^{2+} - Cr^{3+} на вихід біогазу	88
3.2.4 Вплив парної взаємодії іонів Cr^{2+} - Fe^{3+} , Cr^{3+} - Zn^{2+} , Cr^{3+} - Cu^{2+} на вихід біогазу	90
3.3 Вплив 3-х іонів важких металів на вихід біогазу з гною ВРХ.....	92
3.4 Математичний опис виходу біогазу при двокомпонентній дії Cu^{2+} - Fe^{3+} на систему зброджування	95

Висновки до розділу 3.....	98
РОЗДІЛ 4 ВИКОРИСТАННЯ ДИГЕСТАТУ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК БІОДОБРИВА	101
4.1 Дигестат як добриво для сільськогосподарських культур.....	101
4.2 Розрахунок норми внесення дигестату	102
4.3 Результати дослідження	106
4.3.1 Результати вирощування зернових культур в лабораторних умовах ...	106
4.3.2 Результати вирощування томатів у відкритому ґрунті.....	107
4.4 Перерахунок вартості дигестату на добрива	109
Висновки до розділу 4.....	110
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З БІОМАСИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ	112
5.1 Біотехнологія одержання біогазу з сировини з високим вмістом важких металів.....	114
5.2 Економічний розрахунок одержання біогазу за запропонованою технологією	131
Висновки до розділу.....	132
ВИСНОВКИ	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	135
Додаток А	154
Додаток Б.....	157
Додаток В	166

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

A3 – анаеробне зброджування

BM – важкі метали

ЛЖК – леткі жирні кислоти

LCFA (Long-Chain Fatty Acids) – довголанцюгові жирних кислот

SCFA (Short-Chain Fatty Acids) – коротколанцюгові жирних кислот

SCOD (Soluble Chemical Oxygen Demand) – розчинна хімічна потреба в кисні

OLR (Organic Loading Rate) – органічний коефіцієнт завантаження

DIET (Direct Interspecies Electron Transfer) – прямий міжвидовий перенос електронів

IET (Interspecies Electron Transfer) – міжвидовий перенос електронів

MCR (methyl-coenzyme M reductase) – метил-коензим М-редуктаза

SAO (Syntrophic Acetate Oxidation) – синтрофне окиснення ацетату

ROS (Reactive Oxygen Species) – реактивні форми кисню

ТПВ – тверді побутові відходи

ДСТУ – державний стандарт України

COP – сухі органічні речовини

CP – сухі речовини

A – зольність

BPX – велика рогата худоба

ВДЕ – відновлювальні джерела енергії

ООН – Організація Об'єднаних Націй

NDIR (Non-Dispersive Infrared) – недисперсійний інфрачервоний метод вимірювання складу газу

ННЦ «ІЗ НААН» – Національний науковий центр «Інститут землеробства Національної академії аграрних наук України»

TM – торгова марка

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах глобальних кліматичних змін та необхідності скорочення споживання викопних палив особливого значення набуває розвиток відновлюваної енергетики, зокрема біоенергетики, яка базується на використанні органічної сировини. Для України, як аграрної держави, одним із перспективних напрямів є виробництво біогазу та біометану з відходів тваринництва, насамперед гною ВРХ. Використання такого ресурсу дозволяє не лише отримувати відновлювану енергію, але й вирішувати екологічні проблеми утилізації відходів.

Актуальність досліджень у цій сфері підтверджується міжнародними кліматичними зобов'язаннями, зокрема положеннями Паризької угоди в межах Рамкової конвенції ООН про зміну клімату (2015), що передбачають скорочення викидів парникових газів та розвиток низьковуглецевих технологій. Важливу роль у цьому процесі відіграє виробництво біометану, як екологічно чистого енергоресурсу, що відповідає сучасним вимогам декарбонізації енергетики.

Особливого значення набуває використання гною ВРХ, як сировини для біогазових технологій, оскільки відповідно до Директиви (ЄС) 2018/2001 та Директиви (ЄС) 2023/2413 він віднесений до категорії «advanced feedstocks», що забезпечує пріоритетну підтримку та підвищену енергетичну цінність біопалива [1, 2]. Біометан, отриманий з гною, характеризується високим потенціалом скорочення викидів парникових газів за рахунок запобігання емісіям метану при традиційному зберіганні органічних відходів, що відповідає кліматичним цілям Європейського Союзу.

Водночас одним із факторів, що суттєво впливають на ефективність процесу анаеробного зброджування, є наявність у сировині іонів важких металів. З одного боку, такі елементи, як Fe, Cu та Zn, у мікроконцентраціях виступають, як необхідні кофактори ферментних систем анаеробних мікроорганізмів, беручи участь у ключових біохімічних процесах метаногенезу. З іншого боку, їх підвищені концентрації можуть призводити до інгібування мікробного консорціуму, порушення синтрофних взаємодій та зниження виходу біогазу. Особливої актуальності ця проблема набуває в умовах збільшення обсягів біомаси,

контамінованої важкими металами, зокрема внаслідок антропогенного навантаження та військових дій на території України, що спричинює накопичення такої біомаси, як відходів на полігонах ТПВ у зв'язку з відсутністю в Україні технологій переробки.

Над дослідженням впливу важких металів на процес анаеробного зброджування працювало багато вчених, зокрема: Голуб Н.Б., Wang D, Ai J, Shen F, Kadam R, Panwar NL, Kumar R, Roussel J, Carliell-Marquet C, Dumas C, Chen S, Zhang Y, Zhong H, Koesnandar, S., Cao X, Wang Y, Oleńska E, Małek W, Swiecicka I, Wójcik M, Thijs S, Vangronsveld, J. Legros S, Charnier C та інші.

Не дивлячись на різноманіття напрямів даного дослідження, лишалися не встановлені чіткі діапазони концентрацій іонів важких металів, зокрема Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , на анаеробне зброджування сировини, не встановлено їх комбінований вплив, що потребує додаткового дослідження та науково-технічного підходу.

Невирішеним та актуальним питанням залишається можливість підвищення виходу біогазу та біометану в ньому при зброджуванні гною ВРХ за рахунок додавання джерела іонів важких металів, або косубстратів, що містять іони важких металів.

Також не досліджено питання використання дигестату та стічної води після процесу метанового зброджування, що містить підвищений вміст іонів важких металів, як добрива, а, саме, вплив таких добрив на вирощування сільськогосподарських культур. Тому, актуальним є дослідження впливу дигестату, що містить іони важких металів, на ріст і розвиток рослин.

Таким чином, встановлення закономірностей впливу іонів важких металів на процес анаеробного зброджування, визначення їх оптимальних концентрацій та умов взаємодії є важливим науково-практичним завданням, спрямованим на підвищення ефективності біогазових технологій.

Дисертаційна робота присвячена актуальним питанням дослідження анаеробного процесу зброджування гною ВРХ, включаючи вплив на цей процес інгібуючих сполук (іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) та варіантів інтенсифікації виробництва біогазу і біометану за рахунок цих же іонів важких металів. Тема

дисертаційної роботи спрямована на вдосконалення біотехнологічних методів переробки відходів і раціонального використання вторинної сировини, що дозволяє вирішити актуальні екологічні проблеми та повністю збігається з пріоритетами, визначеними Законом України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (№ 2623-III) та стратегією інноваційного розвитку до 2030 року.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дослідження було обґрунтування та розробка біотехнологічних рішень отримання біогазу з сировини, що містить іони важких металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- дослідити процес отримання біогазу за різних концентрацій іонів важких металів та визначити раціональний вміст іонів, що дають максимальний вихід метану;
- визначити вплив одночасної дії двох іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} на процес одержання біогазу та вміст метану в ньому;
- визначити вплив одночасної дії трьох іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} на процес одержання біогазу та вміст метану в ньому;
- визначити вплив дигестату збагаченого іонами важких металів на вирощування сільськогосподарських рослин;
- розробити технологічну та апаратурну схем переробки біомаси з додаванням іонів важких металів з метою підвищеного виробництва біогазу та біометану.

Об'єктом досліджень є біотехнологія отримання біогазу із біомаси, що містить іони важких металів.

Предметом досліджень є параметри одержання біогазу при ферментації біомаси, що містить іони важких металів.

Методи дослідження. Для виконання поставлених завдань у процесі дослідження використано: для визначення характеристик процесу – електрохімічні методи аналізу (рН-метрія); для визначення кількості сухої органічної речовини та зольності – гравіметричний метод; для визначення якісного складу біогазу – метод

недисперсійної інфрачервоної спектроскопії (NDIR); для обробки результатів досліджень та розробки технологічної та апаратурної схем – методи теорії графів (MSExcel та AutoCAD).

Наукова новизна одержаних результатів:

- встановлено закономірності впливу іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} на анаеробне зброджування гною ВРХ в залежності від їхньої концентрації, та отримано науково обґрунтовані діапазони концентрацій іонів, за яких досягається підвищення виходу біогазу та вмісту метану без проявів інгібування анаеробного мікробного консорціуму;
- вперше визначено синергізм та антагонізм сумісної комбінованої дії іонів важких металів (Fe^{3+} – Cu^{2+} , Fe^{3+} – Zn^{2+} , Fe^{3+} – Cr^{3+} , Cu^{2+} – Zn^{2+} , Cu^{2+} – Cr^{3+} , Zn^{2+} – Cr^{3+} та їх трикомпонентних систем) на вихід біогазу та метану;
- дістало подальший розвиток роль іонів металів у регуляції гідрогенотрофного шляху метаногенезу, за раціонального мікроелементного складу (Fe, Cu, Zn та Cr), що сприяє ефективнішій утилізації водню, стабілізації синтрофних взаємодій та збільшенню частки біометану в біогазі.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у встановленні раціональних концентрацій іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , за яких збільшується виробництво біогазу та вміст біометану в біогазі за мезофільних умов.

Особистий внесок дисертанта. Результати роботи, які викладено в дисертації, одержані автором особисто. Планування роботи та обговорення результатів проводили спільно із науковим керівником. Автором особисто проведено конструювання лабораторної установки, вибрано та визначено раціональні параметри отримання біогазу при ферментації гною ВРХ, проведено батч-тести з визначенням впливу одно-, дво- та трикомпонентного впливу 4-х іонів металів, проведено дослідження впливу дигестату та стічної води на ріст рослин, виконано розробку апаратурної та технологічної схем отримання біогазу.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що наведені в дисертації, доповідались на міжнародних та всеукраїнській наукових конференціях: VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода.

Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 14-15 листопада 2019 р.), XIV Всеукраїнська науково-практична конференції «Біотехнологія XXI століття» (м. Київ, 20 травня 2020), XXI Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 21-22 травня 2020 р.), XXII Міжнародна науково-практична онлайн-конференція «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (м. Київ, 20-21 травня 2021 р.), IV Міжнародна науково-практична конференція «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (м. Львів, 20-22 жовтня 2021 року), XXIII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 7 грудня 2023 р.).

Структура дисертації та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаної літератури, який містить 176 найменувань та 3 додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 134 загальних сторінках, включаючи 12 таблиць та 36 рисунків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає напрямам розвитку науки і техніки «Рациональне природокористування» та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні до 2030 року, а саме: «Вдосконалення хімічних технологій, нові матеріали, розвиток біотехнологій»; «Охорона і оздоровлення людини та навколишнього середовища».

Дисертаційна робота виконана на кафедрі біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., доц. Голуб Н.Б. Робота є результатом самостійних досліджень Шинкарчука А.В. Аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами досліджень виконано за участі співавторів.

Роботу виконано за темами кафедри: «Розробка наукових засад переробки відходів різного походження з одержанням корисних продуктів» . Номер державної реєстрації роботи: 0121U113603 (2021-2026).

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення дисертаційної роботи полягає у встановленні раціональних концентрацій іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , за яких збільшується виробництво біогазу та вміст біометану в біогазі за мезофільних умов.

Визначено вплив іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} та встановлено раціональні концентрації іонів важких металів, які інтенсифікують процес анаеробного зброджування гною ВРХ при наступних параметрах процесу: концентрація субстрату $8 \pm 0,5$ % за СОР, рН середовища в діапазоні – 6,9-7,2; температура – $37 \pm 1^\circ\text{C}$, перемішування періодичне. Встановлені концентрації іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} , за яких відбувається інгібування процесу анаеробного зброджування гною ВРХ.

Досліджено вплив одночасної дії 2-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації пар іонів Fe^{3+} - Cu^{2+} та Fe^{3+} - Cr^{3+} , за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною; при дії Fe^{3+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} вихід біогазу падає відносно контролю, але вихід біометану при цьому залишається більший.

Досліджено вплив одночасної дії 3-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} та Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} , за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною.

Встановлені покращені показники вирощування зеленої біомаси сільськогосподарських рослин при застосування дигестату та стічної води з метантенка, що містить іони важких металів, створюють підґрунтя для застосування такого дигестату у сільському господарстві, що дозволить створити додаткове джерело прибутку при виробництві біогазу.

Науково обґрунтовано та запропоновано технологічну та апаратурну схеми біотехнології переробки гною ВРХ з отриманням біогазу та підвищеного вмісту біометану за наявності вмісту важких металів. Розроблені технологічні рішення впроваджено у проектну документацію ТОВ «Про-Енерджі» (розділ «Технологія виробництва»).

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ВПЛИВУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРОДУКУВАННЯ БІОГАЗУ І БІОМЕТАНУ

1.1 Вплив важких металів на анаеробне зброджування

В промислових умовах виробництва біогазу, перш ніж запустити нову сировину в процес, проводять лабораторні дослідження на вміст макро- і мікроелементів, зокрема на: ферум (Fe), купрум (Cu), нікель (Ni), молібден (Mo), цинк (Zn), олово (Sn), ртуть (Hg), хром (Cr), кадмій (Cd), свинець (Pb) та кобальт (Co) [3, 4].

Частина з цих елементів (Ni, Mo, Co) є незамінними мікроелементами для окремих ферментних систем анаеробних мікроорганізмів і беруть участь у функціонуванні гідрогеназ, форміатдегідрогеназ та метаногенних кофакторів [5-7].

Водночас такі метали, як Hg, Cd, Pb та Sn, не виконують біологічно корисних функцій і навіть у низьких концентраціях можуть проявляти високу токсичність, інгібуючи ферментативну активність, порушуючи клітинні мембрани та дестабілізуючи синтрофні взаємодії в мікробних консорціумах [8-10]. Наприклад, при наявності високих концентрацій сполук таких елементів у сировині виробник біогазу відмовиться від її постачання та застосування на біогазовому підприємстві.

Однак, такі важкі метали як: Fe, Cu, Zn, Cr можуть виступати як коферментами, так і інгібіторами процесу синтезу біогазу – на це впливають концентрація іонів металів, валентність металу та форма надходження, наявність та вплив сполук інших металів тощо [4, 11-13].

1.1.1 Функціональна роль іонів металів у біогазогенезі: від кофакторів до токсикантів

Анаеробне зброджування (АЗ) є багатостадійним мікробіологічним процесом, у якому послідовно взаємодіють різні види бактерій, ацидогени, ацетогени/синтрофи та метаногенні археї. Іони металів відіграють ключову роль у

функціонуванні анаеробних мікробних консорціумів при АЗ, насамперед як структурні та каталізуючі компоненти коферментів і металоферментів, задіяних у всіх стадіях отримання біогазу.

Зокрема, нікель (Ni) є центральним елементом коферменту F₄₃₀, що входить до активного центру, метил-коензим-М-редуктази – ферменту, який каталізує фінальну реакцію утворення метану, як в ацетокластичному, так і в гідрогенотрофному шляхах [5, 6].

Кобальт (Co) входить до складу кобаламінів (вітамін B₁₂-подібних коферментів), необхідних для метильних переносів у метаногенних археях [3, 6].

Молібден (Mo) і вольфрам (W) є компонентами форміатдегідрогеназ і оксидоредуктаз, що забезпечують перенесення електронів і функціонування синтрофних реакцій [5, 14].

Залізо (Fe), у свою чергу, широко представлене в залізо-сірчаних кластерах (Fe–S), ферредоксинах та гідрогеназах, відіграючи вирішальну роль у підтриманні електронного транспорту, редокс-балансу та стабільності мікробного метаболізму в анаеробних умовах [5, 11].

Поряд із цим, мідь (Cu) у слідових концентраціях може брати участь у функціонуванні окремих оксидоредуктаз і ферментів електронного переносу, а цинк (Zn) виконує структурну та регуляторну роль у ряді дегідрогеназ і ферментів кислотогенезу [12, 15].

Хром (Cr³⁺/Cr⁶⁺) вирізняється тим, що токсичність визначається насамперед валентним станом: Cr(VI) є значно токсичнішим та мобільнішим, тоді як Cr(III) зазвичай менш біодоступний і частіше переходить у зв'язані форми. Хром у тривалентній формі (Cr³⁺) за низьких концентрацій може опосередковано стабілізувати ферментативні системи та редокс-умови середовища [13].

Таким чином, за оптимального мікроелементного складу Cu, Zn і Cr, подібно до Fe, Ni, Co та Mo, здатні сприяти підтриманню активності анаеробного мікробіоценозу та ефективності процесів утворення біогазу [5, 15].

Водночас іони металів можуть виступати інгібіторами анаеробного зброджування за перевищення оптимальних концентрацій або за наявності

біодоступних токсичних форм. Основними інгібіторами вважають Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} , які здатні пригнічувати активність ферментів шляхом зв'язування з тіоловими та імідазольними групами білків, заміщення есенціальних металів у активних центрах, порушення проникності клітинних мембран і дестабілізації протонного та іонного гомеостазу. Особливо чутливими до дії важких металів є синтрофні бактерії та метаногенні археї, оскільки навіть незначне інгібування гідрогеназ або метилредуктаз призводить до накопичення водню й летких жирних кислот (ЛЖК), що термодинамічно блокує подальший перебіг процесу. Таким чином, вплив іонів металів на анаеробне зброджування має виражений концентраційно- та формозалежний характер, поєднуючи життєво необхідні коферментні функції з потенційною токсичною дією [9, 10, 15].

У контексті дисертаційної роботи ключовими елементами для дослідження було обрано Fe, Cu, Zn та Cr, що часто присутні у рослинній біомасі та гної великої рогатої худоби (ВРХ) і здатні одночасно виступати, як і корисні мікроелементи, так і інгібітори [16].

1.1.2 Джерела надходження важких металів у субстрати, що використовуються для виробництва біогазу

У біогазових технологіях на основі рослинної біомаси та гною ВРХ важкі метали надходять у систему, як з «природних» геохімічних джерел, так і через антропогенні ланцюги (агротехнології, корми, ветеринарія, техногенний пил) [17, 18]. Для гною та гноївки тваринництва важливим чинником є те, що значна частина металів, які надходять у тваринний організм, не засвоюється повністю і виводиться з екскрементами [19, 20].

Найчастіше у гної фіксують підвищені концентрації Cu та Zn, що пов'язують не тільки із використанням мінеральних добавок у раціонах, а й з особливостями ведення профілактичних заходів (наприклад, знезараження копит поголів'я) у господарстві; це робить гній потенційним носієм металів у біогазовому субстраті та, надалі, в дигестаті [19, 21]. Системні (масо-балансові) оцінки для

великомасштабного скотарства також вказують на домінування Cu і Zn серед металів у гної та на значення цих елементів як факторів, що можуть обмежувати агрономічне повернення органічних добрив у ґрунти [20, 22].

У гної великої рогатої худоби залізо надходить переважно з кормів (злакові, силосні культури, комбікорми), мінеральних добавок та природного ґрунтового забруднення кормової маси, води, а також унаслідок абразивного зносу металевих елементів обладнання для заготівлі, транспортування та зберігання кормів [19, 23]. Значна частка феруму, що надходить з кормами та водою для напування, не засвоюється організмом тварин і виводиться з екскрементами, внаслідок чого у гної він акумулюється у різних хімічних і фізико-хімічних формах: орґано-зв'язані форми Fe, асоційовані з гуміновими та фульвокислотами, а також мінеральні фракції, представлені фосфатами заліза, окисдно-гiдроксидними сполуками (Fe (III)-оксиди та гiдроксиди) і залізо-сірчаними комплексами. За анаеробних умов зберігання гною можливе часткове відновлення Fe (III) до біодоступніших форм Fe (II), що підвищує реакційну здатність феруму та його участь у редокс-процесах [11, 23]. Одночасно значна частина заліза міцно фіксується у твердій фазі гною внаслідок сорбції на орґанічній речовині та мінеральних частках ґрунтового походження, що зумовлює гетерогенність його біодоступності та різноспрямований вплив на процеси анаеробного зброджування [11, 18].

Хром у гної ВРХ зазвичай присутній у менших концентраціях, однак його надходження можливе через домішки у кормах і мікродобавках, контаміновану воду для напування, а також із ґрунтовими частками; зазвичай він акумулюється у відновленій тривалентній формі (Cr^{3+}), асоційованій з орґано-мінеральними комплексами [13, 17, 24].

У рослинних субстратах, що використовуються для виробництва біогазу (силосні культури, енергетичні рослини, рослинні рештки), джерела металів включають:

- природне поглинання з ґрунту;
- забруднення ґрунтів і пилове осадження поблизу доріг/промислових зон, воєнних дій;

- внесення мінеральних добрив, мікродобрив та засобів захисту рослин;
- технологічне «вторинне» забруднення (контакт із металевими поверхнями під час збирання, транспортування й подрібнення) [2, 17, 25].

Залізо у рослинних субстратах, що використовуються для анаеробного зброджування, є одним із найпоширеніших мікроелементів і надходить у біомасу переважно внаслідок кореневого поглинання з ґрунту, а також разом із ґрунтовими домішками. У рослинах ферум виконує ключові фізіологічні функції, входячи до складу цитохромів, ферредоксинів і залізо-вмісних ферментів фотосинтетичного та дихального метаболізму, у зв'язку з чим його значна частина локалізується у біологічно зв'язаних формах. Водночас у рослинній біомасі, призначеній для біогазових установок, істотна частка Fe може бути представлена небіологічними формами, асоційованими з мінеральними частинками ґрунту, оксидами та гідроксидами заліза, а також органо-мінеральними комплексами [26, 27].

Мідь є есенціальним мікроелементом для рослин і надходить у біомасу переважно шляхом кореневого поглинання з ґрунту, де вона присутня у вигляді іонних форм або комплексів з органічними речовинами. У рослинних тканинах Cu локалізується переважно у зв'язаному стані – у складі металопротеїнів, ферментів окисно-відновного метаболізму та в асоціації з клітинними стінками, що обмежує її мобільність, але водночас сприяє накопиченню у надземній біомасі за підвищеного вмісту у ґрунті [25, 28]. Додатковим джерелом Cu у рослинних субстратах є застосування купрумвмісних добрив і засобів захисту рослин, а також осадження техногенного пилу, що зумовлює варіабельність концентрацій і форм знаходження міді у сировині.

Хром у рослинних субстратах має переважно екзогенне походження і надходить у біомасу з контамінованих ґрунтів, зрошувальної води та атмосферних опадів. За нормальних умов рослини обмежено поглинають Cr, причому домінуючою формою є тривалентний хром (Cr^{3+}), який характеризується низькою рухомістю та схильністю до комплексоутворення з органічними компонентами ґрунту [13, 24, 29]. Однак за наявності рухоміших форм Cr(VI) можливе їх відновлення у кореневій зоні або в тканинах рослин з подальшим зв'язуванням у

клітинних структурах. У результаті у рослинній біомасі хром переважно фіксується у зв'язаних, малобіодоступних формах, проте за підвищених концентрацій у ґрунті може відбуватися його накопичення у надземній масі, що має принципове значення для подальшої поведінки Cr під час анаеробного зброджування та оцінки екологічних ризиків використання дігестату [29].

Цинк є типовим мікроелементом мінерального живлення і надходить у рослинну біомасу переважно шляхом кореневого поглинання з ґрунту у вигляді двовалентних іонів або слабо зв'язаних комплексів з органічною речовиною [21, 25]. За нормальних агрохімічних умов цинк акумулюється переважно у зв'язаних та фізіологічно контрольованих формах, однак за підвищеного вмісту у ґрунті або внаслідок застосування цинковмісних добрив і органічних відходів можливе його надлишкове накопичення у надземній біомасі. У результаті цинк у рослинній сировині представлений поєднанням біодоступних і міцно зв'язаних форм, що визначає його подальшу поведінку під час анаеробного зброджування, зокрема можливий перерозподіл між фазами, утворення сульфідних або органо-мінеральних комплексів і варіабельний вплив на мікробіологічні стадії продукування біогазу [25, 30].

У результаті вміст Fe, Cu, Zn, Cr у гної та рослинній сировині може суттєво варіювати, що ускладнює прогноз ефекту на АЗ без урахування форми металів та їх зв'язування з органічними сполуками [17, 18]. Одночасно нестача цих металів може негативно впливати на процес виробництва біогазу, і розуміння рівня вмісту іонів цих металів у системі та можливість додавання оптимальних доз дозволить збільшити виробництво біогазу та біометану.

Важливим є і те, що під час АЗ метали не зникають, а перерозподіляються між фазами (рідка/тверда) та формами зв'язування. Дослідження [11, 31] показують, що після зброджування Cu та Zn можуть переходити у більш стійкі (зокрема сульфідні та органо-мінеральні) форми, змінюючи як токсичність для мікробіоценозу в реакторі, так і потенційні екологічні наслідки при внесенні дігестату в ґрунт.

1.2 Біохімічні механізми впливу іонів металів на стадії анаеробного процесу

Ефективність функціонування анаеробної асоціації мікроорганзмів під час продукування біогазу визначається не лише складом субстрату та технологічними параметрами, а й вмістом мікроелементів, насамперед наявністю іонів металів, які беруть участь у ключових ферментативних реакціях переносу електронів і відновлення вуглецевих сполук [5]. На відміну від аеробних систем, в анаеробному середовищі роль металів є критичною, оскільки специфічні метали є необхідними коферментами для ключових оксидоредуктаз, гідрогеназ та металоферментів метаногенних архей, і без них процес сильно обмежений або навіть зупиняється [32].

Нами [33] та іншими авторами [34] доведено, що оптимальні концентрації окремих іонів металів здатні не лише стабілізувати анаеробний процес, а й підвищувати вихід метану та частку біометану в біогазі. Це зумовлено стимуляцією активності метаногенних архей, покращенням синтрофної взаємодії та ефективнішим використанням відновлювальних еквівалентів (H_2 , форміату) [33, 34]. Особливо важливим у цьому контексті є гідрогенотрофний шлях метаногенезу, який базується на відновленні CO_2 воднем і вважається більш термодинамічно стабільним за умов підвищених органічних навантажень та наявності інгібіторів ацетокластичного метаногенезу [35].

Позитивний вплив іонів металів на гідрогенотрофний шлях зумовлений їх участю у функціонуванні гідрогеназ, форміатдегідрогеназ, ферредоксинів та металоферментів метаногенних архей. Зокрема, іони металів Ni, Co, Fe та Mo є структурними компонентами або активаторами ферментів, що забезпечують перенесення електронів від H_2 або форміату до кінцевого акцептора – CO_2 . За достатнього мікроелементного забезпечення зростає швидкість утилізації водню, знижується його парціальний тиск, що, у свою чергу, стабілізує синтрофні реакції ацетогенезу та сприяє підвищенню частки метану у біогазі [6, 26].

Водночас біохімічний ефект іонів металів має виражений концентраційно- та формозалежний характер. Ті самі елементи, які за слідових концентрацій виконують коферментні функції та стимулюють метаногенез, за надлишку або у біодоступних токсичних формах можуть порушувати клітинний метаболізм, змінювати структуру мікробного консорціуму та призводити до інгібування окремих стадій анаеробного процесу. Тому для розуміння реального впливу металів на анаеробне зброджування необхідно розглядати біохімічні механізми токсичності, які реалізуються на молекулярному та клітинному рівнях.

1.2.1 Механізми токсичної дії іонів важких металів на анаеробні мікроорганізми

Узагальнення сучасних досліджень дозволяє виділити кілька основних класів механізмів токсичної дії іонів важких металів на анаеробний мікробний консорціум:

1) Найбільш поширеним механізмом є інгібування ферментативної активності шляхом взаємодії іонів металів з функціональними групами білків, насамперед тіоловими ($-SH$), імідазольними та карбоксильними. Такий механізм характерний для Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} і призводить до пригнічення активності гідрогеназ, дегідрогеназ та метаногенних редуктаз, що безпосередньо впливає на швидкість утворення метану [8, 36]. Метаногенні археї при цьому виявляють підвищену чутливість порівняно з ацидогенними бактеріями.

2) Важливим механізмом є порушення іонного та протонного гомеостазу клітин, що реалізується через зміну проникності клітинних мембран та дестабілізацію електрохімічного градієнта на цитоплазматичній мембрані, який забезпечує синтез АТФ та енергетичний метаболізм клітини. Цей ефект характерний для Cu , Zn , $Cr(VI)$, Hg та Ni за підвищених концентрацій і супроводжується зниженням синтезу АТФ та загальної метаболічної активності мікроорганізмів [37]. У синтрофних системах навіть незначні зміни енергетичного

балансу призводять до накопичення водню та летких жирних кислот, що термодинамічно блокує подальший перебіг процесу [38].

3) Окрему групу становлять механізми, пов'язані з окиснювально-відновним стресом та утворенням реактивних форм кисню або псевдоокиснювальних еквівалентів. Хоча анаеробні системи функціонують у відновному середовищі, іони таких металів, як Fe, Cu та Cr, можуть каталізувати побічні редокс-реакції або порушувати внутрішньоклітинний баланс відновлених коферментів. За їх надлишку це призводить до пошкодження мембран, білків і нуклеїнових кислот, а також до зміни структури мікробної асоціації [39, 40].

4) Останнім механізмом є конкуренція та заміщення есенціальних металів у активних центрах ферментів, що особливо характерно для іонів Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} та Hg^{2+} . Ці метали не виконують біологічно корисних функцій, але здатні витіснити Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} або Zn^{2+} з коферментних комплексів, порушуючи функціонування гідрогенотрофного та ацетокластичного шляхів метаногенезу [13, 24]. У результаті знижується швидкість утилізації H_2 і форміату, що негативно позначається на стабільності консорціуму.

Таким чином, токсична дія іонів важких металів на анаеробні мікроорганізми реалізується через комбінацію ферментативного інгібування, енергетичної дестабілізації, редокс-дисбалансу та порушення синтрофних взаємодій. Водночас за оптимального мікроелементного складу ті самі метали можуть виконувати регуляторну та стимулювальну роль, що підтверджує необхідність комплексного підходу до оцінки їх впливу на процес анаеробного зброджування та утворення біометану [34, 39].

1.2.2 Вплив іонів металів на основні стадії утворення біогазу

A3 – це не просто ефективна біоенергетична стратегія для обробки органічних відходів (наприклад, гною тварин, соломи та харчових відходів), з якої можна вилучити біометан з біогазу, а, в першу чергу, адаптація різних видів мікроорганізмів під попередні мікробні процеси, суть яких полягає в завершенні

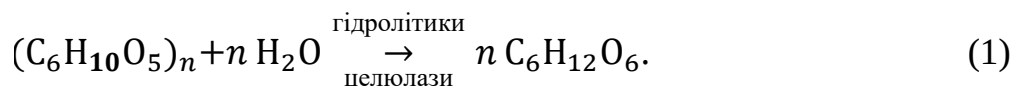
трьох стадій: гідролізу, ацидогенезу (ацетогенезу) та метаногенезу через синтрофічну співпрацю між неметаногенами та метаногенами.

У цьому синтрофічному метаболізмі між синтрофними бактеріями та метаногенами найповільніша кінетика стає етапом, що лімітує швидкість усього процесу адаптації: субстрат є складною органічною речовиною або вуглеводом, гідроліз якого є етапом, що лімітує швидкість [41]. Іншими етапами, що лімітують швидкість, є утилізація довголанцюгових жирних кислот (LCFA), коротколанцюгових жирних кислот (SCFA) та виробництво метану [42, 43].

Головною проблемою анаеробного розкладання є подолання властивого бар'єру масообміну між складними органічними речовинами та анаеробними мікроорганізмами [44]. Оскільки існують великі відмінності в чутливості до навколишнього середовища, підтримка добрих синтрофічних взаємовідносин між неметаногенами та метаногенами є ключем до стабілізації системи анаеробного розкладу, однак високі концентрації важких металів ще більше перешкоджають ефективному АЗ. Показано [45], що тривала присутність металів може призводити до зниження метаногенної активності, зміщення структури мікробної спільноти, селекції більш металостійких таксонів. Водночас за помірних концентрацій мікробіологічна система демонструвала часткову адаптацію та відновлення продуктивності, не дивлячись на складність відновлення активності анаеробних мікроорганізмів після анаеробної детоксикації, викликаной важкими металами [45].

1.2.2.1 Вплив на стадію гідролізу

Гідроліз часто є лімітуючою стадією АЗ саме для твердих субстратів, оскільки швидкість визначається секрецією та стабільністю екзоензимів (целюлази, протеази, ліпази) і адсорбцією ферментів на частинках біомаси. На цьому етапі домінують гідролітичні бактерії, наприклад, *Clostridium*, *Bacteroides* та ін. (табл. 1.1), які розщеплюють полімери до розчинних мономерів [46]:



Серед видів механізму впливу на стадію гідролізу виділяють такі:

- **інактивація екзоферментів**, що призводить до порушення секреції. Надлишок Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} та ін. здатен зв'язуватися з функціональними групами білків (тіоли, імідазоли), змінювати конформацію ферментів, пригнічувати їх активність і гальмувати ріст гідролітиків. Це проявляється як зниження швидкості солюбілізації (SCOD) і повільніша підготовка субстрату для наступних стадій [42, 47]. За наявності надлишку $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ можна розглядати зменшення ефективної активності ферментів:

$$v_{\text{hyd}} = k_{\text{hyd}} \cdot f(\text{HM}) \cdot S, 0 < f(\text{HM}) < 1 \quad (2)$$

де $f(\text{HM})$ функція інгібування, що відображає інактивацію ферментів/пригнічення гідролітиків. Практично це часто проявляється накопиченням твердих фракцій і зсувом екстремуму процесу в бік гідролізу [42, 48];

Таблиця 1.1

Основні мікроорганізми анаеробного консорціуму в утворенні біогазу

Стадія	Функціональна група	Типові роди / таксони	Основні функції	Джерело
Гідроліз	Гідролітичні бактерії	<i>Clostridium</i> , <i>Ruminococcus</i> , <i>Bacteroides</i> , <i>Caldicellulosiruptor</i> , <i>Fibrobacter</i>	Секреція целюлаз, протеаз, ліпаз; деполімеризація біополімерів	[49, 51, 52]
	Анаеробні грибоподібні бактерії (у деякій рослинній біомасі)	<i>Orpinomyces</i> (в рубцевих системах)	Розклад складної рослинної клітковини	[46]
Ацидогенез	Первинні ферментативні бактерії	<i>Clostridium</i> , <i>Enterobacter</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Streptococcus</i>	Перетворення моносахаридів і амінокислот у ЛЖК, спирти, H_2 , CO_2	[49, 50, 52]
	Протеолітичні бактерії	<i>Peptostreptococcus</i> , <i>Proteiniphilum</i>	Деградація амінокислот з утворенням NH_4^+ і ЛЖК	[51, 52]

Ацетогенез (синтрофний)	Синтрофні ацетогени	<i>Syntrophomonas</i> , <i>Syntrophobacter</i> , <i>Pelotomaculum</i> , <i>Desulfotomaculum</i>	Окиснення пропіонату, бутирата та етанолу до ацетату + H ₂	[42, 49, 53]
Ацетогенез	Номоацетогени	<i>Acetobacterium</i> , <i>Clostridium aceticum</i>	Відновлення CO ₂ до ацетату (шлях Вуда– Люнгдаля)	[50, 51, 54]
Метаногенез	Ацетокластичні археї	<i>Methanosaeta</i> (<i>Methanothrix</i>), <i>Methanosarcina</i>	$\text{CH}_3\text{COO}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	[49-54]
	Гідрогенотрофні археї	<i>Methanobacterium</i> , <i>Methanospirillum</i> , <i>Methanoculleus</i>	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	[50-52]

- **мембранні ефекти**, що призводять до зміни структури матриксу й енергетичного “витоку”. Токсичні метали можуть підвищувати проникність мембран, порушувати іонний/протонний гомеостаз і зменшувати енергетичну ефективність клітин гідролітичної групи, що знижує синтез ферментів та їх експорт у зовнішнє середовище [4, 42];

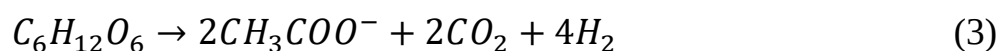
- **зміни структури матриксу біоплівки/гранул**. У гранульованих або флокульованих системах метал-індукована дестабілізація екзополімерної матриці змінює масоперенесення субстратів і ферментів, що вторинно впливає на гідроліз (особливо за високих доз Cu або Zn) [48].

1.2.2.2 Вплив на ацидогенез та ацетогенез

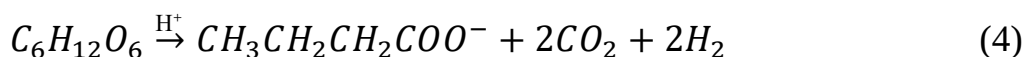
Ацидогенез (первинне бродіння) – наступна після гідролізу стадія анаеробного зброджування, характеризується ферментативним перетворенням розчинних мономерів (моносахаридів, амінокислот, гліцеролу, LCFA) у ЛЖК, спирти, водень, вуглекислий газ та інші проміжні метаболіти. Ацидогенез лімітується переважно фізико-хімічними параметрами (рН (супроводжується зниженням рН унаслідок накопичення ЛЖК), OLR, температура), тоді, як

ацетогенез визначається термодинамічною можливістю реакцій, що залежить від підтримання низького парціального тиску водню гідрогенотрофними метаногенами. Порушення метаногенезу неминуче призводить до блокування ацетогенезу та накопичення пропіонату і бутирату. Процес здійснюється облігатно-анаеробними або факультативно-анаеробними бактеріями, переважно представниками типів *Firmicutes*, *Bacteroidota*, а також родів *Clostridium*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*. Сучасні метагеномні дослідження демонструють, що ацидогенна спільнота є найбільш різноманітною за таксономічним складом і відносно стійкою до коливань умов середовища порівняно з метаногенами [50-51].

Основною функцією ацидогенезу є утворення субстратів для синтрофного ацетогенезу та метаногенезу. Типовим прикладом ацидогенної реакції є ферментація глюкози:



або альтернативно:



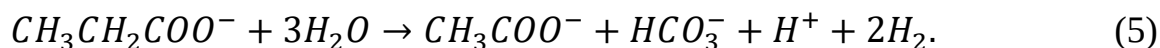
Продуктовий спектр ацидогенезу залежить від рН, температури, навантаження органічною речовиною та складу мікробної спільноти. За стабільних умов основним продуктом є ацетат, тоді як при порушенні балансу або токсичному впливі можливе накопичення пропіонату та бутирату, що вважається індикатором дисфункції процесу [8, 51].

На молекулярному рівні ацидогенез супроводжується регенерацією NAD^+ через утворення H_2 або відновлених органічних кислот. Відтак процес тісно пов'язаний із підтриманням низького парціального тиску водню, який забезпечується гідрогенотрофними метаногенами. Підвищення pH_2 термодинамічно гальмує окремі ферментативні реакції та змінює метаболічні шляхи [50-51].

Ацетогенез (синтрофне окиснення ЛЖК) є наступною стадією, що забезпечує перетворення продуктів ацидогенезу (пропіонату, бутирату, валеріату, етанолу) на ацетат, водень та CO_2 . Цей процес здійснюється синтрофними ацетогенними

бактеріями, такими як *Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*, *Pelotomaculum*, *Desulfotomaculum* [53, 54].

Приклад реакції синтрофного окиснення пропіонату:



З термодинамічної точки зору такі реакції є ендоергетичними за стандартних умов і стають можливими лише за низького парціального тиску водню ($<10^{-4}$ атм). Саме тому ацетогенез функціонує у тісному метаболічному зв'язку з гідрогенотрофними метаногенами, які споживають H_2 :



Цей механізм відомий як синтрофія і є ключовим для стабільності анаеробного консорціуму [50, 54].

Окрему групу становлять гомоацетогенні бактерії (*Acetobacterium*, *Clostridium aceticum*), які здатні відновлювати CO_2 до ацетату через шлях Вуда–Люнгдала. У деяких умовах вони можуть конкурувати з метаногенами за H_2/CO_2 , впливаючи на розподіл електронів у системі [55].

Сучасні дослідження [56, 57] також підкреслюють роль прямого міжвидового перенесення електронів (DIET) між синтрофними бактеріями та метаногенами за участю провідних матеріалів або електроактивних структур, що може підвищувати стабільність ацетогенезу за рахунок відсутності накопичення H_2 , більш негативного ΔG реакції та зменшення ризику блокування синтрофії.

Серед видів механізму впливу важких металів на стадії ацидогенезу та ацетогенезу виділяють такі:

- **порушення ферментативної активності** у ацидогенних бактерій призводить до зниження активності дегідрогеназ та ферментів гліколізу, що змінює профіль ЛЖК. В ацетогенів пригнічуються ключові ферменти синтрофного окиснення (гідрогенази, форміатдегідрогенази), що безпосередньо блокує перетворення пропіонату і бутирату в ацетат [4, 8, 42];

- **порушення окисно-відновного балансу клітини** (метали змінної валентності (Fe, Cu, Cr) можуть каталізувати побічні редокс-реакції, спричиняти утворення реактивних форм кисню, порушувати співвідношення $NADH/NAD^+$).

Для ацидогенезу це означає зміну напрямку ферментації (більше відновлених продуктів – пропіонат, етанол). Для ацетогенезу – термодинамічну дестабілізацію синтрофних реакцій [58, 59];

- **порушення мембранного транспорту та іонного гомеостазу** для ацетогенів, які працюють на межі енергетичного балансу ($\Delta G \approx 0$), навіть незначне зниження енергетичної ефективності призводить до повної зупинки процесу [59];

- **термодинамічне блокування синтрофії** за рахунок зміни парціального тиску: ацетогенез є термодинамічно залежним від низького парціального тиску H_2 (реакція 5), тому при інгібуванні важкими металами відбуватиметься інгібування гідрогенотрофних метаногенів (реакція 6), до чого призводить накопичення H_2 внаслідок чого реакція стає термодинамічно не вигідною та накопичується пропіонат і бутират [42, 60];

- **селективна зміна структури анаеробної асоціації** під впливом металів: знижується чисельність чутливих синтрофних ацетогенів (*Syntrophobacter*, *Pelotomaculum*), зростає частка металостійких метаногенів, відбувається зсув у бік менш ефективних метаболічних шляхів [42, 45, 61];

- **порушення міжвидового перенесення електронів (ІЕТ/DІЕТ)** критично для синтрофної взаємодії ацетогенів і метаногенів [56, 57].

На стадії ацетогенезу вплив важких металів є більш критичним, оскільки процес має мінімальний енергетичний запас, залежить від низького рН, потребує тісної синтрофної взаємодії. Тому ацетогенез вважається однією з найбільш чутливих стадій анаеробного зброджування до стресу зумовленого іонами металів.

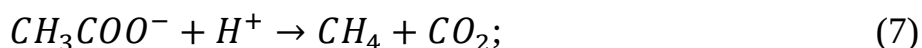
1.2.2.3 Вплив іонів металів на метаногенез

Метаногенез – фінальна та ключова стадія анаеробного зброджування, що визначає кінцевий вихід біометану та стабільність усього консорціуму. Процес здійснюється виключно археями домену *Euryarchaeota*, зокрема представниками родів *Methanosaeta* (синонім *Methanothrix*), *Methanosarcina*, *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanoculleus* (табл. 1.1). Метаногенез є найбільш чутливою

стадією до змін фізико-хімічних параметрів і токсичного впливу, оскільки енергетичний вихід реакцій є відносно низьким, а ферментативні системи включають металовмісні кофактори (Ni, Co, Fe) [50, 51, 53].

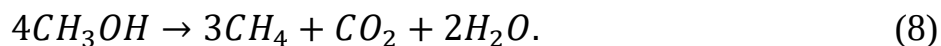
Основні метаболічні шляхи метаногенезу:

- ацетокластичний шлях (забезпечує до 60-70 % утворення метану в мезофільних реакторах і реалізується переважно *Methanosaeta* та *Methanosarcina* [62, 63], характеризується низькою швидкістю росту та високою чутливістю до токсикантів:



- гідрогенотрофний шлях (реакція 6) здійснюється *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanoculleus* і є критично важливим для підтримання низького парціального тиску H_2 та стабільності ацетогенезу [60, 63];

- метилотрофний шлях – характерний для *Methanosarcina* у субстратах, що містять метанол або метильовані сполуки [64]:



Метаногенез відбувається за участю унікальних кофакторів (F_{420} , коензим М, коензим В, фактор F_{430}), які містять Ni та Co. Заключна реакція каталізується ферментом метил-коензим М-редуктазою (MCR), що містить Ni у складі кофактора F_{430} [6, 11, 14]. Оскільки Fe, Ni, Co (і частково Mo) є необхідними мікроелементами для ферментів метаногенезу, контрольоване додавання може підвищувати метаноутворення та швидкість видалення ЛЖК, але перевищення оптимумів веде до інгібування [42]. Це часто описують інгібіторними залежностями типу Гальдана (для “субстратів”, токсичних при високій дозі), що застосовують і для металів у вигляді узагальненої моделі:

$$r_{CH_4} = r_{\max} \frac{C}{K_S + C + \frac{C^2}{K_I}} \quad (9)$$

де C – концентрація металу (мг металу/г СОР), K_I – параметр інгібування; $r_{\max}$ – максимальна швидкість метаноутворення (досягається за оптимальної концентрації металу), r_{CH_4} – швидкість утворення метану ($m^3 CH_4/kg$ СОР на добу

або інші прийняті одиниці), K_S – константа насичення (параметр стимулюючої дії). При певних концентраціях можливий приріст метаноутворення, та наголошено на падінні ефективності при перевищенні цих меж [42].

Механізми впливу важких металів на метаногенез наступні:

- **інгібування ключових ферментів:** надлишок двовалентних іонів металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) може заміщувати Ni^{2+} у активному центрі MCR, пригнічувати гідрогенази та F_{420} -залежні дегідрогенази, що призводить до зниження швидкості утворення CH_4 та накопичення ацетату або H_2 [4, 42];

- **порушення енергетичного метаболізму:** метаногени мають специфічну мембранну систему генерації протонного/натрієвого градієнта. Метали можуть порушувати електрохімічний потенціал, знижувати синтез АТФ, інгібувати мембранні комплекси енергозбереження [42, 60];

- **зсув шляху метаногенезу** під токсичним впливом важких металів в сторону зниження частки ацетокластичних архей, домінування гідрогенотрофних форм або перехід до синтрофного окиснення ацетату (SAO) з подальшим гідрогенотрофним метаногенезом [63]. Це є адаптаційним механізмом системи;

- **порушення IET/DIET:** метаногени є ключовими акцепторами електронів у синтрофних взаємодіях. Метал-індуковане пригнічення гідрогеназ, цитохромів, мембранних комплексів порушує міжвидовий перенос електронів і викликає накопичення проміжних метаболітів [56].

Отже, метаногенез є найбільш чутливою стадією анаеробного зброджування до дії важких металів. Інгібування метаногенів призводить до підвищення рН, термодинамічного блокування ацетогенезу, накопичення ЛЖК, зниження виходу біометану, перебудови мікробної спільноти. Саме тому стабільність метаногенезу визначає функціональну стійкість усього анаеробного консорціуму.

1.3 Вплив Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} на утворення біогазу

Як уже згадувалося, деякі іони важких металів відіграють подвійну роль в анаеробному зброджуванні (АЗ): у мікродозах вони є необхідними кофакторами

ферментів, тоді як у підвищених концентраціях – чинниками інгібування мікробного консорціуму. У сучасних біогазових технологіях дедалі частіше використовуються субстрати антропогенного походження (осади стічних вод, агропромислові відходи, гній, харчові відходи), які можуть містити підвищені концентрації таких металів. У цьому контексті Fe, Cu, Zn та Cr набувають особливої актуальності, оскільки вони є типовими контамінантами таких субстратів. На відміну від інших важких металів, вони є перехідними та поєднують біогенну функцію кофакторів із потенційною токсичною дією за підвищених концентрацій, що безпосередньо впливає на електронтранспортні механізми, термодинаміку синтрофії та стабільність метаногенезу. Саме ці властивості визначають їхню особливу роль у регуляції утворення біометану.

1.3.1 Вплив окремих іонів металів на утворення біогазу

1.3.1.1 Залізо (Fe^{2+} / Fe^{3+})

Залізо є одним із ключових мікроелементів у процесі метаногенезу, оскільки входить до складу ферредоксинів, гідрогеназ, цитохромів та інших білків електронтранспортного ланцюга [65]. У гідрогенотрофних метаногенів Fe-білки беруть участь у перенесенні електронів від H_2 до CO_2 , а в ацетогенів – у функціонуванні гідрогеназ і форміатдегідрогеназ.

Fe^{3+} може виконувати функцію акцептора електронів у ранніх стадіях зброджування з подальшим відновленням до Fe^{2+} . Такий цикл $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ сприяє перерозподілу електронного потоку та підвищенню ефективності синтрофних взаємодій. Fe^{2+} сприяє осадженню фосфатів та сульфідів, знижуючи токсичний вплив надлишкового фосфору і сірководню на архей, тому за оптимальних концентрацій Fe^{2+} (переважно 1–10 мг/дм³) спостерігається підвищення швидкості метаногенезу та стабільності процесу [66]. Додавання солей Fe^{3+} також сприяє осадженню фосфатів і зменшенню токсичності H_2S , що позитивно впливає на мікробну спільноту [67].

Позитивний ефект заліза проявляється лише в певному діапазоні концентрацій. За перевищення оптимальних значень ($>200\text{--}500\text{ мг/дм}^3$ залежно від системи) можливе порушення іонного балансу, пригнічення мікробної активності, зниження виходу метану та накопичення ЛЖК [59].

Таким чином, дія заліза має характер залежності типу Гальдана: при низьких концентраціях залізо виступає як кофактор, при оптимальних – як стимулятор метаногенезу, а при надлишку – як потенційний інгібітор.

Сучасні дослідження також демонструють роль магнетиту (Fe_3O_4) у стимуляції прямого міжвидового перенесення електронів (DIET), що може підвищувати стабільність синтрофних реакцій і метаногенезу [68]. Таким чином, вплив Fe є залежним від концентрації і може бути як стимулюючим, так і інгібуючим.

Залізо сприяє розвитку гідрогенотрофних метаногенів (*Methanobacterium* spp., *Methanospirillum* spp.) та посиленню синтрофних взаємодій між ацидогенними бактеріями й археями. Також встановлено підвищення експресії генів, пов'язаних із електронтранспортними системами [67].

1.3.1.2 Мідь (Cu^{2+})

Мідь є необхідним мікроелементом у слідових концентраціях, однак характеризується високою токсичністю для анаеробних мікроорганізмів при перевищенні порогових значень. Cu^{2+} має високу спорідненість до тілових груп білків, що призводить до інактивації ферментів, зокрема гідрогеназ і дегідрогеназ [59].

У метаногенів надлишок Cu^{2+} пригнічує активність метил-коензим М-редуктази, що безпосередньо знижує швидкість утворення метану [42, 53]. За низьких концентраціях ($5\text{--}30\text{ мг/дм}^3$) мідь може стимулювати гідроліз, деградацію ЛЖК та метаногенез [69, 70]. При перевищенні порогових значень ($>100\text{ мг/дм}^3$) Cu^{2+} інгібує активність целюлаз, порушує синтрофну взаємодію та пригнічує метаногени, що призводить до зниження виходу біогазу [8]. Дослідження [8]

показують, що концентрації Cu^{2+} понад 50–200 мг/дм³ можуть викликати значне інгібування метаногенезу, тоді як нижчі дози (<10 мг/дм³) можуть не проявляти вираженого негативного ефекту [71].

Токсичність міді також пов'язана з порушенням мембранної цілісності та індукцією окисно-відновного стресу. Підвищення концентрації Cu^{2+} призводить до накопичення пропіонату і бутирату, що свідчить про вторинне блокування ацетогенезу через інгібування гідрогенотрофних метаногенів [42].

Окремі роботи відзначають можливість часткової детоксикації Cu^{2+} через осадження у вигляді CuS у присутності сульфідів, однак цей механізм залежить від складу субстрату та редокс-умов [72].

Механізми бактеріальної стійкості до Cu добре вивчені на моделі *Escherichia coli*, і вона має механізм, який обробляє надлишок Cu [73]. Принаймні з виявлених в *E. Coli* чотирьох основних систем (CopABCD , Cue , CusCFBA та Pco) [74], в анаеробних умовах, коли основна система CueO неактивна або коли концентрація міді продовжує зростати, в *E. coli* індукується експресія системи CusCFBA . Система CusCFBA , яка кодується хромосомно, функціонує як хеміосмотичний насос відтоку Cu^+ . Одновалентна форма Cu^+ є більш токсичною порівняно з Cu^{2+} через високу спорідненість до сірко- та азотовмісних лігандів. За анаеробних умов, де відсутня окисна детоксикація, механізми активного транспорту є критично важливими для виживання клітин [9].

1.3.1.3 Цинк (Zn^{2+})

Цинк входить до складу низки ферментів анаеробних мікроорганізмів, зокрема карбоангідрази, алкогольдегідрогенази, металопротеаз та структурних регуляторних білків типу «цинкового пальцю» («zinc-finger») [75, 76]. У метаногенних архей Zn^{2+} бере участь у регуляції CO_2 -гідратації та підтримці стабільності білкових комплексів. У низьких концентраціях Zn^{2+} може підтримувати активність мікробного консорціуму, однак перевищення порогових значень призводить до інгібування процесу АЗ, при чому поріг концентрації

набагато менший ніж у заліза, міді чи хрому [42]. У надлишку Zn^{2+} може заміщувати інші метали у ферментативних центрах, порушувати конформацію білків, змінювати проникність мембран, інгібувати ключові ферменти гідролізу (протеази, целюлази), пригнічувати ріст метаногенів. Зниження активності ферментів гідролізу та порушення структури мікробної спільноти негативно позначаються на стабільності біогазогенезу.

Механізм токсичності Zn^{2+} пов'язаний із заміщенням інших металів у складі ферментів, порушенням білкової конформації та зміною проникності клітинних мембран. Метаногени є більш чутливими до Zn^{2+} порівняно з ацидогенами, що пояснює накопичення ЛЖК у системах із підвищеним вмістом цинку [77].

Подібно до Cu^{2+} , Zn^{2+} може утворювати нерозчинні сульфіді, що зменшує його біодоступність і токсичність [72].

Доведено [9], що концентрації Zn^{2+} менше 3 мг/дм³ не чинять негативного впливу на метаногенну активність, тоді як при 2 мг/дм³ спостерігається максимальна активність метаногенів. Підвищення концентрації понад 3 мг/дм³ призводить до поступового інгібування росту та метаболічної активності архей, причому ступінь інгібування зростає зі збільшенням концентрації.

За певних умов збільшення концентрації Zn^{2+} (5-10 мг/дм³) супроводжувалося незначним підвищенням частки метану в біогазі, хоча загальний об'єм біогазу зменшувався [33]. Це свідчить про те, що Zn^{2+} може по-різному впливати на швидкість газоутворення та співвідношення CH_4/CO_2 .

Таким чином, оптимізація концентрації Zn^{2+} є важливою умовою ефективної переробки агровідходів, що містять важкі метали. Контроль за вмістом цинку дозволяє не лише запобігти інгібуванню процесу, а й підвищити енергетичну ефективність АЗ, що має значення для екологічно безпечної утилізації сільськогосподарських відходів.

1.3.1.4 Хром (Cr^{3+} / Cr^{6+})

Хром характеризується різною токсичністю залежно від валентності. Cr^{3+} є менш токсичним і в окремих випадках може виступати мікроелементом, тоді як Cr^{6+} є сильним окисником і проявляє виражену цитотоксичність [78, 79].

Cr^{3+} у відновному анаеробному середовищі має схильність утворювати комплекси з органікою та/або випадати в осад, що зменшує частку “вільного” іону і, відповідно, токсичність для клітин. Саме тому одна й та сама “загальна” концентрація Cr (III) може мати різний ефект залежно від складу субстрату, наявності сульфідів, pH та буферності [32].

Cr^{6+} легко проникає в клітини через транспортні системи сульфатів, де відновлюється до Cr^{3+} із генерацією реактивних форм кисню, що призводить до пошкодження ДНК, білків і мембран [79]. У метаногенів це супроводжується різким зниженням активності та накопиченням ацетату й водню.

Якщо для Cr^{3+} показано відсутність помітного інгібування в діапазоні до $\sim 50 \text{ мг/дм}^3$ при виробництві біогазу [80], то за концентрацій Cr^{6+} понад $20\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$ відзначається суттєве зниження виходу CH_4 та зміна структури мікробної спільноти з пригніченням архей [42].

У деяких системах спостерігається біоредукція Cr^{6+} до Cr^{3+} анаеробними бактеріями, що частково знижує токсичність, однак цей процес не завжди компенсує негативний вплив на метаногенез [81]. У анаеробних бактерій це перетворення може включати дві розчинні, мембранозв'язані редуктази: ChrR та YieF. У аеробних та факультативно-анаеробних бактерій описано двостадійний механізм, у якому фермент ChrR (NAD(P)H-залежна хроматредуктаза) каталізує одноелектронне відновлення Cr^{6+} до нестабільного проміжного стану Cr^{5+} , який далі редукується до Cr^{3+} . У цьому процесі можливе утворення реактивних форм кисню (ROS).

Альтернативно фермент YieF (також відомий як NfsA-подібна флавопротеїнова редуктаза) здатний здійснювати пряме двоелектронне

відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} без утворення значних кількостей проміжних радикальних форм, що зменшує оксидативний стрес.

В анаеробних умовах відновлення Cr^{6+} часто відбувається за участю мембранозв'язаних або периплазматичних редуктаз (флавінзалежних редуктаз, цитохромів (зокрема С-типу), гідрогеназ, а також через електронтранспортні ланцюги, пов'язані з окисненням органічних субстратів або H_2 . У таких системах Cr^{6+} може виступати як альтернативний акцептор електронів, особливо в анаеробних умовах [82].

Отже, Fe, Cu, Zn і Cr впливають на утворення біогазу через різні механізми: участь у ферментативних системах, порушення електронного транспорту, індукцію окисно-відновного стресу, зміну структури мікробної спільноти та вплив на міжвидовий перенос електронів. Найбільш чутливою ланкою є метаногенез, оскільки археї мають обмежені механізми детоксикації й функціонують у вузькому енергетичному діапазоні.

1.3.2 Комбінований вплив іонів важких металів

Комбінована дія кількох металів має нижчу ефективність ніж додавання одного металу, оскільки тоді збільшується сумарний цитоклітинний стрес для анаеробного консорціуму, але зустрічаються і посилення синергетичного ефекту в присутності іншого металу [83]. Зокрема відомо про позитивний вплив Fe-Cu при анаеробній стабілізації осадів очисних споруд: швидкість виробництва метану збільшилася до 34,4%, а швидкість видалення COP – до 33,3% після обробки мікроелектролізом Fe-Cu [84]. За рахунок окислення Fe^0 до $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ та відновлення Cu^{2+} до Cu^0 генерується електронний потік, що частково руйнує складні органічні полімери (лігнін, целюлоза, білки), що робить субстрат більш доступним для мікробів, відбувається стимуляція ферментативної активності ферментів, що беруть участь у гідролізі (протеази, глюкозидази) і метаногенезі (ацетаткіназа, Coenzyme F_{420}).

Дослідження впливу Fe^{3+} - Cr^{3+} - Co^{3+} [85] зі стимулювання анаеробного зброджування курячого посліду комплексом залізо-хром-кобальт у малих концентраціях показало збільшення виходу біометану з курячого посліду порівняно контролем на 13,6% і становив 267,5 мг/г СОР при концентрації Fe 28,6 мг/дм³, Co 16,2 мг/дм³ та Cr 3,66 мг/дм³. Це додатково демонструє, що іони заліза позитивно впливають на виробництво біогазу на будь-яких стадіях, що підтверджують і інші автори [86, 87], а іони інших металів тільки посилюють вплив на метаногени, за рахунок чого концентрація метану в біогазу значно вище, ніж в контролі.

Позитивний комбінований вплив Cu^{2+} - Cr^{3+} показує [88], що при концентрації Cu (66 мг/г СР) і Cr (7.8 мг/г СР) іони металів слугують мікроелементами для анаеробної асоціації мікроорганізмів, чим стимулюють виробництво біогазу та метаногенезу. Дослідження [48] показує, що у контексті їх комбінованого впливу з позитивним ефектом допустимі концентрації Cr^{3+} може бути до ~50 мг/дм³, а Cu^{2+} до ~40 мг/дм³.

Zn^{2+} у низьких концентраціях може сприяти метаногенезу або стабільності процесу, однак в різних комбінаціях з іншими металами спостерігається пригнічуюча дія цинку, хоч джерела підтверджують позитивну дію цинку на процес [89, 90]. Зокрема негативний вплив комбінації насипних і нанорозмірних частинок CuO і ZnO на виробництво біогазу і метану під час анаеробного зброджування гною великої рогатої худоби підтверджує дослідження [91]. Інші автори [92] теж підтвердили, що наночастинки на основі Cu та Zn мають матеріальний гальмівний ефект, який посилюється з часом, що підтверджує токсичність наночастинок внаслідок вивільнення металів в процесі анаеробного зброджування.

Вплив Cu^{2+} - Zn^{2+} на мікробіологічний склад на трьох стадіях анаеробної ферментації (гідроліз, ацидогенез / ацетилогенез, метаногенез) [93, 94] пояснює інгібуючу дію такої комбінації: Cu^{2+} сильно інгібує *Hydrogenispora* (гідроліз), *SBR1031* і *Ruminofilibacter* (ацидогенез / ацетилогенез), відповідальні за розщеплення складних органічних речовин, а Zn^{2+} , навпаки, на стадії гідролізу

сприяє росту *SBR1031* та *C10-SB1A* на стадії ацидогенезу – ця мікробна група, ймовірно, бере участь у гідролізі або розщепленні великих молекул [32]. На стадії метаногенезу додавання Cu або Zn підвищує активність мікроорганізмів, тобто обидва метали мають позитивний ефект на метаноархеї або на стадію вироблення метану.

Отже, можна зробити висновок, як про стимулюючий так і про інгібуючий комбінований вплив іонів на анаеробне бродіння, оскільки на те, чи є важкі метали стимулюючими чи пригнічуючими для анаеробних мікроорганізмів, визначається загальною концентрацією металів, хімічними формами металів та пов'язаними з процесом фактори, такими як рН і окисно-відновний потенціал.

1.4 Адаптація анаеробних мікроорганізмів до важких металів

Адаптація анаеробних мікроорганізмів до важких металів є багаторівневим процесом, що включає перелічені вище механізми, і в т.ч. регуляцію внутрішньоклітинної концентрації металів (за допомогою систем активного транспорту (efflux), метал-зв'язуючих білків, регуляторних транскрипційних факторів, металохаперонів), зменшення біодоступності металів (утворення сульфідів (CuS, ZnS, FeS), комплексоутворення з органічними речовинами біомаси), зміну електронтранспортних шляхів, структурну перебудову мікробного консорціуму (знижується чисельність чутливих метаногенів, зростає частка толерантних родів) та активацію специфічних генів детоксикації [59].

Метагеномні аналізи анаеробних реакторів, що працюють із металонавантаженими субстратами, показують зростання певних генів (табл. 1.2): P-type ATPase (copA, zntA), RND-транспорттерів (cus-системи), метал-хаперонів, білків родини MerR-регуляторів [62, 82, 95-99].

Генетичні механізми адаптації до важких металів в анаеробних системах

Ген / генна система	Метал	Основна функція	Тип адаптації	Джерело
copA (P-type ATPase)	Cu^{2+}	Активний транспорт $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ з цитоплазми	Зниження внутрішньоклітинної концентрації	[62]
cusABC (RND-система)	Cu^+	Периплазматичний ефлюкс Cu^+ (у грамнегативних бактерій)	Мембранна детоксикація	[95]
czcABC	Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}	RND-ефлюксна система для двовалентних катіонів	Комплексна метал-резистентність	[96]
MerR-family regulators	Cu^{2+} , Zn^{2+}	Метал-залежна транскрипційна регуляція генів резистентності	Регуляторна адаптація	[62, 97]
chrA	Cr^{6+}	Ефлюкс хромат-іону	Зменшення токсичності Cr^{6+}	[98]
Chromate reductases (ChrR, YieF)	$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	Відновлення токсичної форми Cr^{6+}	Редокс-детоксикація	[82, 99]
Genes for Fe-S cluster assembly (isc, suf)	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Формування Fe-S кластерів	Підтримка редокс-ферментів	[62]
Hydrogenase structural genes (hydA, ech)	Fe, Ni	Перебудова електронного транспорту	Біоенергетична адаптація	[100]
EPS biosynthesis genes	Cu^{2+} , Zn^{2+}	Синтез екзополісахаридів	Імобілізація металів у матриксі	[42]

Незважаючи на значну кількість генетичних механізмів адаптації, варто звернути увагу на важливість ролі поступової акліматизації. Доведено, що при поетапне підвищення концентрації металів мікробна спільнота демонструє зростання різноманіття генів стійкості до металів, зменшення різких коливань ЛЖК та стабілізацію виходу CH_4 . Різке (шокове) навантаження не дає часу на генетичну перебудову, що призводить до зриву процесу [59].

Сучасні геномні підходи демонструють, що адаптація анаеробного консорціуму до Fe, Cu, Zn і Cr є динамічним процесом, що включає індукцію генів транспорту та детоксикації, перебудову електронтранспортних шляхів, селекцію стійких таксонів та формування захисного екзополімерного матриксу.

Важкі (перехідні) метали не лише чинять токсичний вплив, а й модифікують біоенергетичну архітектуру системи, змінюючи напрям електронного потоку та метаболічну стратегію консорціуму. Геномний аналіз дозволяє розглядати адаптацію як керований процес, що може бути використаний для оптимізації стабільності біогазогенезу.

1.5 Використання дигестату та стічної води з іонами важких металів у рослинництві

Біодоступність металів у дигестаті визначається їх хімічною формою, ступенем комплексоутворення, рН ґрунту, вмістом органічної речовини та редокс-потенціалом [101]. На відміну від сирих відходів, у дигестаті частина металів перебуває у стабілізованих формах, пов'язаних з гумусовими фракціями або сульфідами, що знижує їх миттєву мобільність. У сирих субстратах метали часто перебувають у більш лабільних формах – асоційованих з легко розчинними органічними сполуками, карбонатами або слабо зв'язаними іонними комплексами, що потенційно підвищує їхню рухомість у ґрунтовому середовищі після внесення [102]. Під час анаеробної ферментації відбувається глибока трансформація органічної речовини: мінералізація та перехід її в більш стабільні гумусоподібні фракції (метали формують міцні координаційні комплекси з гуміновими й фульвокислотами, що знижує їхню розчинність та швидкість вивільнення), за наявності сульфатовідновлювальних бактерій утворюється H_2S , який реагує з іонами металів із формуванням малорозчинних сульфідів (FeS , CuS , ZnS), які мають дуже низьку константу розчинності, що суттєво обмежує миттєву біодоступність металів; також відбувається зміна окисно-відновного потенціалу, що сприяє переходу деяких металів у менш мобільні валентні стани (наприклад,

часткове відновлення Cr(VI) до Cr(III)) та додатково зменшує їх токсичність і міграційну здатність [102, 103].

У результаті значна частка металів у дигестаті переходить у фракції, асоційовані з орґано-мінеральними комплексами або сульфідами, які характеризуються нижчою швидкістю вивільнення в ґрунтовий розчин. Це означає, що при внесенні дигестату в ґрунт не відбувається різкого підвищення концентрації вільних іонів металів у поровому розчині, а їх перехід у доступні для рослин форми відбувається поступово, залежно від ґрунтових умов (рН, аерації, мікробної активності).

Водночас за змін окисно-відновного режиму (наприклад, аерація після внесення в ґрунт), коливань рН або мінералізації орґанічної речовини можливе часткове повторне вивільнення металів. Тому оцінка екологічної безпечності дигестату повинна враховувати не лише загальний вміст металів, а й їх фракційний склад (валові та рухомі форми), а також умови конкретної агроєкосистеми [102-104].

Таким чином, анаеробне зброджування виконує не тільки енергетичну, а й певною мірою стабілізуючу функцію щодо важких металів, переводячи їх у менш мобільні форми порівняно з сирими відходами, що знижує миттєві екологічні ризики при агровикористанні дигестату, за умови дотримання норм внесення та моніторингу ґрунтів.

Fe зазвичай присутній у формі оксидів або комплексів і є необхідним мікроелементом для рослин. Його надлишок рідко створює токсичність у нейтральних ґрунтах, але за анаеробних умов може переходити у більш рухливу форму Fe^{2+} [105].

Cu і Zn є есенціальними мікроелементами, однак у підвищених концентраціях здатні акумулюватися в кореневій системі, знижувати активність антиоксидантних ферментів і порушувати фотосинтез [106]. Дослідження показують, що при внесенні дигестату з помірним вмістом Cu і Zn більша частина металів акумулюється у коренях, тоді як транслокація у надземні органи обмежена [107].

Cr характеризується валентно-залежною мобільністю. Cr^{3+} малорухомий і переважно зв'язується з ґрунтовими колоїдами, тоді як Cr^{6+} є більш мобільним і фітотоксичним [108], але у більшості дигестатів хром присутній у тривалентній формі, що знижує ризик його надходження до рослин.

Підсумовуючи, виходить, що при дотриманні агрономічно обґрунтованих доз внесення дигестату накопичення Fe, Cu, Zn і Cr у товарній частині рослин не повинне перевищувати допустимих меж, однак довготривале застосування потребує моніторингу [101, 106].

Вміст важких металів у дигестаті, що використовується як органічне добриво, регламентується ДСТУ 7369:2013 [110] або ДСТУ 4246:2003 (якщо дигестат містить осади стічних вод) [111], які встановлюють гранично допустимі концентрації важких металів у перерахунку на суху речовину, та санітарними нормами [111] щодо допустимого рівня хімічних елементів у ґрунті. Згідно з ДСТУ 7369:2013, граничні концентрації встановлюються для токсичних важких металів (Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Ni, Hg), тоді як залізо не відноситься до елементів, для яких встановлено гранично допустимі концентрації як для токсичних компонентів органічних добрив. Зокрема, допустимий вміст міді в ґрунті становить не більше 55 мг/кг, цинку – 100 мг/кг, хрому – 100 мг/кг. Дотримання зазначених нормативів є обов'язковою умовою екологічно безпечного використання дигестату в агроєкосистемах [109].

У країнах ЄС використання дигестату регламентується Регламентом (EU) 2019/1009 щодо добрив, який встановлює граничні концентрації для важких металів у продуктах, що застосовуються як добрива [112, 113]. На відміну від українського законодавства, відповідно до Регламенту (EU) 2019/1009, у продуктах добрив, що розміщуються на ринку ЄС, встановлено граничну концентрацію для Cr(VI) – не більше 2 мг/кг сухої речовини. Для Cu та Zn окремі обмеження як для забруднювачів не встановлюються, оскільки ці елементи можуть використовуватися як мікроелементи у складі добрив. При цьому ж практичні підходи оцінки ризику базуються на розрахунку допустимого щорічного внесення з урахуванням фонові концентрації в ґрунті та культури-реципієнта [113].

Вважається, що Fe рідко є лімітуючим фактором, тоді як Cu і Zn можуть накопичуватися при тривалому використанні, особливо на легких ґрунтах.

Найпростішим і найефективнішим способом зниження ризиків забруднення є керування ризиком через «масовий баланс» металів шляхом контролю навантаження ґрунту та порівняння критичної концентрації перед внесенням добрива. З метою мінімізації ризику варто керувати не лише концентрацією в дигестаті, а й сумарним надходженням у ґрунт (річне/сезонне навантаження) та контролювати частку потенційно біодоступних форм [114].

Оскільки метали в дигестаті часто зв'язані з твердою фазою (органомінеральні частинки, сульфідні/оксидні фази), тому поділ на тверду і рідку фракції може бути інструментом зниження ризику для сценаріїв, де планується внесення саме рідкого добрива (стічної води) або фертигація. Хімічно посилене твердо-рідинне розділення (коагуляція/флокуляція тощо) може покращувати видалення завислих речовин і змінювати екологічні властивості отриманих фракцій: при цьому тверда фракція здатна акумулювати значну частку частинково-зв'язаних домішок (поступати на стабілізацію або компостування), а рідка вноситься як швидкодіюче джерело азоту з мінімальним вмістом металів [115].

Для сценаріїв, де джерелом потенційного ризику є саме метали (Cu/Zn/Cr), біочар розглядають як імобілізаційний матеріал, що підвищує рН і ємність катіонного обміну, забезпечує комплексоутворення функціональними групами, сприяє осадженню/ко-преципітації та зв'язуванню з Fe/Mn-оксидними фазами (опосередковано через зміну середовища). На прикладі біочару, отриманого з дигестату, показано значне зниження вмісту важких металів у рослинній біомасі (зокрема для Cr) у різних режимах вологості, що є важливим з точки зору агроекологічного ризику [116]. Хоча конкретна величина ефекту залежить від ґрунту, типу біочару та дозування, сам принцип «перетворити частину дигестату на стабілізуючий матеріал і застосовувати як сорбент» є технологічно привабливим саме для металонавантажених потоків.

Також показано [117], що різні типи біочару в комбінації з дигестатом можуть модулювати ґрунтові мікробні угруповання та пов'язані з цим екологічні

ефекти, що важливо, адже біодоступність металів у ґрунті тісно пов'язана з мікробно-опосередкованими перетвореннями органічної речовини і редокс-станом мікросайтів.

Якщо повністю виключити внесення металів неможливо (наприклад, у регіонах із стабільними Cu/Zn у гної через кормові добавки), доцільно розглядати фіто-менеджмент з використанням рослин (зокрема енергетичних культур), які можуть акумулювати метали в надземній біомасі (фітоекстракція), а також стабілізують їх у ризосфері/кореневій зоні (фітостабілізація), знижуючи міграцію та біодоступність.

Для ґрунту з внесеним муніципальним дигестатом (з присутністю Cu/Zn/Cr та інших металів) показано роль двох енергетичних культур у фітоменеджменті: оцінюється мобільність металів, їхній розподіл у ґрунті та потенціал рослин до вилучення/утримання металів [118]. Такий підхід важливий для практики, бо дозволяє не переносити ризик у харчовий ланцюг, якщо у перші роки після внесення дигестату обирати саме технічні культури.

Окремо від «концентрацій у ґрунті» сучасні дослідження підкреслюють потребу відстежувати довготривалі ефекти дигестату та стічної води з метантенку на ґрунтову біоту, оскільки саме біота забезпечує мінералізацію, зв'язування органіки та буферність ґрунту. Дослідження [119] показує, що ефекти дигестату на ґрунтові організми залежать від складу (зокрема вмісту вуглецю та потенційно токсичних компонентів), і підкреслює дефіцит довготривалих польових даних, що важливо для металів, бо з часом можливі процеси «старіння» й перерозподілу фракцій, що не завжди видно в коротких лабораторних тестах. Для мінімізації ризиків слід закладати біоіндикатори, які можуть сигналізувати про несприятливе зрушення до того, як проявиться фітотоксичність.

Висновки до розділу 1

Узагальнення наукових даних свідчить, що важкі метали в анаеробному зброджуванні виконують подвійний функціональний характер: за оптимальних концентрацій вони виступають необхідними кофакторами ключових ферментів утворення біогазу, тоді як при перевищенні порогових рівнів проявляють токсичну дію щодо мікробного консорціуму. Залізо бере участь у формуванні Fe-S-кластерів, гідрогеназ і ферредоксинів та забезпечує електронтранспортні процеси метаногенезу; мідь і цинк входять до складу регуляторних і ферментативних білків, але при надлишку інгібують активність гідролітичних та ацетогенних бактерій; хром демонструє валентно-залежну токсичність.

Встановлено, що вплив металів реалізується через порушення клітинного метаболізму, окисно-відновного балансу, структури білків та мембран, а також через конкуренцію за металзв'язувальні центри ферментів. Комбінована дія іонів може мати як синергетичний, так і антагоністичний характер, що визначається їх співвідношенням та фізико-хімічними умовами процесу. Водночас анаеробні мікроорганізми здатні до адаптації через механізми ефлюксу, редукції, комплексоутворення та перебудови метаболічних шляхів.

Таким чином, управління вмістом Fe, Cu, Zn і Cr у біогазових системах повинно ґрунтуватися на принципі оптимізації: підтримання концентрацій, достатніх для ферментативної активності, але без перевищення токсичних меж, що забезпечує як стабільність біогазогенезу, так і екологічну безпечність подальшого використання дигестату та стічної води з метантенку.

Результати першого розділу увійшли до наступних наукових праць:

Голуб Н.Б., Шинкарчук М.В., Шинкарчук А.В., Синьхуа Ш., Йінг З., Козловець О.А. Проблемні питання при виробництві біогазу за використання жировмісних відходів шкіряної промисловості // Innov Biosyst Bioeng. 2019. Випуск 3. № 4. С. 253–260. DOI: 10.20535/ibb.2019.3.4.185425.

Голуб Н.Б., Шинкарчук А.В., Козловець О.А., Синьхуа Ш. Вплив важких металів на процеси анаеробного зброджування біомаси асоціацією анаеробних мікроорганізмів // Innov Biosyst Bioeng. 2020. Випуск 4. № 4. С. 210–219 DOI: 10.20535/ibb.2020.4.4.211227 UDC 620.92.

Шинкарчук А.В., Козловець О.А., Голуб Н. Б. Вплив іонів важких металів на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні осадів стічних вод. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції (14-15 листопада 2019 р., м. Київ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2019. – С. 222-223.

Голуб Н. Б., Козловець О. А., Шинкарчук М. В., Шинкарчук А. В. Проблемні питання при виробництві біогазу за використання жиромісних відходів шкіряної промисловості. «Біотехнологія XXI століття»: матеріали XIV Всеукраїнської науковопрактичної конференції (20 травня 2020 р., м. Київ) / Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка». – 2020. – С. 145.

Шинкарчук А. В., Голуб Н. Б., Козловець М. В., Козловець О. А. Анаеробне зброджування осадів побутових стічних вод з надлишковою концентрацією іонів важких металів. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» = Proceedings of the IV International Scientific-Practical Conference «Water Supply and Wastewater Disposal: designing, construction, operation and monitoring» (20-22 жовтня 2021 року, м. Львів) / Укладач: Д. Орачевська, Н. Вронська. – Львів: Львівська політехніка. – 2021. – С. 106-107.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вибір напрямків досліджень

Впровадження технологій з виробництва ВДЕ є одним із основних напрямків національного плану дій з відновлювальної енергетики [120].

Відсутність широкого поширення сучасних технологій анаеробного зброджування гною ВРХ серед українських ферм зумовлена не стільки відсутністю законодавства, скільки недостатньою жорсткістю та нерівномірністю практики екологічного і ветеринарно-санітарного контролю, а також високими капітальними витратами, слабкими економічними стимулами та тривалим формуванням ринку біометану [121, 122]. Водночас із формуванням нормативної бази для виробництва, обліку та експорту біометану – зокрема після внесення змін до законодавства щодо розвитку виробництва біометану, запровадження «Реєстру біометану» та врегулювання митного оформлення його експорту трубопровідним транспортом – для аграрного сектору України, зокрема ферм великої рогатої худоби, відкрилися нові можливості диверсифікації діяльності у напрямку виробництва відновлюваних енергоресурсів [123-125].

Додаткового імпульсу цьому напрямку надало фактичне започаткування експорту українського біометану до Європейського Союзу у лютому 2025 року [126]. Біометан, вироблений із гною, є привабливим продуктом для європейського ринку завдяки високому потенціалу скорочення викидів парникових газів, відповідності критеріям сталості та можливості підтвердження його відновлюваного походження через систему гарантій походження [127].

Одним із перспективних напрямів є виробництво біометану з органічних відходів тваринництва, насамперед гною ВРХ. Такий біометан має високу цінність на європейському енергетичному ринку, оскільки забезпечує значне скорочення викидів парникових газів, дозволяє генерувати вуглецеві кредити та відповідає вимогам європейської політики декарбонізації відповідно до Директиви RED II/RED III [2, 128]. Використання гною, як сировини для виробництва біометану

також сприяє комплексному вирішенню екологічних проблем тваринництва, зменшенню емісій метану з гноєсховищ і формуванню замкнених циклів використання органічних ресурсів у сільському господарстві [129]. Саме тому так званий «зелений бонус» або премія за біометан, вироблений із відходів тваринництва, стимулює появу нових виробників та впровадження анаеробних технологій переробки побічних продуктів тваринництва [130].

З іншого боку, поступове посилення екологічного законодавства та контролю за поводженням з органічними відходами стимулює зменшення викидів забруднюючих речовин у навколишнє середовище та водночас сприяє впровадженню технологій виробництва відновлюваних джерел енергії. Зокрема, нормативні вимоги щодо управління побічними продуктами тваринного походження, скорочення викидів парникових газів і розвитку циркулярної економіки формують додаткові передумови для використання біогазових технологій у аграрному секторі [131].

Анаеробне зброджування є одним із найбільш поширених і ефективних технологічних рішень для перетворення гною та інших органічних відходів у біогаз і біометан – екологічно чисті відновлювані види біопалива – а також у дигестат та стічну воду метантенків, які можна використовувати як органічне добриво [132]. У процесі анаеробного зброджування органічна речовина мікробіологічно перетворюється у суміш газів, основними компонентами якої є метан (CH_4) і вуглекислий газ (CO_2). Після очищення та доведення до стандартів природного газу біогаз може бути перетворений на біометан і використаний для виробництва теплової та електричної енергії, як моторне паливо або інжектований у газотранспортну систему [133].

Додатковою перевагою анаеробного зброджування є стабілізація органічної речовини субстрату та зменшення патогенної мікрофлори, запахів і потенційних екологічних ризиків, пов'язаних зі зберіганням гною. Отриманий у результаті процесу дигестат містить значну кількість доступних для рослин поживних елементів (азоту, фосфору, калію) та може використовуватися як цінне органічне добриво в системах сталого землеробства [134].

Біогазова технологія, як спосіб переробки побічних продуктів тваринництва має стабільний енергетичний потенціал у виході біогазу з сировини [135] та може значно знизити негативний вплив відходів виробництва на навколишнє середовище порівняно з традиційними способами зберігання гною. Проте, технологія анаеробного зброджування гною має ряд проблемних питань, вирішення яких потребують науково-технічного підходу.

Наявність важких металів (ВМ) у складі гною (агротехнології, корми, ветеринарія, техногенний пил) та відсутність їхнього контролю в сировині негативно впливає на процес утворення біогазу [15, 17, 22]. Наприклад, використання фунгіцидних засобів для обробки копит, що містять мідь, може інгібувати виробництво біогазу [136]. Іншою проблемою у сучасному сільському та фермерському господарстві є збільшення норми вмісту ВМ у рослинній біомасі (забруднення ґрунтів і пилове осадження поблизу доріг/промислових зон, внаслідок воєнних дій; внесення добрив та засобів захисту рослин; технологічне «вторинне» забруднення) [15, 23], наприклад, у силосі кукурудзи, який використовують як косубстрат при переробці гною у біогаз.

ВМ при зброджуванні сировини можуть спричиняти негативні зміни у стабільній роботі анаеробної асоціації мікроорганізмів: токсична дія іонів важких металів на мікроорганізми реалізується через комбінацію ферментативного інгібування, енергетичної дестабілізації, редокс-дисбалансу та порушення синтрофних взаємодій [34-39]. Однак деякі іони важких металів можуть бути не тільки інгібіторами, а й мають стимулюючий вплив на процес виробництва біогазу. Оскільки немає визначених та встановлених концентрацій іонів ВМ в процесі анаеробної ферментації, дослідження цього питання було підняте в рамках дисертаційної роботи.

Після анаеробного зброджування, окрім біогазу, кінцевим продуктом процесу є дигестат – переброджена біомаса та стічна вода, яку активно використовують у якості органічного добрива [134]. В Україні виробництво такого біодобрива не регламентоване жодною нормативною документацією, тому вміст іонів важких металів в ньому не контролюється і перед внесенням не визначається.

Вміст різної концентрації іонів в ґрунті, відповідно, впливає на ріст і розвиток рослин, що теж достеменно не досліджено.

Виходячи з наведеного, можна виділити наступні напрямки досліджень:

- встановлення раціональних параметрів процесу анаеробного зброджування гною ВРХ з додаванням іонів важких металів за мезофільних умов: співвідношення субстрат : інокулят, рН, навантаження за СОР в реакторі;
- визначення мінімальної концентрації іонів важких металів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , за якої не відбувається інгібування процесу утворення біогазу;
- визначення раціонального співвідношення різних концентрації важких металів при парній взаємодії на процес виробництва біогазу: Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} , Cr^{3+} - Zn^{2+} ;
- визначення раціонального співвідношення різних концентрації важких металів при взаємодії 3-металів на процес виробництва біогазу: Fe^{3+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} , Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} ;
- визначення впливу дигестату та стічної води з метантенку з вмістом важких металів на вирощування рослин в умовах in-vivo та визначення раціональних концентрацій дигестату для внесення в ґрунт при вирощуванні сільськогосподарських рослин.

2.2 Характеристика сировини для виробництва біогазу

Для дослідження процесу отримання біогазу джерелом сировини збагаченої іонами важких металів було обрано гній ВРХ.

Накопичення та зберігання гною серед ферм різних розмірів відрізняється за типом утримання корів та способу збору гною. Наприклад, малі фермерські господарства не мають систем зливу, а збирають гній шкребковим методом (ручний або автоматизований) та складують у бурти; середні та великі ферми використовують змивні системи при безпідстилковому способі утримання і зберігання рідкого гною в лагунах, при підстилковому способі утримання – автоматизована шкребкова система збору та зберігання у буртах в полі, або навіть

компостування, а потім зберігання у буртах [137]. При цьому гній матиме різну вологість і різний вміст сухої речовини, від чого залежить вихід біогазу, тому задля порівняння різних результатів аналізів всі результати було зведено до виходу біогазу $\text{см}^3/\text{г СОР}$.

З врахуванням тривалого періоду дослідження та обмеженнями у тривалому зберіганні гною, що пов'язано з можливою втратою потенціалу, у дослідженнях було використано гній різного походження (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Перелік сировини (гною), що використовувався у дослідженнях

Назва дослідження	Назва сировини	Походження
Дослідження впливу дії різних концентрацій 1 та 2-х іонів важких металів та приготування інокуляту	Твердий гній ВРХ літнього сезону без підстилки	ВРХ вільного вигулу, мале фермерське господарство на Житомирщині
Дослідження впливу дії різних концентрацій 1 іона важкого металу	Твердий гній ВРХ зимового сезону без підстилки	ВРХ вільного вигулу, мале фермерське господарство на Житомирщині
Дослідження впливу дії 2-х іонів важких металів	Рідкий гній ВРХ	ВРХ на прив'язі, ферма на 2000 голів на Київщині
Дослідження впливу дії 3-х видів іонів важких металів	Підстилковий гній ВРХ літнього періоду	ВРХ на прив'язі, велика ферма на Вінничині

2.2.1 Характеристика біологічного агента

Як біологічний агент було обрано анаеробну асоціацію мікроорганізмів, приготовлену на основі свіжого гною. Інокулят готували заздалегідь перед проведенням досліджень з розрахунку забезпечення всієї серії дослідів в 3-х повторностях. Перед приготуванням суспензії інокуляту визначили основні параметри гною (табл.2.2): сухі речовини, сухі органічні речовини, зольність (за методиками описаними в 2.2.2) та рН за допомогою стаціонарного лабораторного іономіра МІ-150. Для одержання суспензії 1 кг гною поміщали в 5 літровий пластиковий бутель та додавали 3,6 л дистильованої води. Суміш вручну перемішували та визначали рН, значення якого знаходилося в межах 6,5-7,5. Бутель

поміщали в термостат ТС-80М в темні умови при температурі 37 ± 1 °С на 50-60 діб, періодично спускаючи біогаз, що утворювався в ємності, та перемішуючи середовище коливальними рухами вручну. Після закінчення процесу утворення біогазу, бутель з дигестатом зберігали в холодильнику при температурі 4 °С.

Специфічний таксономічний склад мікробіоти не було досліджено безпосередньо у рамках дисертаційної роботи, однак мікробний консорціум може складатися з бактеріальних типів, що переважають у свіжому твердому гної великої рогатої худоби, а саме: *Firmicutes*, *Bacteroidota* та *Proteobacteria*, які відповідають загальному «ядру» бактеріального мікробіому великої рогатої худоби [138].

2.2.2 Методика визначення сухого залишку, зольності та сухої органічної речовини

При загрузці лабораторних біореакторів для анаеробного зброджування основними характеристиками гною, як сировини, були: сухий залишок або суха речовина (СР), зольність (А) та суха органічна речовина (СОР). Визначення маси зразків проводили за допомогою лабораторних ваг Scout PRO модель SPE-123 (США). Оцінка результатів визначення основних характеристик та контроль точності здійснювалася згідно методик [139, 140].

Визначення масової частки сухої речовини

Масова частка сухого залишку (W_{CP}) визначали методом висушування проби до постійної маси при температурі 105 °С.

$$W_{CP} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де W_{CP} – масова частка сухого залишку, %; m_1 – маса зразка до висушування, г; m_2 – маса зразка після висушування, г.

Підготовка до аналізу: випарювальні фарфорові чашки попередньо висушували до постійної маси в сушильній шафі 2В-151 при температурі 105–110 °С і зважували до постійної ваги. Для визначення сухого залишку відбирали пробу масою 3 г в трьох повторностях.

Для визначення масової частки сухого залишку пробу поміщали в фарфорову чашку та випарювали на водяній бані до постійної ваги. Наважку висушували при температурі 105–110 °С в попередньо нагрітій сушильній шафі. Перше зважування проводили через 1 год, повторне через 30 хвилин. Щоразу перед зважуванням чашку з наважкою охолоджували в ексикаторі протягом 30 хв. Кінцева розбіжність значень не повинна перевищувати 0,01 г.

Визначення масової частки золи

Зольність визначали шляхом прожарювання сухої проби за температури 650 °С у муфельній печі. Для визначення масової частки золи використовували сухий залишок наважки після визначення масової частки вологи.

Масову частку золи (А, %) обчислювали за формулою:

$$A = \frac{m_3}{m_2} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де А – масова частка золи, %, m_3 – маса зольного залишку після прожарювання, г, m_2 – маса сухого зразка до прожарювання, г.

Підготовка до аналізу: сухі фарфорові тиглі попередньо прожарювали в муфельній печі марки ПМ–8 за температури 650 °С до постійної маси. Похибка при зважуванні становила не більше 0,001 г. Для проведення аналізу наважку сухого залишку поміщали в фарфорові тиглі. Тиглі поміщали в холодну муфельну піч, поступово доводячи температуру до 650 °С. Прожарювали при цій температурі протягом 2 год. Очікували поки муфельна піч охолоне, після чого охолоджували тиглі з наважкою в ексикаторі перед зважуванням.

Визначення СОР

Суху органічну речовину розраховували як різницю між масовою часткою сухого залишку та зольністю.

Вміст сухих органічних речовин (СОР, %) розраховували за формулою:

$$\text{COP} = \frac{W_{\text{CP}}(100 - A)}{100}, \% \quad (2.3)$$

де W_{CP} – масова частка сухого залишку, %, А – зольність, %.

У таблиці 2.2 наведено визначені СР, А та СОР в гною та інокуляту, що використовувався для досліджень.

Таблиця 2.2

Параметри сировини та інокуляту

Сировина	Вологість, %	СР, %	А, %	СОР, %	pH
Твердий гній ВРХ літнього сезону без підстилки	83,51±4,17	16,49±0,82	17,17±0,85	13,66±0,68	7,2±0,36
Твердий гній ВРХ зимового сезону без підстилки	82,96±4,14	17,04±0,85	18,58±0,92	13,87±0,69	7,1±0,35
Рідкий гній ВРХ	89,36±7,15	10,64±0,53	12,68±0,63	9,29±0,46	7,3±0,37
Підстилковий гній ВРХ літнього періоду	79,04±3,95	20,96±1,05	17,05±0,85	17,39±0,87	7,6±0,38
Інокулят для дослідів 1 та дослідів 2*	98,46±4,92	1,54±0,08	14,71±0,74	1,31±0,07	7,7±0,39
Інокулят для дослідів 3	97,84±4,89	2,16±0,11	15,19±0,74	1,83±0,09	7,8±0,39
* дослід 1 – визначення впливу дії різних концентрацій 1 виду іона ВМ, дослід 2 – визначення впливу дії встановлених концентрацій 2-х видів іонів ВМ, дослід 3 – визначення впливу дії встановлених концентрацій 3-х видів іонів ВМ					

2.3 Визначення компонентного складу біогазу за допомогою інфрачервоного спектрофотометричного методу

Вміст метану в біогазі визначали за допомогою портативного газоаналізатора SAZQ (Китай). Інфрачервоний метод характеризується високою селективністю до метану та дозволяє проводити вимірювання без руйнування зразка газової суміші. Принцип роботи газоаналізатора [141] SAZQ базується на інфрачервоному спектрофотометричному методі (NDIR – Non-Dispersive Infrared), який широко застосовується для визначення концентрації газів, що поглинають інфрачервоне випромінювання.

Метод ґрунтується на властивості молекул метану поглинати інфрачервоне випромінювання на певних довжинах хвиль. У вимірювальній камері приладу розташовано інфрачервоне джерело випромінювання та фотодетектор, коли проба біогазу проходить через вимірювальну камеру, частина інфрачервоного випромінювання поглинається молекулами метану. Ступінь поглинання пропорційний концентрації газу у суміші. Зміна інтенсивності інфрачервоного випромінювання реєструється фотодетектором і перетворюється в електричний сигнал, який обробляється мікропроцесором приладу. На основі калібрувальних залежностей програмне забезпечення газоаналізатора автоматично розраховує об'ємну частку метану у біогазі та відображає результат на цифровому дисплеї у відсотках.

Для проведення вимірювань пробу біогазу відбирали безпосередньо з газового простору біореактора або з газозбірника через газовідвідну лінію. Перед проведенням вимірювань газоаналізатор калібрували відповідно до інструкції виробника [142]. Після стабілізації показників приладу реєстрували значення об'ємної частки метану в газовій суміші.

Результати вимірювань відображалися на дисплеї приладу у вигляді об'ємної концентрації метану (CH_4 , %). Для підвищення точності визначення кожне вимірювання проводили не менше ніж у трьох повторностях, після чого розраховували середнє значення показника.

2.4 Лабораторна біогазова установка

Для дослідження було використано видозмінену лабораторну установку [143] без використання інертного носія (рис. 2.1).

Лабораторний реактор-ферментер 9 заповнювали подрібненим гноєм ВРХ через отвір завантаження 14, туди ж додавали інокулят та водопровідну воду для дотримання розрахункової вологості.

У ферментері 9 встановлено мішалку 10, яка періодично вмикається на низьких обертах від пульта управління 12. Після завантаження сировиною та

розведенням водою ферментер закривається та герметизується силіконовим герметиком в місці ущільнення 6 біля кришки реактора.

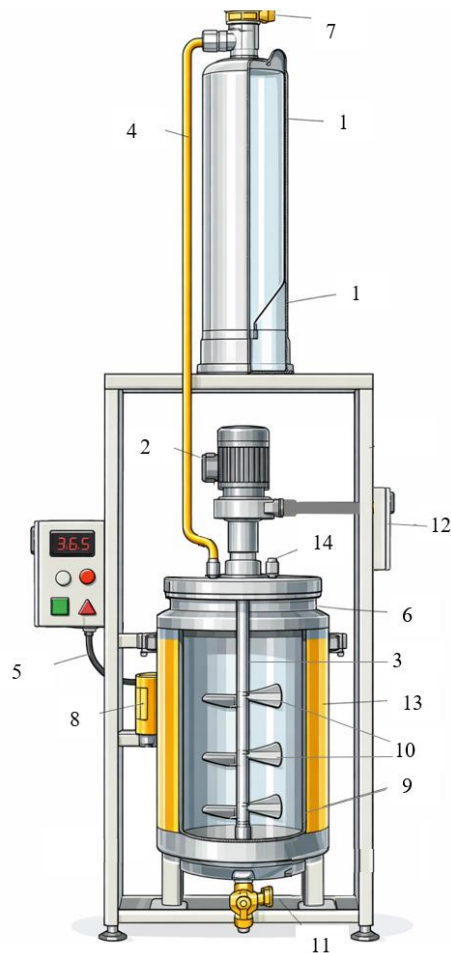


Рисунок 2.1. Лабораторна біогазова установка: 1 – газгольдер; 2 – привід мішалки; 3 – мішалка; 4 – газопровід; 5 – пульт керування температурою; 6 – ущільнення; 7 – вузол відведення біогазу; 8 – елемент підігріву; 9 – реактор; 10 – лопаті мішалки; 11 – кран вивантаження реактора; 12 – елемент управління мішалкою; 13 – рубашка реактора; 14 – отвір для завантаження реактора.

Для рівномірного розподілу сировини та покращення газовіддачі з товщі біомаси в об'ємі реактора здійснювалося періодичне перемішування зі швидкістю 60 – 80 об/хв. Температура ферментації забезпечується постійною в межах 37 ± 2 °C. Рівномірний розподіл температури забезпечує рубашка реактора 13 за рахунок елемента підігріву 8 та регулюється від пульта управління температурою 5. 3

біомаси утворюється біогаз, який по газопроводу 4 відводиться у газгольдер 1, де накопичується і відводиться через вихід – вузол відведення (факел) 7, куди підключається газоаналізатор для вимірювання вмісту метану. Після зброджування переброджений субстрат (дигестат) відводиться з ферментера через днище кран вивантаження 11 у днищі реактора.

2.5 Дослідження використання дигестату як добрива

Дигестат проціджували через сито, рідку фракцію (стічну воду) зберігали в холодильнику при температурі 4 °С, а тверду фракцію висушували на повітрі протягом 5 діб, після чого аналізували на вміст СР для фіксування параметрів дигестату. Різні фракції дигестату вносили в ґрунт для дослідження впливу на ріст рослин та застосування як добрива при вирощування різних культур у лабораторних умовах та в умовах відкритого ґрунту. Вміст сухих речовин у твердій та рідкій фракції дигестату визначався згідно методики [139]. У твердій фракції вміст СР становив 37%, у рідкій – 4,2%. В промислових умовах виробництва біогазу вміст СР у твердій фракції залежить від обладнання, на якому дигестат розділяється на фракції, та становить від 25 до 30% на виході з обладнання, залежно від умов зберігання твердої фракції дигестату показник може мінятися як у більш так і меншу сторону. Вміст СР у рідкій фракції дигестату (стічні води) після стадії розділення при промисловому виробництві може становити від 3 до 6%.

Для вирощування рослин в лабораторних умовах використовували субстрат торгової марки «Щедра земля» універсальний 50 дм³ (рН 5,5-6,5, виробник Україна). До наважки ґрунту (75 г) додавали добриво, ретельно перемішували суміш у великій пластиковій ємності, звідки переносили по 25 г у 3 менші горщики для вирощування культур.

Норми внесення рідкого і твердого дигестату (табл. 2.3) приймали відповідно до норми внесення твердого та рідкого гною ВРХ для кожної культури окремо [144-146] в т/га.

Норми внесення дигестату для вирощування рослин

Вид та сорт с/г культури	Рідкий дигестат (стічна вода)		Твердий дигестат	
	т/га	г*	т/га	г*
Пшениця сорту яра Надра	2	0,075	35	1,31
Кукурудза цукрова Делікатесна	2	0,075	15	0,53
Помідори сорту Чері	4,5**	150 г	-	
<i>*перерахунок польових норм внесення органічних добрив у лабораторні умови здійснювали, виходячи з припущення, що маса орного шару ґрунту (0–20 см) становить $2 \cdot 10^6$ кг/га;</i> <i>**з розрахунку 100 г під 1 куц під час висадки розсади і 50 г в період цвітіння несепарованого дигестату</i>				

Для дослідження вирощування рослин у лабораторних умовах було обрано пшеницю сорту яра Надра (виробник ННЦ «ІЗ НААН», Україна) та цукрову кукурудзу сорту Делікатесна (виробник ТМ «Наша грядка», Україна).

Сорт ярої пшениці Надра характерний підвищеною стійкістю до посухи та вилягання, поширених захворювань та шкідників зон Полісся та Лісостепу України. Вегетаційний період становить 102-104 дні, однак вивчення впливу дигестату оцінено тільки на ранніх термінах – сходи та перші 2 тижні вегетації.

Кукурудза сорту цукрова Делікатесна – це ранньостиглий сорт з вегетаційним періодом 80-90 днів. Період дослідження росту кукурудзи – 14 діб.

Замочені протягом 1 доби в дистильованій воді насінини по 10 штук сіяли в підготовлену ґрунтову суміш (на 1 зразок 3 горщики для забезпечення повторності), поливали, накривали плівкою для прискорення сходів та вирощували із забезпеченням умов світлового дня при кімнатній температурі 20-22 °С. На 14 добу вирощування замірювали зріст кожної рослини та робили фотофіксацію.

Для дослідження вирощування рослин у природних умовах (*in situ*) було обрано високорослі помідори сорту Чері червоний (виробник ТМ «Смачний», Україна).

Завчасно вирощену розсаду помідорів висаджували у підготовлені лунки, куди вносили 100 мл рідкої фракції (стічної води) дигестату. Через 30 діб (під час періоду цвітіння помідорів) додатково підживлювали кожен кущ 50 см³ рідкої фракції. Полив рослин здійснювався періодично 1 раз на добу в умовах без опадів, при дощовій погоді полив не проводили. Фотофіксацію результатів вирощування здійснювали на 60 добу, коли плоди почали червоніти, а листя всихати.

Джерелом іонів важких металів в дигестаті слугували:

- для Fe³⁺: FeCl₃·6H₂O,
- для Cu²⁺: Cu(NO₃)₂·6H₂O,
- для Zn²⁺: ZnSO₄·7H₂O,
- для Cr³⁺: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O.

2.6 Математична обробка отриманих результатів

Дослідження зброджування гною ВРХ з різними комбінаціями концентрацій іонів важких металів проводили в трьох повторностях, а отримані результати по виходу біогазу та біометану апроксимували за методом найменших квадратів, використовуючи програмне забезпечення Microsoft Office 2016-2024 (MS Excel).

Для обрахунку результатів досліджень використовували наступні похибки [147]:

- для обрахунку біогазу m – середнє квадратичне відхилення середнього арифметичного значення отриманих результатів вимірювань:

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (2.1)$$

де σ – середнє квадратичне відхилення, n – кількість повторів; при чому якщо при обробці дослідів серед 3-х повторностей результати відкидалися за правилом

«трьох сигм» (якщо значення виходить за межі $\bar{X} \pm 3\sigma$, то такі результати експерименту відкидалися, а статистичні показники перераховувалися);

- при аналізі результатів виходу біометану в біогазі прийнято допустиму похибку вимірювань на рівні $\pm 5\%$, що враховує похибку вимірювальних приладів та технологічні коливання процесу анаеробного зброджування;

- при обрахунку результатів вирощування рослин з використанням дигестату s – стандартне відхилення вибірки:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.2)$$

де n – кількість одиниць спостережень, $\bar{x}$ – середнє значення вибірки, x_i – окреме значення.

Креслення апаратурної та технологічної схеми здійснювали за допомогою програми Autodesk AutoCAD 2014.

Висновки до розділу 2

Використані в дисертаційній роботі методики досліджень дозволяють повноцінно визначати необхідні характеристики субстрату та компонентного складу біогазу, чого достатньо для вирішення поставлених задач досліджень, мета яких оцінити можливий вплив дії іонів важких металів на анаеробне зброджування гною ВРХ.

РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРОДУКУВАННЯ БІОГАЗУ ТА БІОМЕТАНУ У ПРОЦЕСІ АНАЕРОБНОГО ЗБРОДЖУВАННЯ ГНОЮ ВРХ

3.1 Аналіз виходу біогазу з гною великої рогатої худоби в процесі анаеробного зброджування під впливом дії іонів одного важкого металу (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+})

Одним із завдань дисертаційної роботи було встановлення раціональних параметрів процесу анаеробного зброджування гною ВРХ з додаванням іонів ВМ. Для вивчення впливу надлишку одного металу зброджування гною ВРХ проводили в мезофільному режимі ($T = 37 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) з перемішуванням протягом 13 діб (цинк, хром) та 22 діб (залізо, мідь). Концентрація сировини у реакторі об'ємом $1,0 \text{ дм}^3$ становила 8% за СОР (ступінь заповнення реактора 0,8). Частка інокуляту в завантаженні лабораторного ферментера становила 20% за СОР (співвідношення субстрат : інокулят 80:20). рН на початку процесу становило $7,2 \pm 0,36$.

Для визначення впливу одночасної дії 2 та 3 іонів металів експозиція досліду тривала 14 діб при температурі $37 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрація сировини у реакторі об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ становила 7% за СОР (ступінь заповнення реактора 70%). Співвідношення субстрат : інокулят становило 80:20.

Сполуки важких металів та концентрації іонів металів, що використовувалися в дослідженнях, наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Вміст іонів важких металів в середовищі, що використовувалися у дослідженні

Джерело іонів	Експериментальні концентрації, мг / дм^3
Fe^{3+} : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20, 40, 60, 80,
Cu^{2+} : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10, 20, 40, 60, 80
Zn^{2+} : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,5; 5; 10; 20; 50
Cr^{3+} : $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10, 20, 35, 50

Як контроль завжди використовували зразок із заповненням лабораторного реактора аналогічним до досліджуваних зразків, але без додавання солей металів.

Усі дані в графіках представлені як середнє значення $\pm$ стандартне відхилення трьох незалежних експериментів ($n = 3$). Статистичну значущість оцінювали за допомогою однофакторного дисперсійного аналізу ($p < 0,05$).

3.1.1 Вплив дії іонів феруму

В процесі дослідження впливу іонів Fe^{3+} на процес анаеробного зброджування гною ВРХ було відмічено позитивний вплив на діяльність анаеробної асоціації мікроорганізмів. Порівняно із контрольним зразком без додавання солей феруму, зразки, що досліджувалися, мають більший вихід біогазу (рис. 3.1): наприклад, при додаванні 40 та 60 мг/дм^3 Fe^{3+} газоутворення починалось на 1 добу ферментації, а при контрольному зразку та при вмісті 20 мг/дм^3 Fe^{3+} газоутворення відбувалось починаючи з 2 доби. Зразок з 80 мг/дм^3 Fe^{3+} дає менш інтенсивну динаміку продукування біогазу, але порівнянно з контролем демонструє більші піки виходу біогазу.

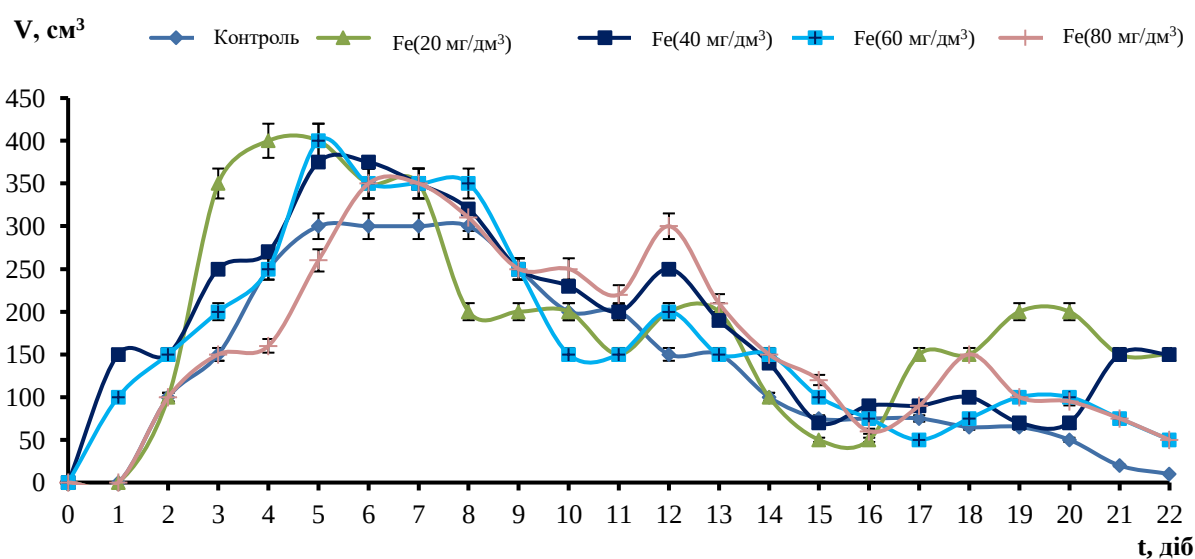


Рисунок 3.1. Динаміка добового виходу біогазу (V) з гною ВРХ при дії різної концентрації іонів Fe^{3+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Газоутворення знижується після 9 доби ферментації, можна зробити припущення, що Fe^{3+} більш позитивно впливають на ацетогенні та ацидогенні мікроорганізми асоціації, за рахунок участі у складі ряду ферментів: гідрогеназ (поглинання або виділення H_2), монооксидгидрогенази (CODH) - ферменту утворення оцтової кислоти анаеробними бактеріями [46, 49]. Незначне підвищення виходу біогазу після 16 та 20 доби для зразків з вмістом іонів феруму 20 та 40 мг/дм^3 , відповідно, може бути пов'язане з активною діяльністю гідрогенотрофних метаногенів, які використовують водень та CO_2 для утворення метану, оскільки в процесі ферментації з часом знижується концентрація іонів феруму за рахунок приросту біомаси.

Як показано на рис. 3.2 найбільший вихід біогазу 4300 см^3 за весь період ферментації отримано при вмісті 20 мг/дм^3 Fe^{3+} , що становить $76,8 \pm 3,8$ $\text{см}^3/\text{г СОР}$ (рис. 3.3), та на 35% більше порівняно з виходом біогазу у контрольному зразку.

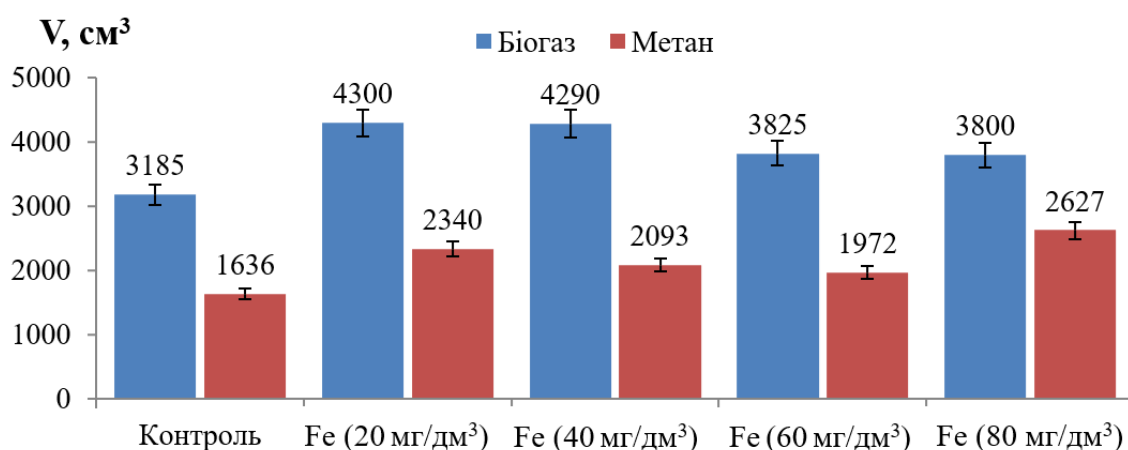


Рисунок 3.2. Загальний вихід біогазу та біометану (V) протягом 22 діб зброджування гною ВРХ за надлишку іонів Fe^{3+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

При підвищенні концентрації іонів феруму до 60 мг/дм^3 знижується вихід біогазу до 3825 см^3 ($68,3 \pm 3,4$ $\text{см}^3/\text{г СОР}$) та вміст метану в ньому (рис. 3.3). За вищої концентрації іонів феруму 80 мг/дм^3 Fe^{3+} , вихід біогазу перевищує вихід з контрольного зразку на 19,3% і досягає значень $67,9 \pm 3,4$ $\text{см}^3/\text{г СОР}$, але порівняно з меншими концентраціями продуктивність анаеробної асоціації зменшується.

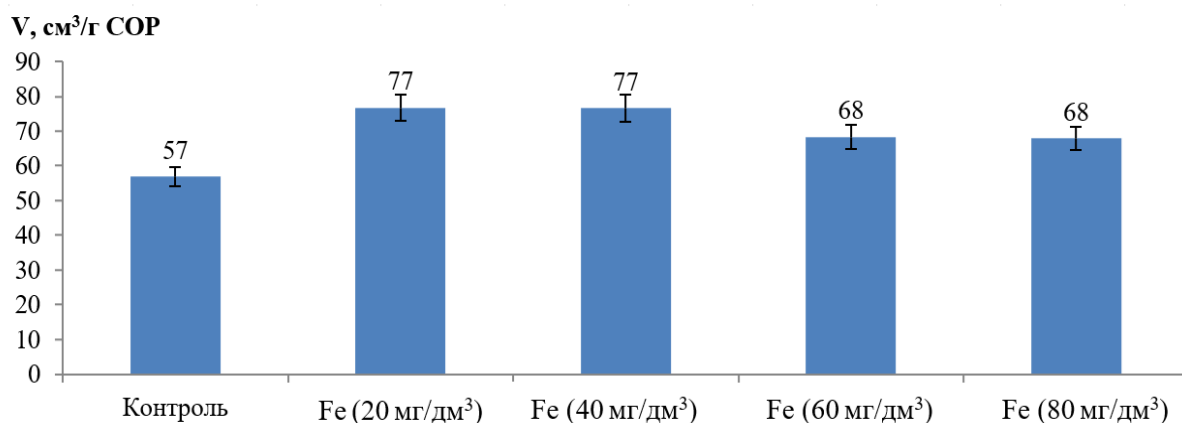


Рисунок 3.3. Питомий вихід біогазу протягом 22 діб зброджування гною ВРХ за підвищеного вмісту іонів Fe^{3+} , $n = 3$; $p < 0,05$.

3.1.2 Вплив дії іонів купруму

Позитивний вплив на вихід біогазу спостерігався при всіх концентраціях міді (рис. 3.4 і 3.5), однак найбільш позитивний вплив має Cu^{2+} , вміст якої у субстраті становить 40 мг/дм³. Всі зразки з додаванням міді почали виділяти газ на першу добу ферментації, в той час як в контролі продукування біогазу починалось тільки на 2 добу. Динаміка виробництва біогазу для всіх зразків стабільна з піковим виходом на 8-10 добу та поступовим зменшенням виробництва біогазу до кінця експозиції досліджу.

В той же час вихід метану однаковий для концентрацій Cu^{2+} 40 та 60 мг/дм³ (рис. 3.5). При цьому підвищення вмісту іонів купруму до 60 мг/дм³ підвищує загальну концентрацію метану в біогазі до 83%. В той час як при вмісті 40 мг/дм³ іонів купруму концентрація метану складає 60%, як і для інших концентрацій. Виходячи з того, що підвищується вміст метану в біогазі з одночасним зменшенням його виходу, можна припустити, що така концентрація іонів купруму негативно впливає на мікроорганізми – консументи водню, які містяться в асоціації, за рахунок чого підвищується утворення метану з CO_2 та водню. Це призводить до підвищення виходу метану і зниження вмісту CO_2 в біогазі. Підтверджується негативний вплив міді на метаногенні мікроорганізми, адже при концентрації

80 мг/дм³, концентрація метану в біогазі починає знижуватись, також знижується вихід біогазу.

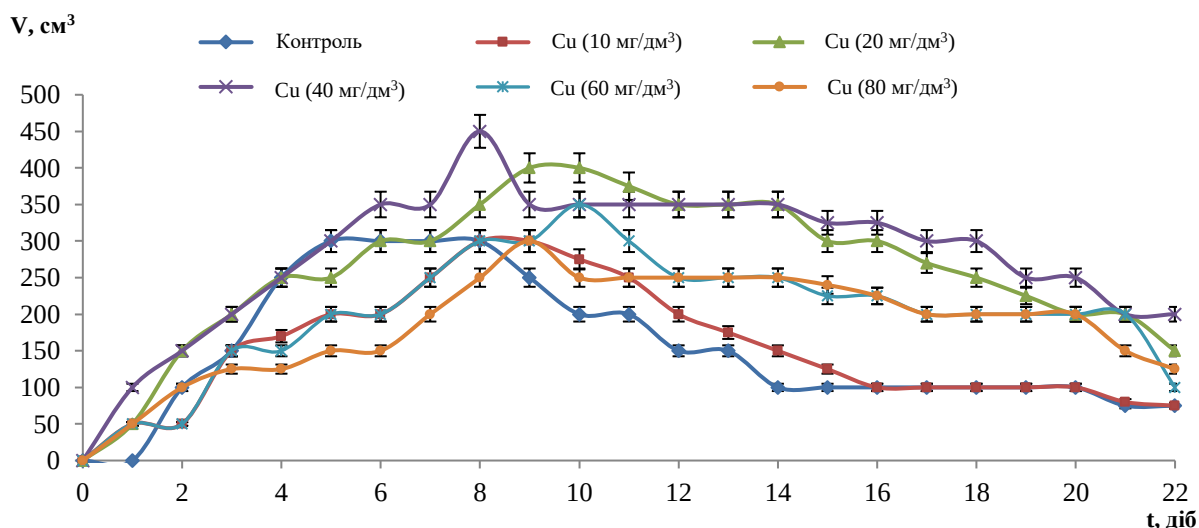


Рисунок 3.4. Динаміка добового виходу біогазу (V) з гною ВРХ при дії різної концентрації іонів Cu^{2+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Концентрація Cu^{2+} 10 мг/дм³ помірно покращує вихід біогазу (рис. 3.5), однак позитивно впливає на вихід метану в біогазі. Замість очікуваного інгібуючого впливу, ми отримали стимулюючий вплив на вихід біогазу та біометану, що можна пояснити утворенням комплексних сполук міді з компонентами середовища, що містяться в сировині. Ще одним із механізмів загальної стійкості до купруму є різноманітність анаеробної асоціації та те, що іони міді містяться в супероксиддисмутазі (SODM) та гідрогеназі метаногених мікроорганізмів, що впливає на відсутність інгібіювання.

Вихід біогазу 6400 см³ порівняно з контролем 3185 см³ показує доцільність використання іонів міді як джерела мікроелементів у середовищі, адже навіть мала концентрація 10 мг/дм³ дає на 9% більше біогазу та на 20% більше біометану.

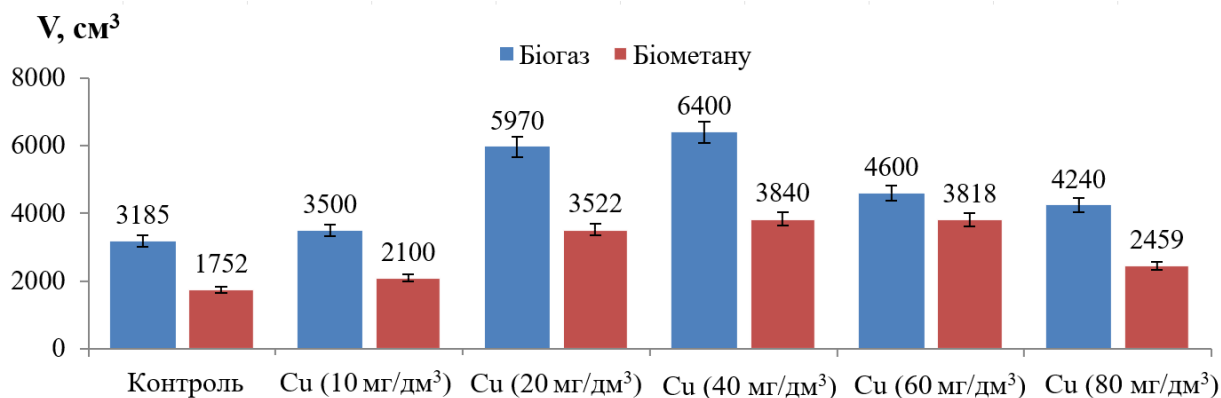


Рисунок 3.5. Загальний вихід біогазу та біометану (V) протягом 22 днів зброджування гною ВРХ під впливом іонів Cu^{2+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Враховуючи значний позитивний вплив діапазону концентрацій Cu^{2+} 20...80 мг/дм³, що підвищує вихід біогазу від 56,9 см³/г СОР (контроль) до 114,3 см³/г СОР (рис. 3.6), при детальному аналізі сировини для біогазу на вміст міді з визначенням її нестачі, можна застосовувати цей важкий метал як мікронутрієнт для біогазових станцій.

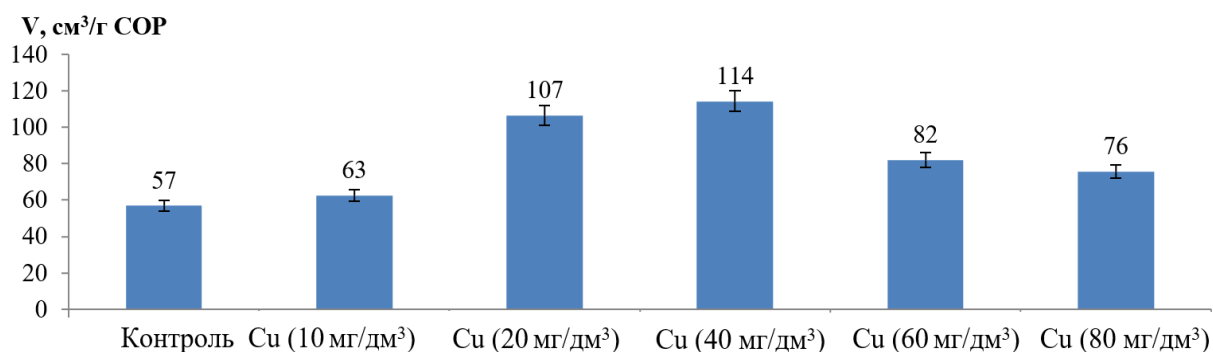


Рисунок 3.6. Питомий вихід біогазу протягом 22 діб зброджування гною ВРХ за підвищеного вмісту іонів Cu^{2+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.1.3 Вплив дії іонів цинку

Цинк, на відміну від інших металів, здійснював незначне інгібування процесу виробництва біогазу (рис. 3.7 і 3.8), при чому чим більша концентрація металу, тим менший вихід біогазу. Негативний вплив спостерігався для концентрацій

Zn^{2+} 5-50 мг/дм³. Всі зразки окрім 2,5 мг/дм³ Zn^{2+} показують незначне зниження продукування біогазу без різких піків чи зупинки процесу через інгібування.

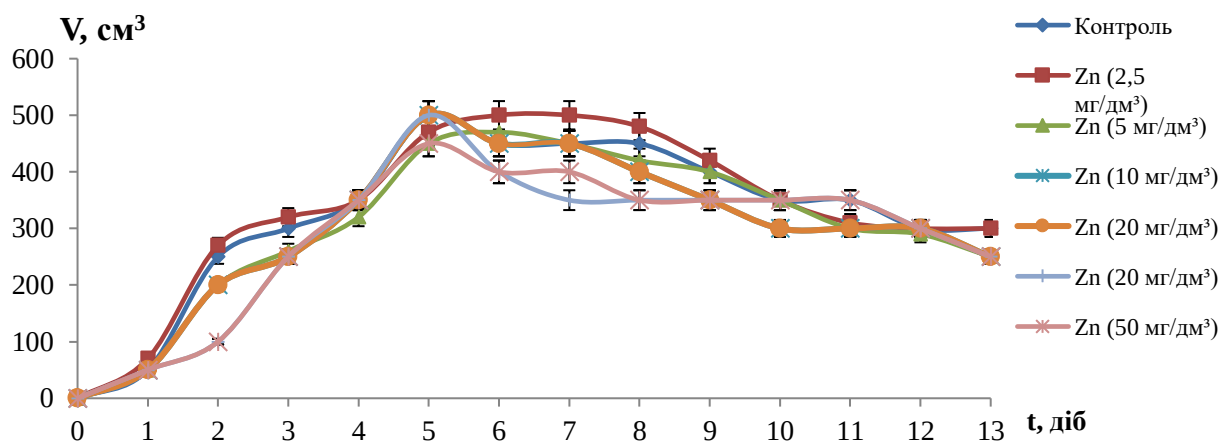


Рисунок 3.7 Динаміка добового виходу біогазу (V) з гною ВРХ при дії різної концентрації іонів Zn^{2+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Додавання Zn^{2+} при концентрації 10 мг/дм³ знижує вихід біогазу з $80,4 \pm 4,0$ см³/г СОР (контрольний зразок) до $74,1 \pm 3,7$ см³/г СОР (рис. 3.9). Концентрація 5 мг/дм³ знижує вихід біогазу з $80,4 \pm 4,0$ дм³/г СОР до $75,2 \pm 3,8$ см³/г СОР, а 2,5 мг/дм³ збільшує вихід до $82,9 \pm 4,1$ дм³/г СОР. Це підтверджує факт інгібуючого вмісту іонів цинку в середовищі від 3 мг/дм³ [148].

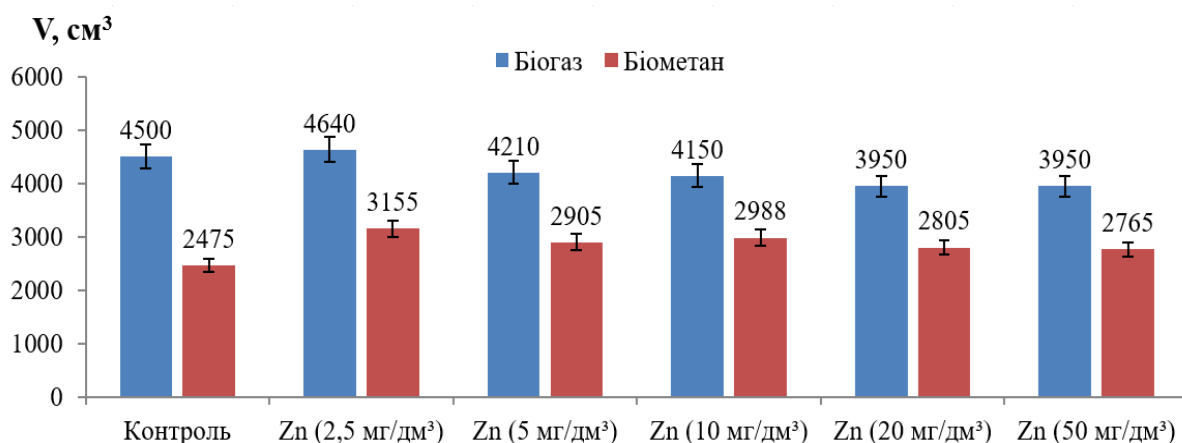


Рисунок 3.8. Загальний вихід біогазу та біометану (V) протягом 13 діб зброджування гною ВРХ за підвищеної концентрації іонів Zn^{2+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

При цьому, вміст метану в біогазі підвищується з 56% у контролі до 72% при концентрації цинку 10 мг/дм³. Концентрації 20 та 50 мг/дм³ мають однаковий вихід біогазу за 13 діб зброджування (рис. 3.8), однак при 20 мг/дм³ вихід метану дещо більший ніж при 50 мг/дм³. При додаванні джерела цинку спостерігається також підвищення вмісту Н₂ в біогазі до 7-10%, що свідчить про позитивний вплив іонів цинку на мікроорганізми-продуценти водню.

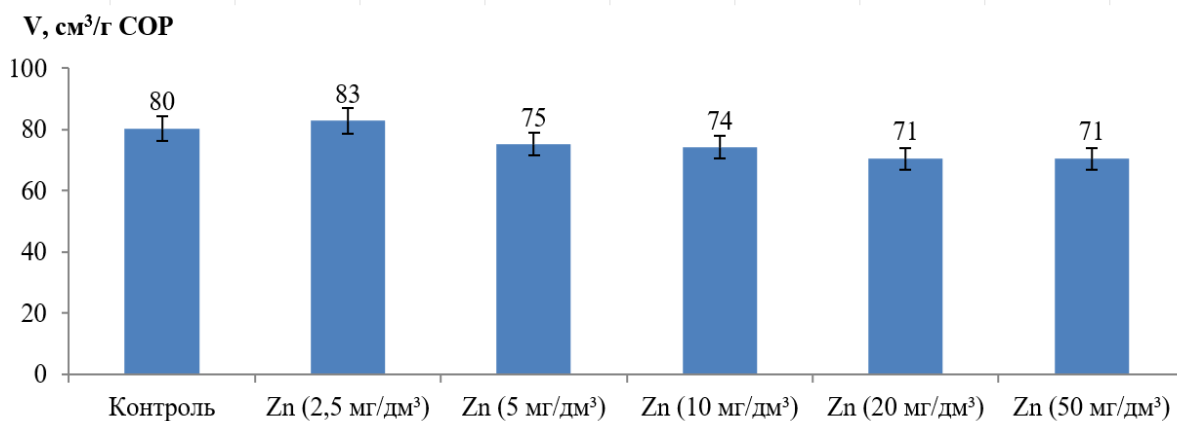


Рисунок 3.9. Питомий вихід біогазу протягом 13 діб зброджування гною ВРХ за підвищеного вмісту іонів Zn²⁺; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.1.4 Вплив дії іонів хрому (III)

Іони Cr³⁺ мають стимулюючий ефект на життєдіяльність асоціації мікроорганізмів, в тому числі і на метаногени, що було зафіксовано у вигляді пікового виробництва біогазу на 8-10 добу для всіх досліджувальних зразків (рис. 3.10). Початок виробництва біогазу для всіх зразків (і контроль в т.ч.) припав на 1 добу експозиції досліду, стабільне продукування до 7 доби не відрізнялося від контрольного зразку, та на етапі метаногенезу іони хрому (III) дали неочікуваний позитивний вплив. Піковий показник виходу біогазу на цей період майже вдвічі перевищує значення виходу біогазу у контрольного зразку.

Це підтверджує той факт, що Cr (III) бере участь у метаболізмі органічних сполук, що може сприяти росту клітин метаногенних мікроорганізмів, внаслідок чого збільшується їхня продуктивність.

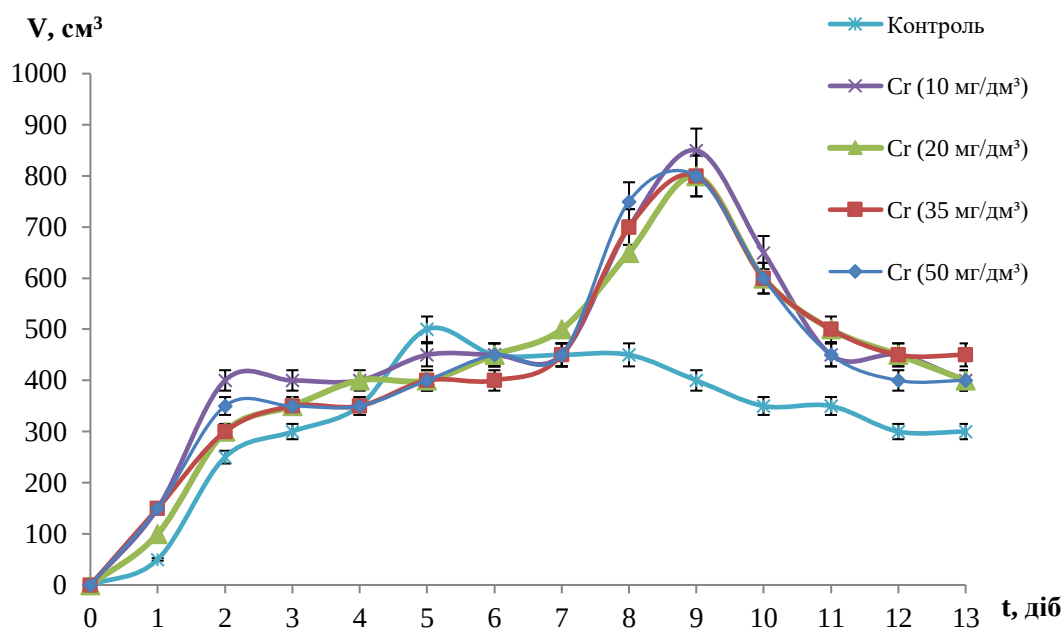


Рисунок 3.10 Динаміка добового виходу біогазу (V) з гною ВРХ при дії різної концентрації іонів Cr^{3+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Вихід біогазу при концентрації 10 мг/дм^3 на $37,8\%$ перевищує показники по виходу біогазу для контрольного зразку, для іншого діапазону концентрацій $20 \dots 50 \text{ мг/дм}^3$ – на 5% перевищує значення виходу біогазу (рис. 3.11). Але підвищення концентрації іонів хрому, незважаючи на однакові показники по виходу біогазу при даному діапазоні концентрацій, призводить до зниження вмісту метану з 70% для 20 мг/дм^3 , до 68% для 50 мг/дм^3 .

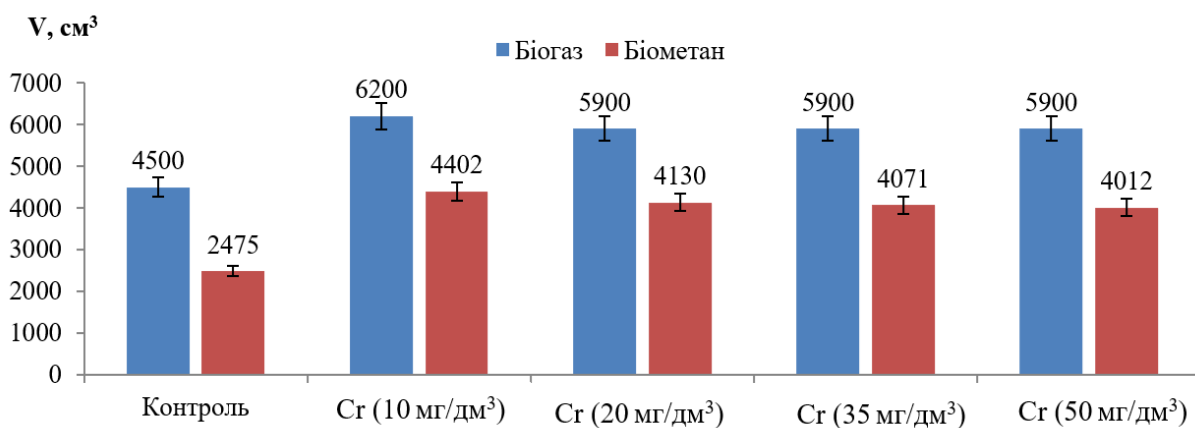


Рисунок 3.11. Загальний вихід біогазу та біометану (V) протягом 13 діб зброджування гною ВРХ за підвищеного вмісту іонів Cr^{3+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

Загалом додавання джерела хрому (III) підвищує вихід біогазу з $80,4 \pm 4,0$ дм³/г СОР до $110,7 \pm 5,5$ дм³/г СОР (рис. 3.12).

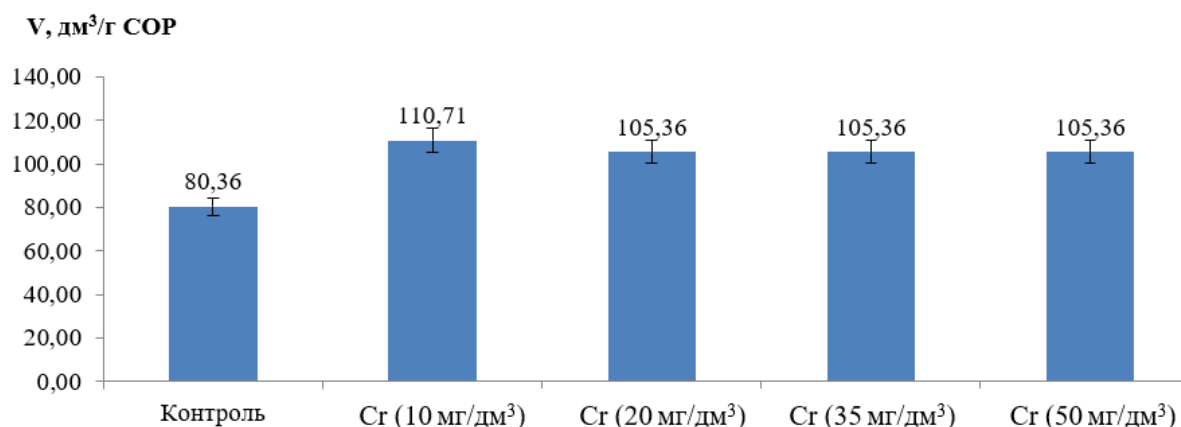


Рисунок 3.12. Питомий вихід біогазу протягом 13 діб зброджування гною ВРХ за підвищеного вмісту іонів Cr^{3+} ; $n = 3$; $p < 0,05$.

При цьому виробництво метану (рис. 3.11) при додаванні солей хрому порівняно з контролем (56% метану) зростає до 68%.

3.1.5 Вплив однокомпонентної дії іонів металів на вихід біометану з біогазу з гною великої рогатої худоби в процесі анаеробного зброджування

Всі зразки з додаванням іонів металів несуть позитивний вплив на виробництво біометану: найвищі показники дає хром (III), потім мідь, залізо, і навіть не зважаючи на мінімальний інгібуючий вплив, цинк теж сприяє виробництву біометану, порівняно з контрольним зразком. При чому, для впливу заліза і міді та впливу хрому і цинку було використано різну сировину, тому спостерігається різниця у виходах контрольного зразку (рис. 3.13, 3.14).

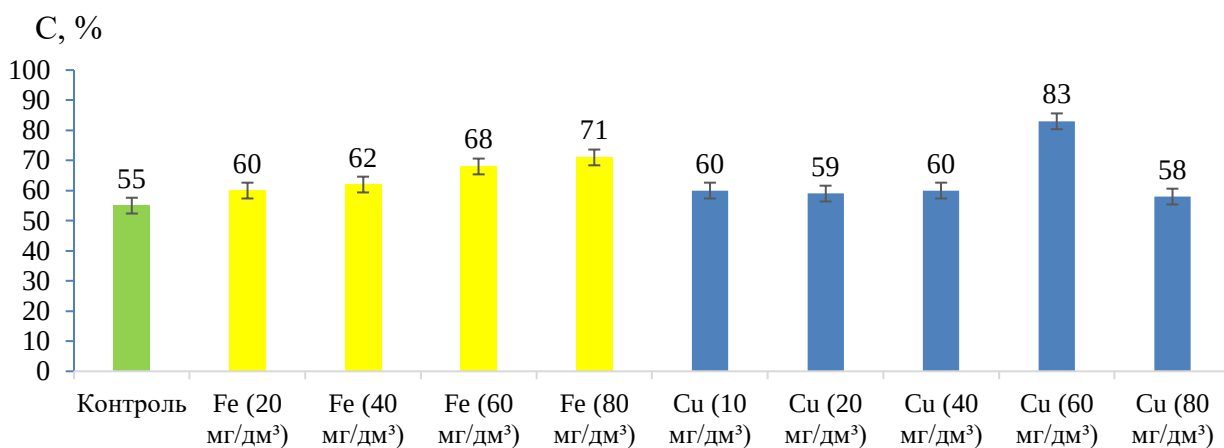


Рисунок 3.13. Вихід біометану V_{CH₄} (%) при підвищеному вмісті іонів феруму та купруму на процес анаеробного зброджування; $n = 3$; $p < 0,05$.

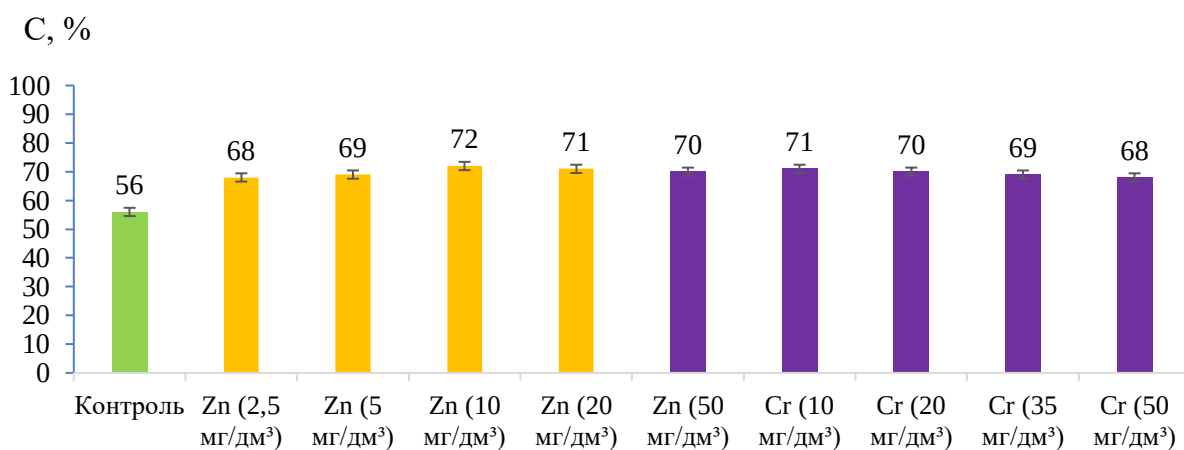


Рисунок 3.14. Вихід біометану V_{CH₄} (%) при підвищеному вмісті іонів цинку та хрому на процес анаеробного зброджування; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.2 Вплив дії 2-х іонів важких металів на виробництво біогазу

Наступним завданням дисертації було визначення раціонального співвідношення різних концентрацій іонів важких металів при одночасній дії на процес виробництва біогазу: Fe³⁺-Cu²⁺, Fe³⁺-Zn²⁺, Fe³⁺-Cr³⁺, Cu²⁺-Zn²⁺, Cu²⁺-Cr³⁺, Cr³⁺-Zn²⁺. Для контролю використовували 2 зразки: 1 – аналогічна система ферментера без додавання джерела іонів металів, 2 – з додаванням одного металу для порівняння який із іонів металів чинить більш чи менш позитивний / негативний вплив.

3.2.1 Вплив парної взаємодії іонів Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} на вихід біогазу

Вплив іонів заліза в поєднанні з іншими елементами на анаеробне зброджування гною ВРХ показано на рис. 3.15, 3.16, 3.17.

Комбінований вплив заліза з міддю та заліза з хромом, порівняно з контролем (без додавання металів), був позитивним. Однак, порівняно з впливом лише іонів заліза, всі зразки демонстрували нижчий вихід біогазу. Найбільш позитивний вплив на процес спостерігався для комбінації іонів заліза (рис. 3.15 та 3.16) з іонами міді, тоді як дещо нижчий ефект був відзначений для комбінації з іонами хрому.

Дія Fe^{3+} - Cu^{2+} демонструвала найвищий пік виробництва біогазу на 6-7 доба ферментації (рис. 3.15), з виходом біогазу на 9,7% вищим, ніж у контролі (рис. 3.16). Завдяки впливу іонів міді вміст метану протягом усього періоду ферментації був на 22% вищим, ніж у контролі: 1449 cm^3 метану в експериментальному зразку порівняно з 1128 cm^3 у контролі (рис. 3.16).

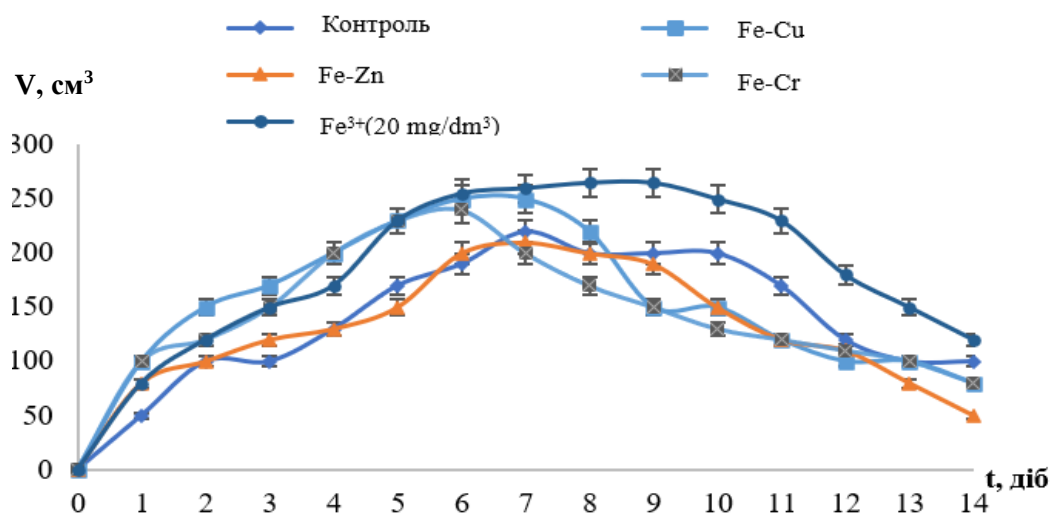


Рисунок 3.15. Добовий вихід біогазу (V) за комбінованого впливу іонів Fe^{3+} (20 мг/дм^3) з Cu^{2+} (40 мг/дм^3), Zn^{2+} (5 мг/дм^3) та Cr^{3+} (10 мг/дм^3); $n = 3$; $p < 0,05$.

Взаємодія іонів Fe^{3+} - Cr^{3+} призвела до збільшення вмісту метану на 13% порівняно з контролем, хоча загальний вихід біогазу збільшився лише на 2,3%

(рис. 3.16). Порівняно з впливом окремих металів, ця комбінація показала значно нижчий вихід біогазу (на 23% вищий для зразка заліза (рис. 3.16) та на 9% вищий для зразка хрому. Однак, слід зазначити, що вміст метану досяг 62% для комбінованої дії металів, порівняно з 59% окремо для заліза та 60% для хрому.

Можна зробити висновок, що іони заліза позитивно впливають на виробництво біогазу на всіх етапах, що підтверджують інші автори [86], тоді як інші іони металів переважно посилюють активність метаногенів, що призводить до значно вищого вмісту метану в біогазі порівняно з контролем.

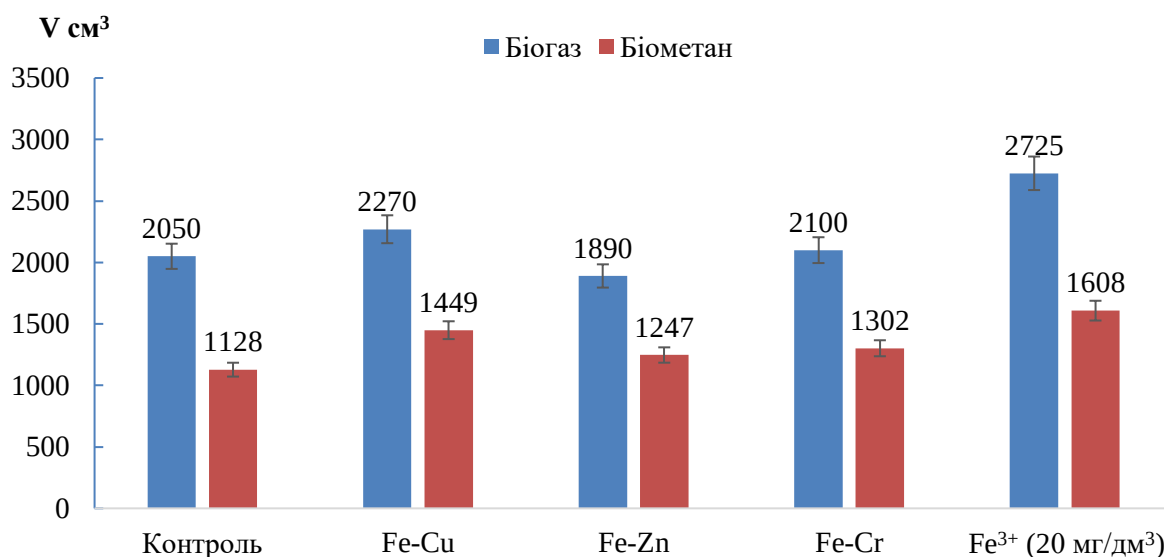


Рисунок 3.16. Загальний вихід біогазу та метану (V) протягом 14 діб зброджування за комбінованого впливу іонів Fe^{3+} (20 мг/дм³) з Cu^{2+} (40 мг/дм³), Zn^{2+} (5 мг/дм³) та Cr^{3+} (10 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Комбінація Fe^{3+} - Zn^{2+} по-різному впливає на процес ферментації: через інгібуючий вплив цинку на перші три етапи утворення біогазу (гідроліз, ацидогенез та ацетогенез) виробництво біогазу зменшується на 8%, тоді як на завершальному етапі (метаногенез) цинк має позитивний вплив, що призводить до збільшення вмісту метану в біогазі на 10,6% (рис. 3.16 та 3.17). Крім того, у літературі повідомляється про позитивний вплив наночастинок заліза в концентрації 100 ppm, що збільшило виробництво біогазу на 180% та виробництво метану на 234% [149].

Цей ефект можна пояснити повільним розчиненням наночастинок Fe_2O_3 у середовищі, що запобігає агресивному впливу.

Різниця виходу біогазу з 1 грам СОР показана на рис. 3.17: найбільший вихід при взаємодії Fe-Cu, що становить $40,5 \pm 2,0$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$, на 10% більший порівняно з контролем без металів, та на 16% менше порівняно з контролем з додавання заліза, що становить $48,7 \pm 2,3$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$.

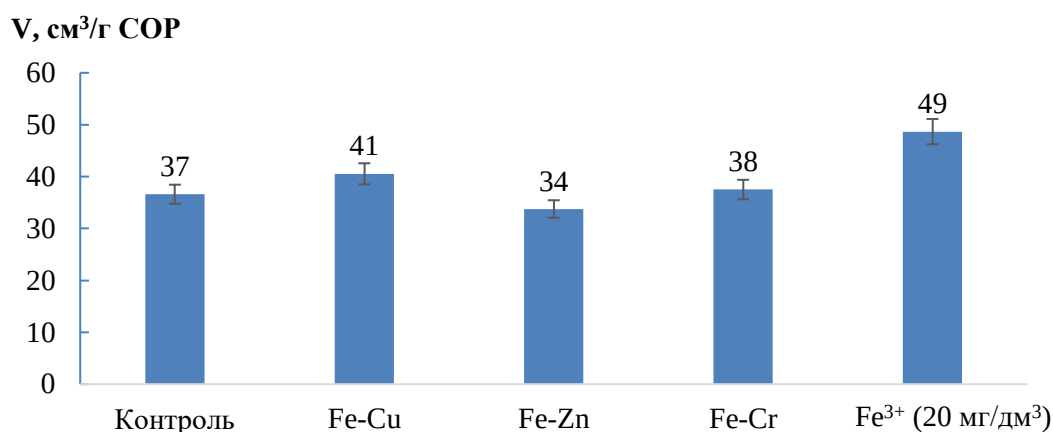


Рисунок 3.17. Питомий вихід біогазу протягом 14 ді зброджування при дії комбінації 2 іонів металів ; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.2.2 Вплив парної взаємодії іонів Cu^{2+} - Fe^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} на вихід біогазу

Сукупний вплив іонів міді з іншими металами при анаеробній ферментації гною ВРХ представлено на рис. 3.18. Як зазначалося в попередньому розділі, вплив поєднання міді та заліза дав найвищий вихід біогазу, тоді як пара мідь-цинк призвела до найнижчого виходу.

Вплив Fe^{3+} - Cu^{2+} [84] пояснюється окисленням заліза та відновленням купруму, що генерують потік електронів, який частково розщеплює складні органічні полімери (лігнін, целюлозу, білки), роблячи субстрат більш доступним для мікроорганізмів. Цей процес стимулює ферментативну активність гідролітичних ферментів (протеаз, глюкозидаз) та метаногенних ферментів (ацетаткіназа, коензим F_{420}).

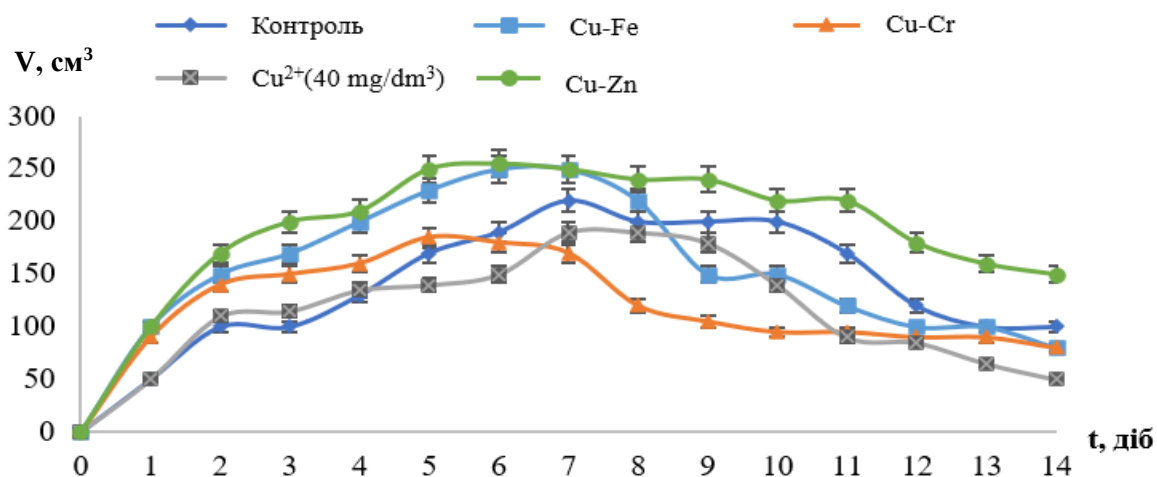


Рисунок. 3.18. Добовий вихід біогазу (V) за комбінованого впливу іонів Cu^{2+} (40 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Zn^{2+} (5 мг/дм³) та Cr^{3+} (10 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Вихід біогазу та біометану (рис. 3.19) при подвійному впливі іонів металів в комбінації з міддю спадає в наступному порядку: $\text{Cu} > \text{Cu-Fe} > \text{Cu-Cr} > \text{Cu-Zn}$.

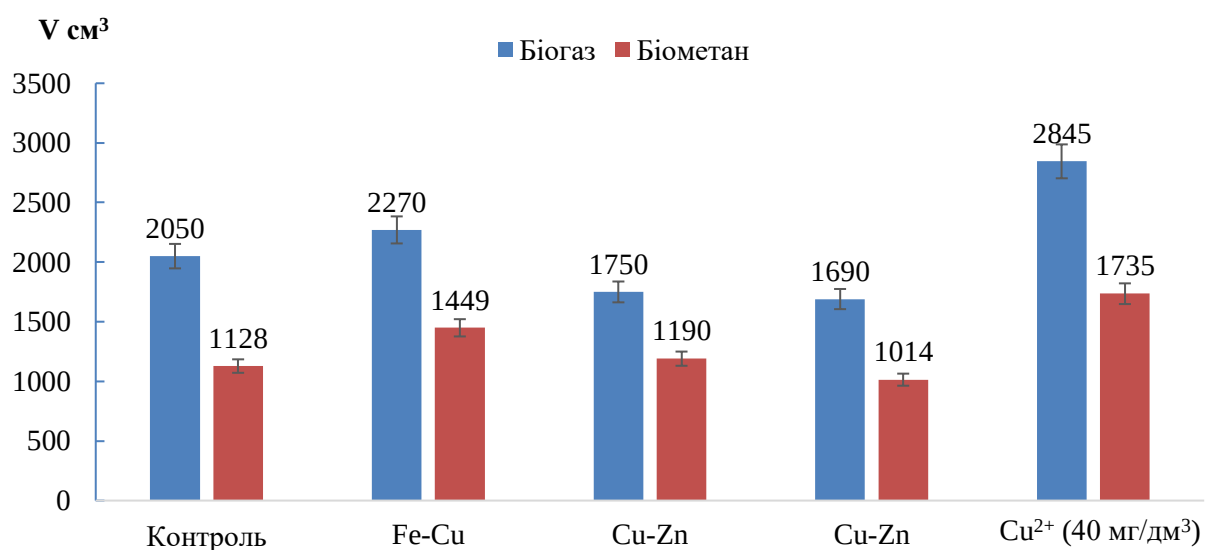


Рисунок 3.19. Загальний вихід біогазу (V) та метану (V) протягом 14 діб зброджування за комбінованого впливу іонів Cu^{2+} (40 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Zn^{2+} (5 мг/дм³) та Cr^{3+} (10 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Різниця виходу біогазу на 1 грам СОР показана на рис. 3.20: найменший вихід при дії Cu^{2+} - Zn^{2+} , що становить $30,2 \pm 1,5$ дм³/г СОР, на 17% менше порівняно з контролем без металів, та на 40% менше порівняно з контролем з додавання міді, що становить $49,8 \pm 2,5$ дм³/г СОР.

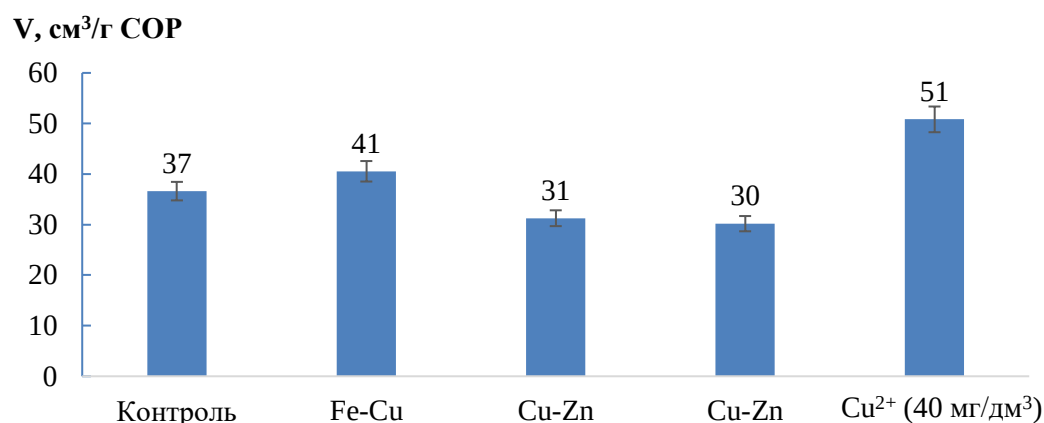


Рисунок 3.20. Питомий вихід біогазу протягом 14 діб зброджування при дії двох іонів; $n = 3$; $p < 0,05$.

Порівнюючи з контрольними зразками, що піддавалися впливу окремих іонів металів, можна зробити висновок, що комбінований ефект менш ефективний, ніж додавання одного металу. Це може бути пов'язано з високими концентраціями сполук у процесі, оскільки повідомлялося, що дози Cu^{2+} (~30–100 мг/л) збільшують кумулятивний вихід біогазу в умовах, коли мідь була присутня без заліза, що свідчить про необхідність проведення експериментів з нижчими концентраціями [151].

3.2.3 Вплив парної взаємодії іонів Zn^{2+} - Cu^{2+} , Zn^{2+} - Fe^{3+} , Zn^{2+} - Cr^{3+} на вихід біогазу

Сукупний вплив іонів цинку з іншими металами на анаеробне зброджування гною показано на (рис. 3.21). Дія іонів цинку окремо, а також у поєднанні із залізом, міддю або хромом, демонструвала негативну тенденцію до виходу біогазу (рис. 3.22 і 3.23). Однак спостерігалось незначене збільшення вмісту метану в біогазі для зразку Zn^{2+} - Fe^{3+} , незважаючи на зниження загальної продуктивності біосинтезу основного продукту, що можна побачити на рис. 3.22.

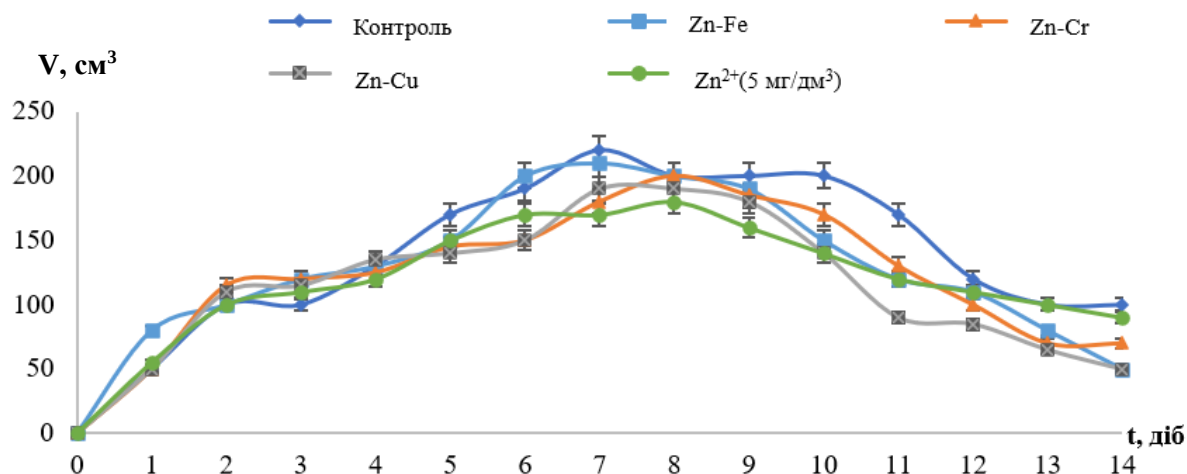


Рисунок 3.21. Добовий вихід біогазу (V) за комбінованого впливу іонів Zn^{2+} (5 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Cu^{2+} (40 мг/дм³) та Cr^{3+} (10 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

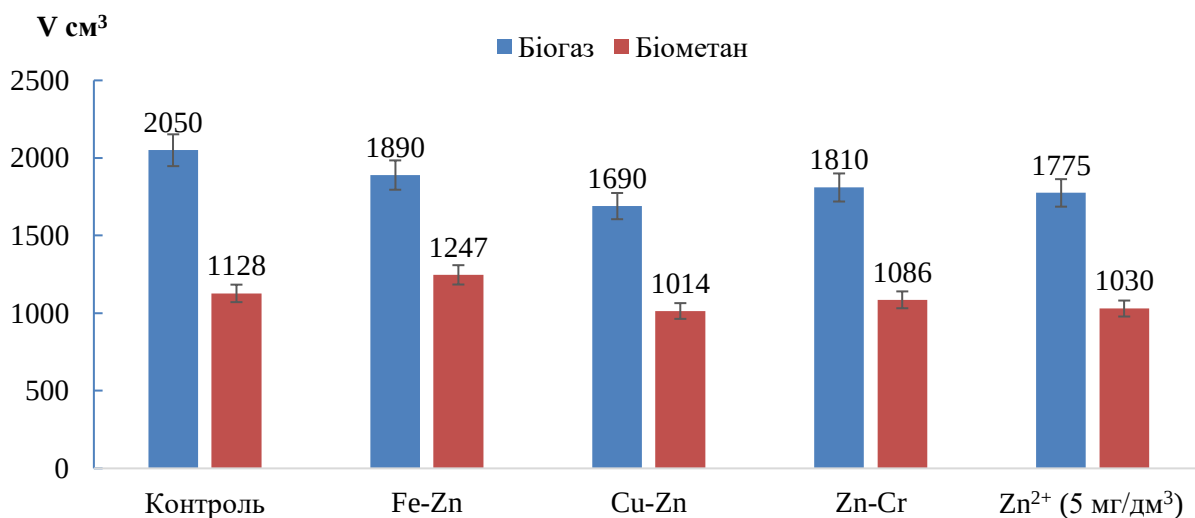


Рисунок 3.22. Загальний вихід біогазу та метану (V) протягом 14 днів зброджування за комбінованого впливу іонів Zn^{2+} (5 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Cu^{2+} (40 мг/дм³) та Cr^{3+} (10 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Найбільш інгібуючий вплив демонструє зразок Zn-Cu, про що було згадано у попередньому розділі. Такий вплив іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} характеризується синергетичним інгібуванням метаногенезу, що зумовлено їх високою спорідненістю до тілових груп ферментів, зокрема метил-коензим М-редуктази, а також порушенням клітинного редокс-балансу та мембранного транспорту, що

призводить до пригнічення активності метаногенних архей і накопичення летких жирних кислот [151-153].

Різниця виходу біогазу на 1 грам СОР показана на рис. 3.23: найбільший вихід при взаємодії Zn^{2+} - Fe^{3+} , що становить $33,8 \pm 1,7$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$, на 8% менше порівняно з контролем без металів, та всього на 6% більше порівняно з контролем з додавання цинку, що становить $31,7 \pm 1,6$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$.

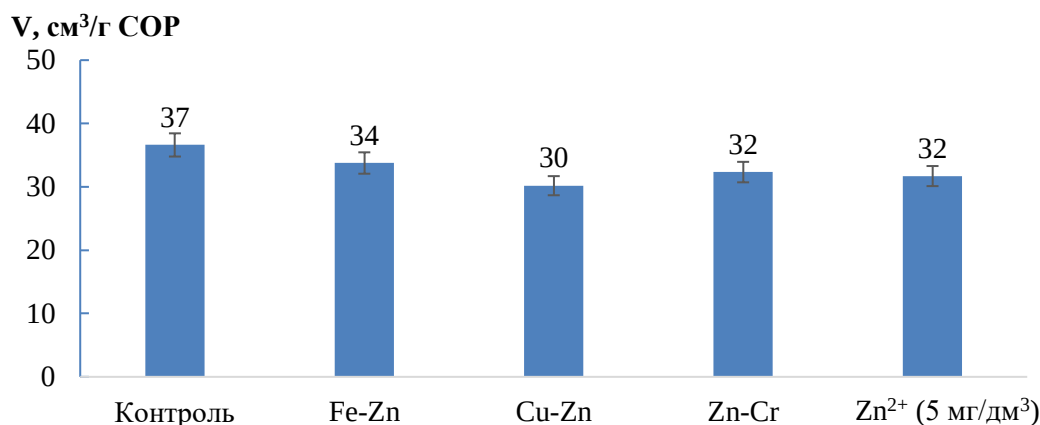


Рисунок 3.23. Питомий вихід біогазу протягом 14 днів зброджування при одночасній дії двох іонів; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.2.4 Вплив парної взаємодії іонів Cr^{2+} - Fe^{3+} , Cr^{3+} - Zn^{2+} , Cr^{3+} - Cu^{2+} на вихід біогазу

Сукупний вплив іонів хрому з іншими іонами металів на анаеробне зброджування гною великої рогатої худоби показано на рис. 3.24, 3.25, 3.26. Зразки, що містили хром, демонстрували незначне збільшення виходу біогазу при поєднанні із залізом порівняно з контролем. Однак, порівняно з індивідуальним впливом хрому, вихід біогазу був нижчим при поєднаній дії пар іонів металів, що спостерігалось протягом всього дослідження і для інших металів. Найнижчий вихід біогазу спостерігався для комбінації хрому та міді.

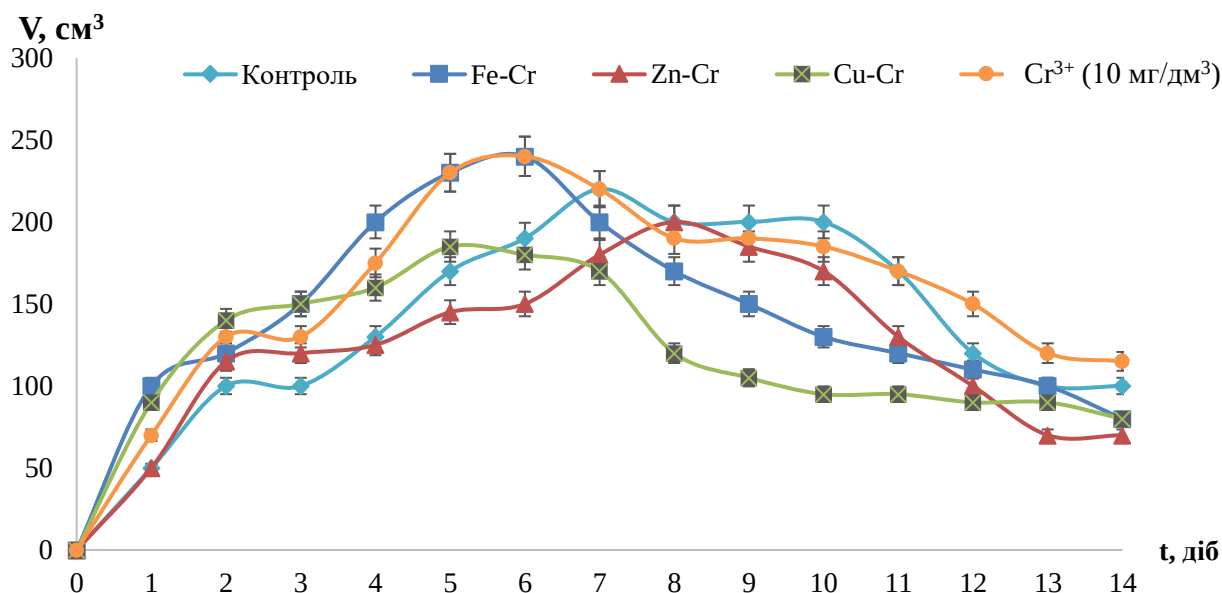


Рисунок 3.24. Добовий вихід біогазу (V) за комбінованого впливу іонів Cr^{3+} (10 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Cu^{2+} (40 мг/дм³) та Zn^{2+} (5 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Вихід біогазу (рис. 3.25) при подвійному впливі іонів металів в комбінації з хромом спадає в наступному порядку: $\text{Cr} > \text{Cr-Fe} > \text{Cr-Zn} > \text{Cr-Cu}$. Вихід біометану спадає в наступному порядку: $\text{Cr-Fe} > \text{Cr} > \text{Cr-Cu} > \text{Cr-Zn}$.

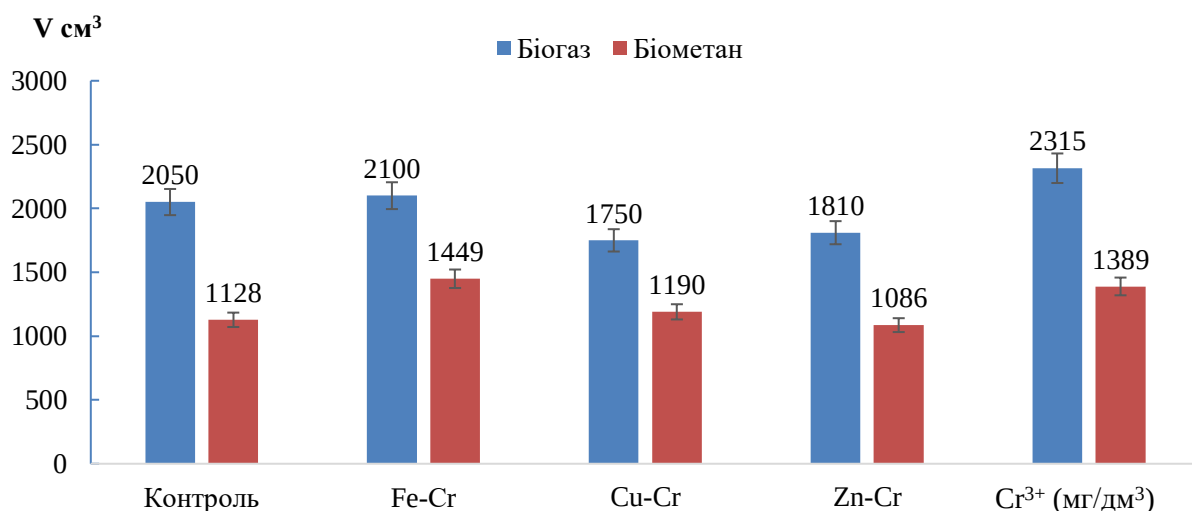


Рисунок 3.25. Загальний вихід біогазу та метану (V) протягом 14 діб зброджування за комбінованого впливу іонів Cr^{3+} (10 мг/дм³) з Fe^{3+} (20 мг/дм³), Cu^{2+} (40 мг/дм³) та Zn^{2+} (5 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Різниця виходу біогазу на 1 грам СОР показана на рис. 3.26: найбільший вихід при взаємодії Cr^{3+} - Fe^{3+} , що становить $37,5 \pm 1,9$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$, на 2,4% більший порівняно з контролем без металів, та на 9,3% менше порівняно з контролем з додавання хрому, що становить $41,4 \pm 2,1$ $\text{дм}^3/\text{г СОР}$.

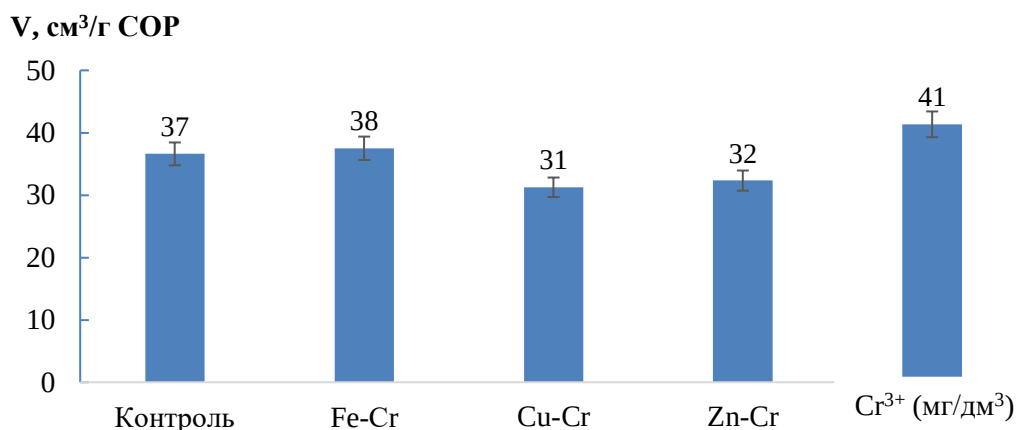


Рисунок 3.26. Питомий вихід біогазу протягом 14 діб зброджування при дії іонів хрому з іншими іонами; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.3 Вплив 3-х іонів важких металів на вихід біогазу з гною ВРХ

Ще одним завданням дисертаційної роботи було визначення раціонального співвідношення різних концентрації важких металів при взаємодії 3-металів на процес виробництва біогазу: Fe^{3+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} , Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} .

Враховуючи досвід дослідження впливу 2-х іонів металів на процес анаеробного зброджування, було прийнято вносити концентрації дещо нижчі, ніж використовувалися попередньо, зокрема іонів міді було взято 20 мг/дм^3 замість 40 мг/дм^3 , та іонів цинку $2,5 \text{ мг/дм}^3$ замість 5 мг/дм^3 , залізо і хром в основному проявляли позитивний вплив на утворення біогазу, то їх концентрації залишили на рівні 20 і 10 мг/дм^3 відповідно.

Сукупний вплив 3-іонів металів на анаеробне зброджування гною великої рогатої худоби показано на рис. 3.27, 3.28, 3.29.

Зразки з $\text{Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ та $\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ показали стабільну динаміку виробництва біометану з неочікованим піком виходу на 10 добу зброджування (рис. 3.27). Для зразків $\text{Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ та $\text{Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ навпаки, з 5 по 9 добу процес інгібувався, що можна пояснити негативною дією металів на ацидогенну мікробіоту, але на період метаногенезу процес вирівнявся і вихід був більший ніж в інших зразках і в т.ч. контролі.

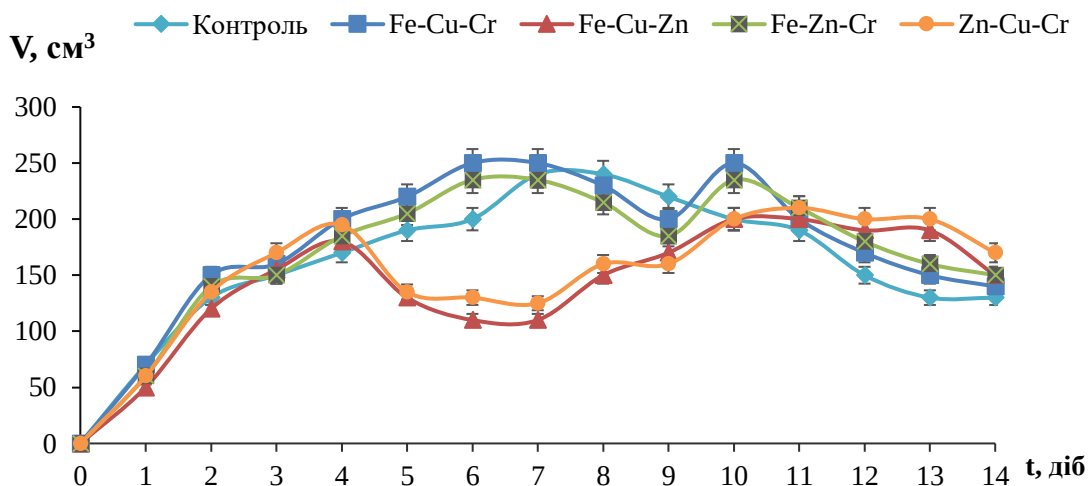


Рисунок 3.27. Добовий вихід біогазу (V) за комбінованого впливу 3-х іонів Cr^{3+} (10 мг/дм³) - Fe^{3+} (20 мг/дм³) - Cu^{2+} (20 мг/дм³) - Zn^{2+} (2,5 мг/дм³); $n = 3$;
 $p < 0,05$.

Комплекс іонів $\text{Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ показав найбільший вихід біогазу 2640 см³, що на 9,3 % більше ніж вихід біогазу з контрольного зразку, а комплекс іонів $\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ показав найбільший вихід біометану – 1705 см³, що на 24 % більше ніж контроль. Зразки $\text{Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ та $\text{Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ теж показали позитивну динаміку у виробництві біометану, але по виробництву біогазу на 6,6% та 12,6% відповідно вихід був менший.

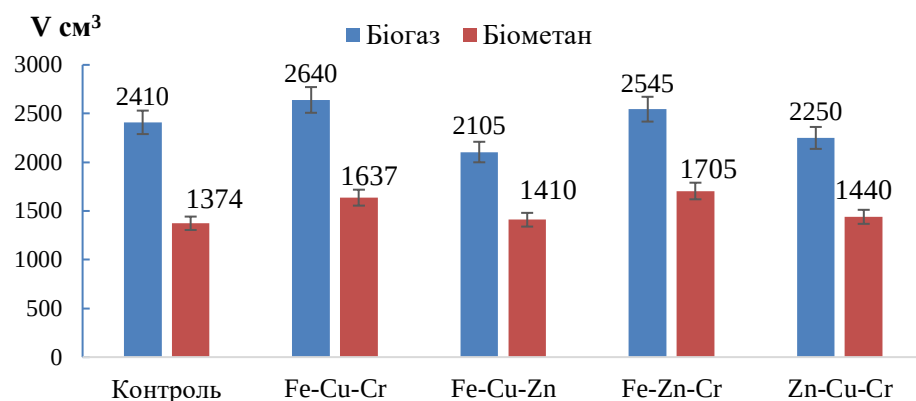


Рисунок 3.28. Загальний вихід біогазу (V) та метану (V) протягом 14 діб зброджування за комбінованого впливу 3-х іонів Cr^{3+} (10 мг/дм³) - Fe^{3+} (20 мг/дм³) - Cu^{2+} (20 мг/дм³) - Zn^{2+} (2,5 мг/дм³); $n = 3$; $p < 0,05$.

Різниця виходу біогазу на 1 грам СОР показана на рис. 3.29: найбільший вихід при дії Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} , що становить $47,2 \pm 2,4$ см³/г СОР, на 9,5% більший порівняно з контролем без металів.

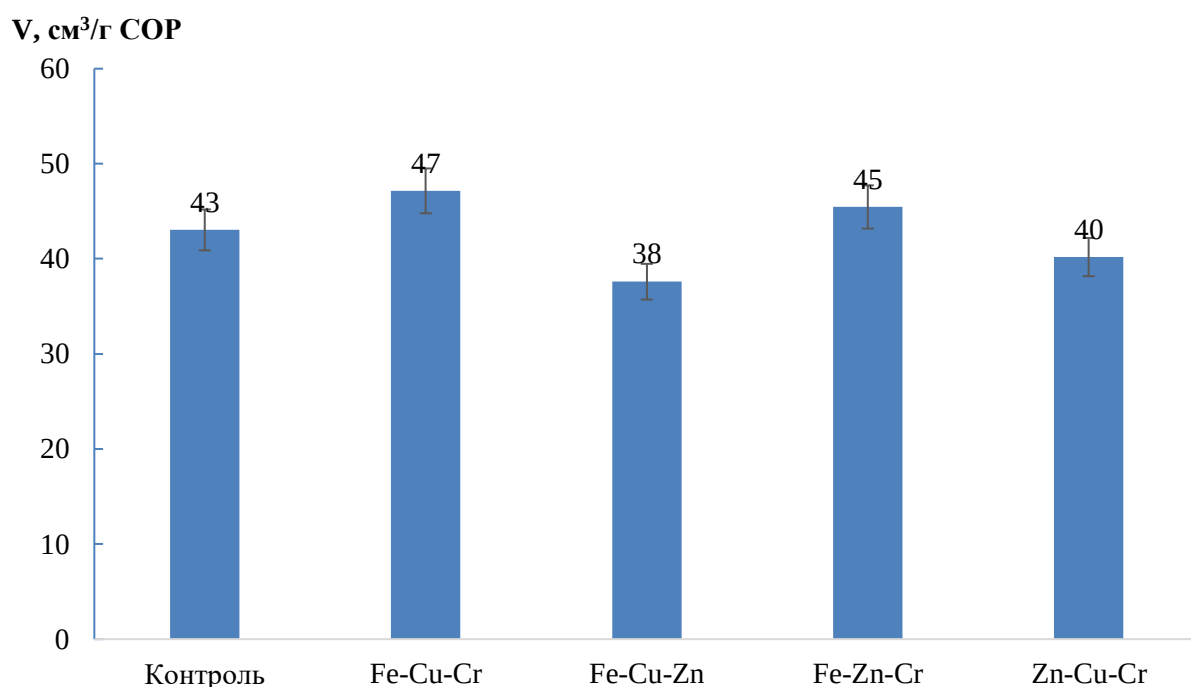


Рисунок 3.29. Питомий вихід біогазу протягом 14 днів зброджування при одночасному підвищеному вмісту трьох іонів металів; $n = 3$; $p < 0,05$.

3.4 Математичний опис виходу біогазу при двокомпонентній дії Cu^{2+} - Fe^{3+} на систему зброджування

Процес анаеробного зброджування органічної сировини являє собою складну багатостадійну біотехнологічну систему, що охоплює послідовні етапи гідролізу, ацидогенезу, ацетогенезу та метаногенезу. Результатом функціонування даної системи є утворення біогазу. Для математичного опису процесу утворення біогазу при впливі важких металів було обрано метали Fe^{3+} та Zn^{2+} .

Ефективність утворення біогазу визначається комплексною дією фізико-хімічних і мікробіологічних факторів, серед яких суттєве значення має наявність мікроелементів, зокрема іонів важких металів.

Іони Fe^{3+} та Zn^{2+} належать до біогенних мікроелементів, здатних чинити як стимулюючий, так і інгібуючий вплив на метаболічну активність анаеробних мікробних консорціумів залежно від їх концентрації та умов середовища.

У низьких концентраціях зазначені іони виконують функцію кофакторів ферментативних систем, зокрема, Fe^{3+} бере участь у формуванні Fe-S кластерів, що входять до складу ферментів електронтранспортного ланцюга [6], а Zn^{2+} входить до складу ферментів, що регулюють синтез білків та стабілізацію клітинних структур [4]. Разом з тим, при перевищенні певних концентрацій іони важких металів можуть проявляти токсичну дію, що призводить до інгібування ферментативної активності та порушення клітинного метаболізму, що в свою чергу може спричиняти зниження виходу біогазу.

Таким чином, вплив іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} на процес анаеробного зброджування має нелінійний характер і описується залежністю типу:

«стимуляція → оптимум → інгібування»

Для кількісного опису впливу іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} на процес анаеробного зброджування використано експериментальні дані добового виходу біогазу за 14 діб (розділ 3.2.1) за сталих технологічних умов: температура середовища становила 37 ± 1 °C, тривалість процесу – 14 діб, вміст сухих органічних речовин у реакторі –

33,76 г. Дослідження виконували в batch-режимі, тому вся динаміка утворення біогазу описувалась як функція часу та концентрації внесеного іону металу.

Оскільки температура і час – сталі, модель залежить тільки від концентрацій металів:

$$G = \beta_0 + \beta_1 C_{Fe} + \beta_2 C_{Zn} + \beta_{11} C_{Fe}^2 + \beta_{22} C_{Zn}^2 + \beta_{12} C_{Fe} C_{Zn} \quad (3.4.1)$$

де G – вихід біогазу (см^3 або $\text{см}^3/\text{гСОР}$), C_{Fe} – концентрація іонів Fe^{3+} ($\text{мг}/\text{дм}^3$), C_{Zn} – концентрація іонів Zn^{2+} ($\text{мг}/\text{дм}^3$), β_0 – базовий вихід біогазу без добавок іонів важких металів, β_1 – лінійний вплив Fe^{3+} , β_2 – лінійний вплив Zn^{2+} , β_{11} – квадратичний ефект іонів Fe^{3+} , що відображає перехід від стимулюючої до інгібуючої дії при зростанні концентрації, β_{22} – квадратичний ефект іонів Zn^{2+} , що характеризує більш виражене інгібування метаногенезу при перевищенні оптимальних концентрацій, β_{12} – синергетична/антагоністична взаємодія іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} .

З огляду на введені лінійні та квадратичні члени рівняння (1) та ролі іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} в біохімічній системі утворення біогазу, можна припустити, що лінійні члени рівняння відображають стимулюючий ефект іонів мікроелементів (Fe^{3+} – транспорт електронів (Fe-S білки), а Zn^{2+} – ферментативна активність), квадратичні – токсичність при перевищенні концентрацій, перехресний член – показує синергію при взаємодії двох металів або антагоністичну дію (наприклад конкуренція за активні центри ферменту).

Оскільки експериментальні дані представлені у вигляді добового виходу біогазу, доцільним є використання кінетичної моделі, яка описує процес накопичення біогазу в часі. Для цього застосовано експоненційну модель першого порядку:

$$G(t) = G_{\max} (1 - e^{-kt}), \quad (3.4.2)$$

де $G(t)$ – накопичений вихід біогазу на момент часу t , см^3 , $G_{\max}$ – максимально можливий (граничний) вихід біогазу, см^3 , k – константа швидкості процесу, доба^{-1} , t – час процесу зброджування, доба.

Формування поверхні відгуку є ключовим етапом математичного опису, що дозволяє перейти від однофакторного аналізу до комплексного опису впливу декількох параметрів на результат процесу.

У даному дослідженні поверхня відгуку побудована на основі встановлених залежностей виходу біогазу від концентрацій іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} .

Відповідно до рівнянь (3.1) та (3.2) та з урахування того, що інші змінні (температура, час зброджування, вміст СОР) можна представити вихід біогазу розглядається як функція двох змінних:

$$G = f(C_{\text{Fe}}, C_{\text{Zn}}). \quad (3.4.3)$$

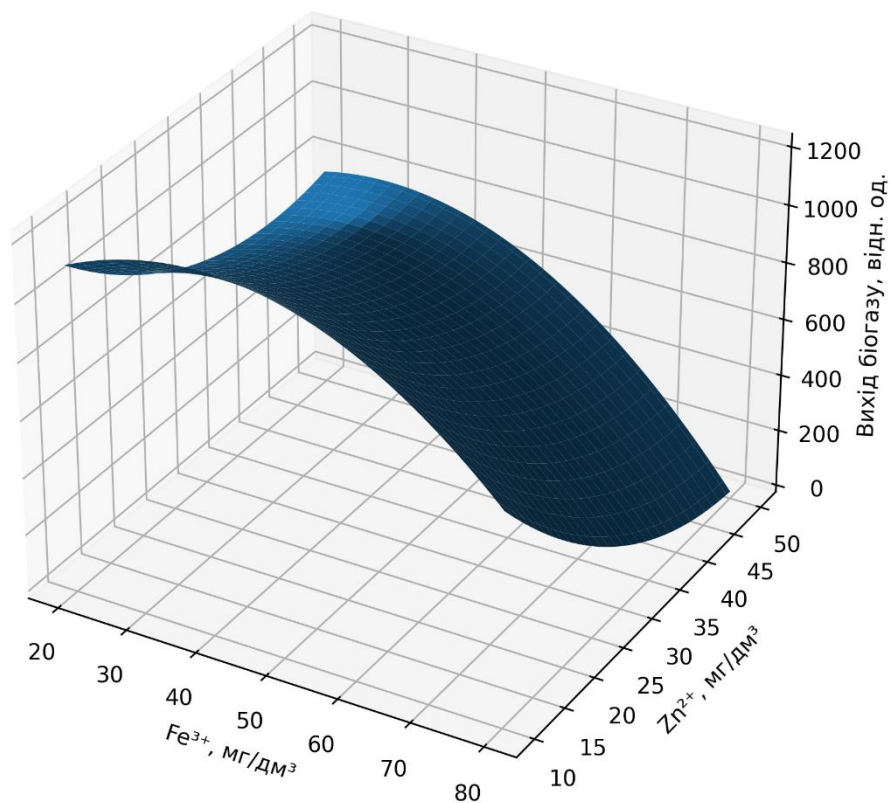


Рис. 3.30. Поверхня відгуку виходу біогазу при взаємодії двох металів.

Побудована тривимірна поверхня відгуку (рис. 3.30) відображає залежність виходу біогазу від концентрацій іонів Fe^{3+} та Zn^{2+} з урахуванням їх взаємодії.

Аналіз графічної залежності дозволяє встановити наступні закономірності:

- на поверхні чітко спостерігається область локального максимуму, яка відповідає концентраціям іонів $C_{\text{Fe}}=40\text{-}50$ мг/дм³ та $C_{\text{Zn}}=40\text{-}50$ мг/дм³. Саме в цій

зоні спостерігається максимальний вихід біогазу, що підтверджує припущення стимулюючу роль Fe^{3+} у метаболізмі та оптимальну концентрацію Zn^{2+} як кофактора ферментів;

- поверхня має виражену асиметричну форму, а саме: по осі Fe^{3+} - більш плавний підйом і спад по осі Zn^{2+} - різке падіння після оптимуму. Тобто можна стверджувати, що система менш чутлива до Fe^{3+} та дуже чутлива до Zn^{2+} ;

- при одночасному збільшенні C_{Fe} та C_{Zn} спостерігається різке зниження виходу біогазу, що проявляється як “провал” поверхні по діагоналі, що прямо підтверджує антагоністичну взаємодію металів;

- на поверхні відгуку чітко виділяється область ($C_{\text{Fe}}=60-70$ мг/дм³ та $C_{\text{Zn}}=30-40$ мг/дм³), де вихід біогазу різко зменшується майже до мінімальних значень. Можна стверджувати що спостерігається токсичний вплив іонів Zn^{2+} , та перевантаження системи іонами Fe^{3+} .

Висновки до розділу 3

1. Визначено поодинокий вплив Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} та встановлено раціональні концентрації іонів важких металів, які інтенсифікують процес анаеробного зброджування гною ВРХ при наступних параметрах процесу: концентрація субстрату $8 \pm 0,5$ % за СОР, рН середовища в діапазоні – 6,9-7,2; температура – 38 ± 2 °С, перемішування періодичне, раціональні концентрації іонів важких металів: Fe^{3+} 20 мг/дм³, Cu^{2+} 40 мг/дм³, Zn^{2+} 2,5 мг/дм³ та Cr^{3+} 10 мг/дм³.

2. Визначено поодинокий вплив Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} та встановлено інгібуючі концентрації іонів важких металів, які пригнічують процес анаеробного зброджування гною ВРХ при наступних параметрах процесу: концентрація субстрату $8 \pm 0,5$ % за СОР, рН середовища в діапазоні – 6,9-7,2; температура – 37 ± 1 °С, перемішування періодичне, інгібуючі концентрації іонів важких металів: Zn^{2+} 5 мг/дм³.

3. Вперше досліджено вплив дії 2-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} при яких відбувається

інтенсифікація процесу ферментації гною при парному впливу дії елементів це: Fe^{3+} - Cu^{2+} (20 і 40 мг/дм³) та Fe^{3+} - Cr^{3+} (20 і 10 мг/дм³). При іншій дії двох елементів вихід біогазу падає, хоч вихід біометану при цьому більший від впливу Fe^{3+} - Zn^{2+} (20 і 5 мг/дм³), Cu^{2+} - Cr^{3+} (40 і 10 мг/дм³).

4. Вперше досліджено вплив дії 3-х іонів важких металів та встановлено оптимальні концентрації Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} при яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною при впливу 3-х елементів це: Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} (20, 20 і 10 мг/дм³) та Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} (20, 2,5 і 10 мг/дм³). При іншій дії трьох елементів вихід біогазу падає, а вихід біометану більший, порівняно з контролем.

5. Математично описано, що вихід біогазу має нелінійну залежність від Fe^{3+} і Zn^{2+} з оптимумом 40–50 мг/дм³; перевищення, особливо для Zn^{2+} , викликає порогове інгібування, а їх спільне зростання — антагоністичний ефект і різке зниження продуктивності, що відображає перехід від кофакторної до токсичної дії. Отримані результати підтверджують перехід мікроелементів від функції кофакторів до токсикантів і підкреслюють критичну необхідність точного контролю їх концентрацій в анаеробному середовищі.

Результати третього розділу увійшли до наступних наукових праць:

Голуб Н.Б., Шинкарчук А.В., Козловець О.А., Козловець М.В.. Effects of Heavy Metal Ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+}) on the Productivity of Biogas and Biomethane Production // *Advances in Bioscience and Biotechnology*. 2022. Випуск 13. С. 1-14. DOI: 10.4236/abb.2022.131001.

Шинкарчук А.В., Голуб Н.Б., Козловець М.В., Козловець О.А., Домбровські М. Combined Effects of Heavy Metal Ions (Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} and Zn^{2+} - Cr^{3+}) on the Productivity of Biogas and Biomethane Production // *Innov Biosyst Bioeng*. 2026. Випуск. 10. №1. С. 15-26. DOI: 10.20535/ibb.2026.10.1.354790.

Голуб Н.Б., Шинкарчук А.В., Козловець О.А. Вплив іонів феруму на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ. Матеріали XXI Міжнародної

науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21-22 травня 2020 р., м. Київ) / Укладач Д. Е. Бенатов. – К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». – 2020. – С. 106-107.

Голуб Н.Б., Шинкарчук А.В., Козловець О.А. Вплив іонів важких металів на вихід біогазу. «Відновлювана енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті»: матеріали ХХІІ Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції (20-21 травня 2021 р., м. Київ) – К.: Інтерсервіс. – 2021. – С. 851-854.

РОЗДІЛ 4 ВИКОРИСТАННЯ ДИГЕСТАТУ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК БІОДОБРИВА

4.1 Дигестат як добриво для сільськогосподарських культур

Дигестат, як побічний продукт анаеробного зброджування органічної сировини, є перспективним органо-мінеральним добривом, що поєднує високу доступність поживних елементів із покращенням агрофізичних властивостей ґрунту. На відміну від традиційного гною ВРХ, у дигестаті значна частка органічного азоту трансформована у мінеральну форму (переважно NH_4^+), що забезпечує швидшу доступність для рослин і підвищує ефективність засвоєння азоту [101, 154].

З метою порівняння різниці впливу дигестату отриманого з гною ВРХ та гною ВРХ, який не піддавався анаеробному зброджуванню, на ріст і розвиток рослин, дигестат (контрольний зразок, без додавання іонів ВМ) та зразок гною ВРХ (зразок з ВРХ на прив'язі, велика ферма на Вінничині) було здано в незалежну приватну ахрохімічну лабораторію для визначення детального компонентного складу. Результати аналізу лабораторії наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Характеристики складу гною ВРХ та дигестату

Компоненти	Одиниці вимірювання	Гній ВРХ	Дигестат на основі ВРХ
Вологість	%	82	95,3
pH	Од. pH	8,5	7,1
N	%	3,14	1,67
N-NH ₄	%	0,87	1,04
P ₂ O ₅	%	1,33	0,71
K ₂ O	%	2,78	1,48
Fe	мг/кг*	217,3	115,8
Cu	мг/кг*	7,8	4,15
Zn	мг/кг*	55,0	29,3
*вологої маси			

Анаеробне зброджування органічної сировини супроводжується мінералізацією органічно зв'язаного азоту з утворенням амонійних сполук ($\text{N}-\text{NH}_4^+$), що призводить до зміни форм азоту в системі «гній – дигестат». При цьому загальний вміст азоту в дигестаті, як правило, зберігається на рівні, близькому до вихідного, тоді як частка амонійного азоту істотно зростає. Така трансформація зумовлює підвищення швидкодоступної фракції азоту для рослин, що є однією з ключових агрономічних переваг дигестату порівняно з сирим гноєм. Також процес анаеробного зброджування призводить до часткової стабілізації органічної речовини, зменшення фітотоксичності та патогенного навантаження [154]. Дигестат, як і гній містить основні макроелементи (N, P, K), за якими вимірюють норму внесення добрив в ґрунт, а також мікроелементи, зокрема Fe, Cu, Zn, Cr, які присутні у низьких концентраціях і стимулюють фізіологічні процеси рослин.

Позитивний вплив дигестату на рослини проявляється у стимуляції росту та біомаси, підвищенні фотосинтетичної активності, покращенні розвитку кореневої системи та збільшенні врожайності [155].

Тому однією із задач дисертаційної роботи було визначити раціональні концентрації дигестату збагаченого іонами важких металів для внесення в ґрунт при вирощуванні сільськогосподарських рослин.

4.2 Розрахунок норми внесення дигестату

Норми внесення дигестату залежать від типу культури, фізико-хімічних властивостей ґрунту та компонентного складу самого дигестату.

Оптимальні норми забезпечують баланс між надходженням поживних речовин та уникненням накопичення токсичних концентрацій металів у ґрунті та рослинах. Узагальнені дані сучасних досліджень наведено у таблиці 4.2. Надмірне внесення може призводити до інгібування росту рослин та зміни мікробіологічної активності ґрунту [155]. Оскільки дигестат, який обрано для дослідження мав додаткове джерело іонів важких металів, що при внесенні може призвести до

інгібування рослин, було прийнято брати нижню межу норми внесення для вирощування досліджуваних рослин.

Таблиця 4.2

Рекомендовані норми внесення дигестату для сільськогосподарських культур

Культура	Форма дигестату	Норма внесення	Джерело
Пшениця	Рідкий (стічна вода)	2–40 т/га	[101, 156]
Кукурудза	Рідкий (стічна вода)	2–50 т/га	[154]
Томат	Рідкий (стічна вода)	10–30 т/га	[155]
Овочеві культури	Твердий	10–25 т/га	[107]
Зернові культури	Твердий	15–35 т/га	[154, 156]

Однією з актуальних тем на ринку добрив є еквівалентність гною та дигестату при заміні дигестатом гною для внесення. Це встановлюється за масою сухої речовини (СР) та фактичним вмістом N, P₂O₅, K₂O, а не за валовою масою продукту.

Для поля, куди вносили гній, потрібно забезпечити, щоб у дигестаті було не менше поживних речовин, ніж поступало із гноєм, тому варто враховувати розрахунок цих основних компонентів на 1 т натуральної маси, але з обов'язковим перерахунком на суху речовину (%).

Формула, яку варто брати за основу:

$$m = m_{\text{п}} \cdot c_{\text{N}}, \quad (4.1)$$

де m – кількість елемента, кг, $m_{\text{п}}$ – маса продукту, т, c_{N} – вміст елемента, кг/т.

В перерахунку на суху речовину у % буде:

$$m = m_{\text{п}} \cdot \text{СР} \cdot c_{\text{N на СР}} \cdot 10, \quad (4.2)$$

де СР – суха речовина, підтверджена лабораторно; $c_{\text{N на СР}}$ – вміст елемента в СР, % (визначено лабораторно); 10 – коефіцієнт переведення % у кг/т.

У таблиці 4.1 дані подані вже з перерахунку у % на СР, тому користуючись формулою 4.2 маємо:

$$N, \text{ кг/т} = \text{СР} \times N(\%) \times 10, \quad (4.3)$$

$$P, \text{ кг/т} = CP \times P(\%) \times 10 \times 2,29, \quad (4.4)$$

$$K, \text{ кг/т} = CP \times K(\%) \times 10 \times 1,2, \quad (4.5)$$

де 2,29 – коефіцієнт переходу P_2O_5 до добривної форми, а 1,2 – коефіцієнт переходу K_2O .

Для порівняння норма внесення гною ВРХ при вирощуванні пшениці становить 15-40 т/га [154], тому беремо за основу взаємозаміну дигестату як для 15 т/га дигестату.

Визначаємо, скільки основних елементів вноситься разом із гноем ВРХ з параметрами за таблицею 4.1 ($CP = 18\%$, $N = 3,14\%$, $P = 1,33 \times 2,29 = 3,05 \%$, $K = 2,4 \times 1,2 = 2,88 \%$).

Тоді в 1 т гною:

$$N = 0,18 \times 3,14 \times 10 = 5,65 \text{ кг/т},$$

$$P = 0,18 \times 3,05 \times 10 = 5,49 \text{ кг/т},$$

$$K = 0,18 \times 2,88 \times 10 = 5,18 \text{ кг/т}.$$

При нормі внесення 15 т гною:

$$N = 15 \times 5,65 = 84,75 \text{ кг},$$

$$P = 15 \times 5,49 = 82,35 \text{ кг},$$

$$K = 15 \times 5,18 = 77,7 \text{ кг}.$$

У 1 т дигестату в перерахунку на вологу масу міститься:

$$N = 1,67 \times 10 = 16,7 \text{ кг/т},$$

$$P = 0,71 \times 10 \times 2,29 = 16,26 \text{ кг/т},$$

$$K = 1,48 \times 10 \times 1,2 = 17,76 \text{ кг/т}.$$

Для того щоб замінити гній дигестатом необхідно:

$$N = 84,75 / 16,7 = 5,07 \text{ т/га},$$

$$P = 82,35 / 16,26 = 5,06 \text{ т/га},$$

$$K = 77,7 / 17,76 = 4,37 \text{ т/га}.$$

Отже, в перерахунку на основні показники органічного добрива 5 т/га дигестату заміняє 15 т/га твердого гною ВРХ. Враховуючи досліджувальні зразки дигестату з додатковим джерелом заліза, міді, цинку і хрому, варто перерахувати норму внесення 5 т/га. Інформації по початковому вмісту хрому в гною та дигестаті

немає, оскільки цей аналіз лабораторія не виконували, тому рахуємо на основі трьох металів.

Вміст металів у гної ВРХ при нормі внесення 15 т/га:

$$\text{Fe} = 217,3 \times 15000 = 3\,259\,500 \text{ мг/га},$$

$$\text{Cu} = 7,8 \times 15000 = 117\,000 \text{ мг/га},$$

$$\text{Zn} = 55 \times 15000 = 825\,000 \text{ мг/га}.$$

Базовий склад дигестату наведений в табл. 4.1, але для дослідження додатково використовувались концентрації різних іонів металів (Fe 20 мг/дм³, Cu 40 мг/дм³, Zn 5 мг/дм³), тому для цих зразків варто перерахувати вміст основного компонента за формулами:

$$m_e = C_e \cdot 0,7 + m_{\text{езаг}} / 0,665 \quad (4.6)$$

де m_e – маса елемента, C_e – додаткова концентрація (доза) елемента, мг/дм³, 0,7 (дм³) – робочий об’єм лабораторного ферментара, $m_{\text{ебаз}}$ – маса елемента базова, яка рахується за формулою $m_{\text{ебаз}} = k_6 \cdot 0,665$, де k_6 – концентрація базова елемента в дигестаті, а 0,665 – сумарна маса завантаження ферментара.

Результати розрахунків нових концентрацій в дигестаті наведено в табл.4.3.

Таблиця 4.3

Розрахункові параметри дигестату за вмістом Fe, Cu і Zn

Компонент	Од. вимірювання	Базовий дигестат	Зразок з Fe	Зразок з Cu	Зразок з Zn
Fe	мг/кг	115,8	137	115,8	115,8
Cu	мг/кг	4,15	4,15	46,26	4,15
Zn	мг/кг	29,3	29,3	29,3	34,3

Враховуючи кількість металів при нормі внесення 15 т/га гною ВРХ та дані з таблиці 4.3, можна порахувати нову норму внесення по дигестату на основі компонентів важких металів.

Для базового сценарію (з нормою внесення 5 т/га) в порівнянні з внесенням гною концентрація металів становить в 5,6 разів нижче:

$$\text{Fe} = 115,8 \times 5000 = 579\,000 \text{ мг/га},$$

$$\text{Cu} = 4,15 \times 5000 = 20\,750 \text{ мг/га},$$

$$\text{Zn} = 29,3 \times 5000 = 146\,500 \text{ мг/га.}$$

Для досліджуваних зразків дигестату з врахуванням забезпечення концентрації елементів такої ж, що і при внесенні 15 т/га гною, норми внесення мають становити:

$$\text{Fe} = 3\,259\,500 / 137 = 23,79 \text{ т/га,}$$

$$\text{Cu} = 117\,000 / 46,26 = 2,5 \text{ т/га,}$$

$$\text{Zn} = 825\,000 / 34,3 = 24,05 \text{ т/га.}$$

Тобто лімітуюча норма внесення 2,5 т/га за зразком дигестату з міддю, що в принципі відповідає мінімальній нормі внесення в 2 т/га рідкої фракції (стічній воді з метантенка) дигестату.

4.3 Результати дослідження

4.3.1 Результати вирощування зернових культур в лабораторних умовах

Для вирощування зернових використовували змішаний дигестат, який в рівних пропорція містив дигестат з додатковим залізом, дигестат з додатковим цинком, міддю і хрому. Контролем служив зразок без внесення дигестату та будь яких добрив. Досліджуванні концентрації (норми внесення) рідкого дигестату (стічної води) для пшениці і для кукурудзи були однакові – 2 т/га, а концентрації твердої фракції для кукурудзи становила 15 т/га, для пшениці 35 т/га. Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 4.1 та табл. 4.4, і вони свідчать про позитивний вплив дигестату з контрольованим вмістом важких металів на ріст сільськогосподарських культур.

Для кукурудзи встановлено, що застосування рідкої фракції дигестату у нормі 2 т/га забезпечувало збільшення висоти рослин на 14 добу до $215,5 \pm 8,67$ мм, що на 10,74% перевищує контроль. Аналогічний ефект спостерігався при внесенні твердої фракції (15 т/га), де приріст становив 10,43%.



Рисунок 4.1. Фоторезультати вирощування кукурудзи на 5 та 14 добу.

Таблиця 4.4

Результати вирощування зернових культур

Культура	Варіант	Висота рослин на 14 добу, мм	Збільшення приросту порівняно з контролем, %
Кукурудза	Контроль	194,6 ± 7,01	—
	Рідка фракція (2 т/га)	215,5 ± 8,67	10,74
	Тверда фракція (15 т/га)	214,9 ± 8,56	10,43
Пшениця	Контроль	200,6 ± 8,83	—
	Рідка фракція (2 т/га)	210,1 ± 7,7	4,74
	Тверда фракція (35 т/га)	215,1 ± 11,2	7,23

У випадку пшениці рідка фракція (2 т/га) сприяла підвищенню росту на 4,74%, тоді як тверда фракція (35 т/га) – на 7,23% порівняно з контролем.

4.3.2 Результати вирощування томатів у відкритому ґрунті

Для вирощування у відкритому ґрунті росади помідорів використовували різні зразки дигестату з різними металами, щоб дослідити вплив кожного з елементів на рослину. Як контроль брали базовий дигестат без додавання важких металів.

Результати дослідження на 10 добу висаджування представлено на рисунку 4.2 і на 60 добу на рисунку 4.3 та в таблиці 4.5.



Рисунок 4.2. Фоторезультати вирощування розсади помідорів у відкритому ґрунті на 10 день посадки.



Рисунок 4.3. Фоторезультати вирощування розсади помідорів у відкритому ґрунті на 60 добу: 1 – контроль (дигестат без металів), 2 – з хромом, 3 – з міддю, 4 – з цинком, 5 – з ферумом.

Результати вирощування томатів у відкритому ґрунті

Вміст іонів металів у дигестаті	Концентрація в дигестаті, мг/дм ³	Показники росту куща, см	Різниця порівняно з контролем, %
Fe ³⁺	20	180±5	+43,65
Cu ²⁺	40	134,3±14,5	+7,18
Zn ²⁺	5	164±13,1	+30,88
Cr ³⁺	10	124,3±6	-0,8
Контроль	0	125,3±10,1	-

При вивченні впливу дигестату на вирощування томатів встановлено, що використання дигестату сприяє активному росту рослин у відкритому ґрунті, проте варіанти з підвищеним вмістом хрому характеризувалися зниженням росту, що свідчить про можливий токсичний ефект при перевищенні оптимальних концентрацій.

Аналіз впливу окремих іонів металів показав, що:

- додаткове джерело Fe³⁺ стимулює ріст на 43,65%;
- додатковий Zn²⁺ у дигестаті має позитивний ефект на 30,88%;
- додаткове джерело Cu²⁺ має мінімальний позитивний ефект на 7,18%;
- Cr³⁺ проявляє помірний інгібуючий вплив порівняно з контролем на 0,8%.

Отримані результати підтверджують, що дигестат може ефективно використовуватись, як біодобриво за умови контролю вмісту важких металів.

4.4 Перерахунок вартості дигестату на добрива

При розрахунку норми внесення дигестату на поля в порівнянні з 15 т/га гною ВРХ, було обчислено, що оптимальна концентрація дигестату для забезпечення

співвідношення N/P/K має становити 5 т/га. В дигестаті вміст N = 16,7 кг/т, вміст P = 16,26 кг/т і вміст K = 17,76 кг/т.

Актуальні ринкові ціни на добрива із зазначенням активного компонента вказано в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Параметри добрив для порівняння з дигестатом

Назва	Основний активний компонент	Відсоток активного компонента	Ціна добрива, грн без ПДВ за 1 т	Вартість активного азоту, грн/кг
КАС-32	N	42	24 000,00	57
Аммофос	P	52	45 000,00	86,5
Калій хлористий K60	K	60	23 000,00	38

Загальна вартість елементів у дигестаті розраховується за формулою:

$$\sum C = N \times C_{дN} + P \times C_{дP} + K \times C_{дK}, \quad (4.7)$$

де N, P, K – маса азоту, фосфору, калію в т дигестату, $C_{дn}$ – вартість активного компоненту добрива (з таблиці).

Звідси:

$$C_{дN} = 16,7 \times 57 + 16,27 \times 86,5 + 17,76 \times 38 \text{ грн} = 3\,034 \text{ грн} / \text{т}.$$

Тобто, вартість дигестату після зброджування гною ВРХ становить 3034 грн/т або 55 євро/т без ПДВ.

Така вартість розрахована виключно під конкретний дигестат, отриманий в лабораторних умовах. Вартість іншого дигестату варто вираховувати по активному компоненту на основі лабораторних аналізів.

Висновки до розділу 4

Встановлено, що при вирощуванні сільськогосподарських культур з використанням дигестату, що містить іони важких металів, підвищується швидкість росту рослин: рідка фракція (стічна вода) (2 т/га) підвищує ріст пшениці на 5%, тверда (35 т/га) – на 7%; 2 т/га рідкої фракції підвищує ріст кукурудзи на

11%, а 15 т/га твердої фракції на 10%; 4,5 т/га несепарованого дигестату підвищує показники росту кущів помідорів на 7-31% залежно від вмісту іонів важких металів.

Результати четвертого розділу увійшли до наступних наукових праць:

Шинкарчук А.В., Голуб Н.Б., Козловець М.В., Козловець О.А. Порівняння впливу дігестату, що містить додаткове джерело мікроелементів, на ріст рослин в перші 2 тижні вегетації. Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (7 грудня 2023 р., м. Київ) / Укладач Д. Е. Бенатов. – К.: Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського – 2023. – С. 183-185. DOI: 10.20535/ENS2710-3315.2023.

РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З БІОМАСИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

З огляду на ситуацію, яка склалася в Україні на ринку природних енергоносіїв, постає питання у максимальному залученні біомаси для заміни використання природного газу як імпортного енергоносія. Технології отримання біогазу з подальшим виробництвом електричної та теплової енергії на когенераційних установках на основі традиційних видів біомаси (силос кукурудзи, жом буряка, солома) та відходів тваринництва (гній ВРХ, послід, гноївка) досить добре вивчені та давно працюють на теренах України, однак частина біогазу, яка вироблена з відходів (згідно додатку 9 Директиви REDII/III) уже перейшла на виробництво біометану та найближчі 5 років відбудеться значний перехід на виробництво саме біометану, і окрім як силосу кукурудзи та жому цукрового буряка на виробництво електроенергії з біогазу % обсягу біомаси значно скоротиться, що зменшує відповідно потенційне виробництво електрики з біогазу. Тому потрібно розширювати кругозір на потенційно нові енергетичні культури, та біомасу, яка в силу тих чи інших технологічних обмежень (передусім якісні показники складу) не долучалася до виробництва біогазу досі.

Джерелом такої біомаси можуть бути не тільки сільськогосподарські культури, які акумулюють важкі метали, а в першу чергу рослини, які можуть бути використані для фіторе mediaції земель, забруднених внаслідок воєнних дій, або біомаса на основі придорожніх рослин.

Території, на яких відбувалися і відбуваються бойові дії, характеризуються підвищеним ризиком формування біомаси з високим вмістом важких металів [157-159]. Це зумовлено інтенсивним техногенним навантаженням, пов'язаним із застосуванням боєприпасів, військової техніки, вибухових речовин, а також руйнуванням інфраструктурних і промислових об'єктів [158, 160]. У результаті вибухів, пожеж і механічного руйнування відбувається вивільнення та подальша міграція металовмісних компонентів (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni та ін.) у ґрунти та поверхневі шари ландшафту [158, 161].

Важкі метали, накопичуючись у ґрунтовому середовищі, залучаються до біогеохімічних циклів і здатні активно поглинатися рослинністю, що зумовлює формування біомаси з підвищеним вмістом токсичних елементів [162, 163]. Найбільш інтенсивне накопичення спостерігається у трав'янистих рослин, бур'янів і швидкорослої вторинної рослинності, яка домінує на деградованих та пошкоджених територіях після бойових дій [164, 165].

Сформована таким чином біомаса, з одного боку, може розглядатися як потенційна сировина для біоенергетичного використання, зокрема в процесах анаеробного зброджування [133, 166]. З іншого боку, підвищений вміст важких металів створює додаткові технологічні та екологічні ризики, пов'язані з інгібуванням мікробіологічних процесів, зниженням інтенсивності біогазоутворення, а також накопиченням токсичних компонентів у дигестаті [15, 167, 168].

У зв'язку з цим біомаса, сформована на територіях з ознаками воєнного впливу, потребує обов'язкової попередньої оцінки елементного складу, зокрема вмісту важких металів, перед її залученням до технологічних процесів біоенергетичного або аграрного призначення [146, 162, 166].

Проте, як показали дослідження, наведені в Розділі 3 цієї дисертації, для більшого виходу біогазу та інтенсифікації процесу доречно додавати невелику кількість важких металів, яких недостатньо у вихідній сировині [161].

Технологічну схему процесу переробки рослинних відходів, які мають вміст важких металів, в біогаз з подальшою переробкою в електричну енергію та відповідну їй апаратурну схему наведено на рис. 5.1 та 5.2.

Рослинною сировиною, яка підпадає під дану технологічну схему може бути: трава з придорожніх територій низького та високого росту, трава з природніх територій високого росту, яка була попередньо підібрана на крупну фракцію; фіторе mediaційні багаторічні рослини з територій ведення активних бойових дій; однорічні сільськогосподарські культури не придатні для вживання тваринами та людьми, бо вирощені на полях, де проводилися активні бойові дії, тощо.

5.1 Біотехнологія одержання біогазу з сировини з високим вмістом важких металів

ДР 1 Підготовка сировини

ДР1.1 Гомогенізація гною ВРХ (рис. 5.1)

Гній застосовується, як частина сировинного меню біогазового заводу задля збагачення загальної біомаси мікроорганізмами, які містять в гної ВРХ. Вихід біогазу з гною не великий порівняно з рослинною сировиною. В процесі накопичення гній може фракціонуватися на різні шари за густиною та фракційним складом. Для збільшення активної площі ферментації сировини та покращення її доступності для мікроорганізмів, інтенсифікації масообмінних процесів гній ВРХ гомогенізується на промисловому гомогенізаторі TUIFUN RECK при частоті обертання ротора 150 об/хв (рис. 5.2, поз. Г-1). Гомогенізований гній за допомогою фекального насоса (поз. Н-2) подається до резервуару накопичення (поз. Нк-3). Вміст крупної фракції понад 7 мм становить не більше 10%.

ДР 1.2 Подрібнення рослинної біомаси (рис. 5.1)

Рослинна біомаса після збору потрапляє на склад зберігання, де силосується, щоб була змога використовувати сировину незалежно від сезонності. Силосована рослинна біомаса з місця накопичення за допомогою телескопічного навантажувача LGMG H625 направляється до двовальцевої дробарки, SHREDDER DB500 44 кВт (рис. 5.2, поз. Др-4). Подрібнена біомаса потрапляє в накопичувач (поз. Нк-5). Вміст крупної фракції понад 7 мм становить не більше 10%.

ДР 1.3 Підготовка сировини до зброджування (рис. 5.1)

Гомогенізований гній ВХР після стадії ДР 1.1 за допомогою шнекового конвеєра (рис. 5.2, поз. Ш-6), який вмонтований в накопичувач (поз. Нк-3) подається до змішувача (поз. Зм-8).

Окрім гною ВРХ до змішувача (рис. 5.2, поз. Зм-7) за допомогою шнекового конвеєра (поз. Ш-7) вмонтованого в накопичувач (поз. Нк-5) подається подрібнена рослинна біомаса.

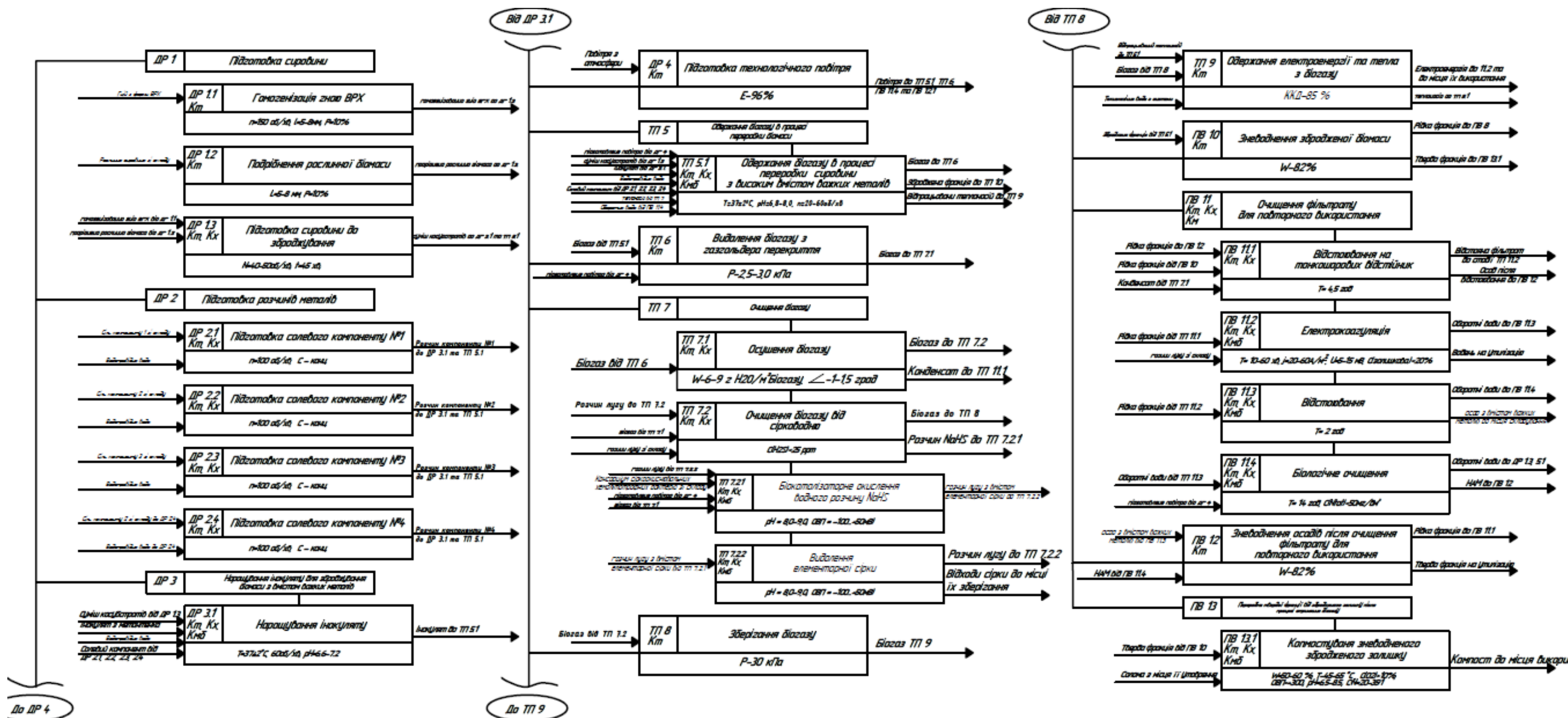


Рис. 5.1. Технологічна схема переробки біомаси з вмістом важких металів у біогаз.

Для кращого процесу перемішування у змішувачі встановлено дві лопатеві мішалки під кутом 55°. Процес змішування проходить протягом 45 хв з частотою обертання мішалки 50 об/хв. Пропорція між гноєм ВРХ та рослинною біомасою визначається в лабораторних умовах відповідно до вмісту СОР та важких металів в комплектах. Дана технологічна стадія повторюється з періодичністю завантаження сировини в метантенк. На технологічній стадії ДР 1.3. передбачено лабораторний контроль вмісту важких металів, контроль рівня заповнення резервуара змішувача (рис. 5.2, поз. КП-8.1).

ДР 2 Підготовка розчинів металів

Даною технологією передбачено використання до чотирьох солей важких металів для отримання раціонального співвідношення за елементами, що забезпечить інтенсифікацію процесу зброджування сировини зі збільшення виходу цільового продукту – біогазу.

ДР 2.1 Підготовка сольового компоненту №1 (джерело феруму)

Сіль компоненту №1 з місця зберігання в ручному режимі подається до змішувача (рис. 5.2, поз. Зм-10), туди ж подається водопровідна вода. Для покращення процесу розчинення змішувач оснащений турбінною мішалкою, яка обертається зі швидкістю до 100 об/хв та електричним підігрівом. Процес змішування проходить до повного розчинення солі і отримання концентрованого розчину.

На технологічній стадії ДР 2.1. передбачено лабораторний контроль концентрації важкого металу (розчин повинен бути концентрований), контроль рівня заповнення резервуара змішувача (поз. КП-10.1) та температура (поз. КП-10.2).

ДР 2.2 Підготовка сольового компоненту №2 (джерело міді)

Сіль компоненту №2 з місця зберігання в ручному режимі подається до змішувача (рис. 5.2, поз. Зм-11) туди ж подається водопровідна вода. Для покращення процесу розчинення змішувач оснащений турбінною мішалкою, яка обертається зі швидкістю до 100 об/хв та електричним підігрівом. Процес змішування проходить до повного розчинення солі.

На технологічній стадії ДР 2.2. передбачено лабораторний контроль концентрації важкого металу (розчин повинен бути концентрований), контроль рівня заповнення резервуара змішувача (поз. КП-11.1) та температура (поз. КП-11.2).

ДР 2.3 Підготовка сольового компоненту №3 (джерело цинку)

Сіль компоненту №3 проходить аналогічний процес розчинення як і передні два компоненти (рис. 5.2, поз. Зм-12). На технологічній стадії ДР 2.3. передбачено лабораторний контроль концентрації важкого металу, контроль рівня заповнення резервуара змішувача (поз. КП-12.1) та температури (поз. КП-12.2).

ДР 2.4 Підготовка сольового компоненту №4 (джерело хрому (III))

Сіль компоненту №4 проходить аналогічний процес розчинення, як і попередні компоненти і подається до змішувача (рис. 5.2, поз. Зм-13) туди ж подається водопровідна вода. На технологічній стадії ДР 2.4. передбачено лабораторний контроль концентрації важких металів, контроль рівня заповнення резервуара змішувача (поз. КП-13.1) та температури (поз. КП-13.2).

ДР 3 Нарощування інокуляту для зброджування біомаси з підвищеним вмістом важких металів

ДР 3.1 Нарощування інокуляту

Для ініціювання процесу анаеробного зброджування як інокулят обґрунтовано використання активного дигестату, відібраного з діючих метантенків, що функціонують на суміші органічних відходів тваринного походження (гній ВРХ або послід) у поєднанні з рослинною біомасою (наприклад, силос кукурудзи або жом цукрових буряків).

При відсутності інокуляту з типової станції, інокулят отримують нарощуванням з гною ВРХ, який має в своєму складі культури факультативних анаеробів та метаногенів.

Адаптацію мікробіоценозу до сировини, важких металів та режимів ферментації забезпечують шляхом додавання сольових компонентів від стадії ДР 2 до інокулятора (рис. 5.2, поз. І-14).

До реактора інокуляту є можливість додавати водопровідну воду для доведення до оптимальної вологості, для забезпечення живлення мікроорганізмів є можливість додавання суміші косубстратів.

Нарощування інокуляту здійснюють в умовах безперервного перемішування реакційного середовища зі швидкістю 60 об/хв. З метою підтримання оптимального поживного режиму для мікроорганізмів через кожні 7 діб проводять частковий відбір мікробіологічного концентрату з подальшим внесенням свіжої порції суміші косубстратів. Температурний режим процесу відповідає умовам метанового бродіння та становить 37 ± 1 °С, при цьому значення рН підтримується в межах 6,6-7,2.

Для інтенсифікації процесу нарощування мікробної біомаси допускається внесення до реактора стартової кількості інокуляту, відібраного з діючого метантенка підприємства, яке працює за аналогічною технологією. Інокулятор укомплектований засобами контролю температури та водневого показника середовища (рис. 5.2 поз. КП 13.1 та 13.2 відповідно). Також передбачено відбір проб для лабораторного мікробіологічного контролю морфологічного складу інокуляту.

Задля створення прогнозованих умов вмісту важких металів до інокулятора (рис. 5.2, поз. І-14) за допомогою насосів дозаторів (поз. Н-10.1, Н-11.1, Н-12.1, Н-13.1) додаються необхідні сольові компоненти. Контроль додавання солей контролюється в автоматичному режимі за допомогою системи забору та вимірюванні концентрацій (поз КП-14.3).

ДР 4 Підготовка технологічного повітря (рис. 5.1)

Очищення атмосферного повітря здійснюється з метою видалення пилу та механічних включень. Для попередньої підготовки повітряний потік із атмосфери подається через трубу повітрязабірника (рис. 6.2, поз. З-14) до вузла фільтрації — фільтра грубого очищення (рис. 6.2, поз. Ф-15), у якому відбувається відокремлення механічних частинок та пилових домішок. Ефективність видалення крупнодисперсної фракції становить 96 %.

Заміна фільтрувального матеріалу здійснюється за умови перевищення перепаду тиску понад 6 кПа, що фіксується електроконтактним манометром (рис. 5.2, поз. КП-15.1).

Після очищення, повітря за допомогою компресора (рис. 5.2, поз. П-16) подається на технологічну стадію ТП 5.1, зокрема для витіснення біогазу з об'єму газгольдеру метантенку в міжмембранний простір та до блоку біологічного очищення води (поз. СБР-24) з метою здійснення аерації в процесі доочищення дигестату відповідно до стандартної технологічної схеми, а також до стадії регенерації NaHS в реактор (поз. Р-30.1), та на стадію компостування (поз. КОМ-37) для насичення твердої фракції киснем повітря.

ТП 5 Одержання біогазу в процесі переробки сировини з високим вмістом важких металів (рис. 5.1)

Одержання біогазу при переробці рослинної сировини з високим вмістом важких металів проходить в одну стадію, процес безперервний (до зміни джерела рослинної сировини з вмістом важких металів).

ТП 5.1 Анаеробне метанове зброджування (рис. 5.1)

Процес зброджування проходить на основі технологічної споруди метантенка (рис. 5.2, поз. М-17). Конструктивно метантенк виконано на основі CSTR-реактора (реактор постійного перемішування за безперервного потоку), в якому є можливість заміни частини збродженого субстрату на новий у відповідності до часу зброджування. В ємність метантенку вмонтовано пропелерні мішалки, передача обертового моменту виконана через редуктор, на валу мішалки для герметизації встановлено торцеві ущільнення. Швидкість обертання мішалки може сягати 60 об/хв регулюється оператором біогазового комплексу відповідно до технологічної потреби.

Підтримання оптимальної температури, $37 \pm 2^{\circ} \text{C}$, виконується за рахунок тепла від когенераційної установки (рис. 5.1).

Для початку процесу зброджування підготовлена сировина з ДР 1.3. шнековим насосом (рис. 5.2, поз. Ш-9) направляється до метантенка (поз. М-17). Протягом періоду зброджування кожні 4 години проводиться відбір збродженої

сировини та додавання нової порції підготовленої до зброджування сировини. При цьому контролюється значення рН середовища (поз КП-17.2), рівень заповнення та утворення кірки (поз КП-17.4) та температура (поз. КП-17.1).

В метантенку вмонтовано в середовище реактора пробовідбірник для відбору проб для лабораторного мікробіологічного аналізу.

Біогаз, що утворився, надходить до газгольдера-перекриття ТП 9 (рис. 5.2, поз М-17). Тиск в газгольдері перекритті контролюється за допомогою датчика тиску (поз. КП-17.5).

Доза інокуляту, що вноситься при запуску реактора, за сухою органічною речовиною повинна становити 20-25% від загального вмісту органічної речовини. Для ефективної неперервної роботи реактора вміст інокуляту може бути збільшено у 2-3 рази.

Задля створення оптимальних умов за вмістом важких металів до метантенка (рис. 5.2, поз. М-17) за допомогою насосів дозаторів (поз. Н-10.1, Н-11.1, Н-12.1, Н-13.1) вносяться необхідна кількість солей. Контроль додавання сольових компонентів контролюється в автоматичному режимі за допомогою системи забору та вимірювання концентрацій (рис. 5.2, поз КП-17.3)

ТП 6 Видалення біогазу з газгольдера-перекриття

Для акумулювання та відведення біогазу, що утворюється в метантенку (рис. 5.2, поз. М-17), у верхній частині кожного реактора передбачено встановлення газгольдерів-перекриттів, герметично закріплених до горловин реакторів. Конструкція газгольдерів забезпечує повну газонепроникність та виключає неконтрольовані втрати біогазу в навколишнє середовище.

Газгольдери обладнані пристроями автоматичного регулювання та захисту тиску, зокрема системами аварійного скидання та сигналізації. Система сигналізації спрацьовує при перевищенні тиску біогазу в метантенку на 0,1 кПа відносно проєктного значення. При досягненні зазначеного порогового рівня пристрій автоматичного зниження тиску забезпечує контрольований скид надлишкового біогазу на факел (рис. 5.2, поз. Аф-28).

Робочий тиск біогазу в газгольдерах-перекриттях підтримується в межах 2,0–3,5 кПа.

Відведення біогазу з газгольдерів здійснюється за рахунок надлишкового тиску, який створюється шляхом подачі очищеного повітря компресором (поз. П-16) зі стадії ДР-4 (рис. 5.1) у міжмембранний простір газгольдера. Такий технологічний режим забезпечує стабільне транспортування біогазу до наступних стадій його очищення з подальшим використанням.

ТП 7 Очищення біогазу (рис. 5.1)

Використання неочищеного (сирого) біогазу без попередньої підготовки призводить до інтенсивного зносу та передчасного виходу з ладу технологічного обладнання, насамперед унаслідок корозійного впливу сірководню та конденсату вологи. У зв'язку з цим перед подачею біогазу на акумулювання в газгольдерах та подальше енергетичне використання передбачено його обов'язкове очищення.

На даній технологічній стадії здійснюється підготовка біогазу, що утворюється в метантенку (рис. 5.2, поз. М-17) з метою забезпечення його відповідності вимогам до палива для когенераційних установок. Процес підготовки включає видалення вологи та сірководню (H_2S), що є критичними домішками з точки зору надійності та довговічності обладнання.

Очищений біогаз, що відповідає технологічним та експлуатаційним вимогам, може безпечно використовуватися, як паливо для газових двигунів, водо- та повітрянагрівачів, а також вискоєфективних когенераційних установок, забезпечуючи стабільну роботу обладнання та підвищений ресурс основних вузлів

ТП 7.1осушення біогазу (рис. 5.1)

Для видалення надлишкової вологи з біогазу прокладають спеціальну газову мережу у вигляді зміювика. Газова мережа (рис. 5.2, поз. Кд-29) із сталевих труб на зварці з посиленою і протикорозійною ізоляцією укладена нижче глибини промерзання (не менше 0,9 м).

Біогаз, що надходить з газгольдера, проходить через систему труб зміювика для видалення вологи (поз. Кд-14) за рахунок різниці температур між трубопроводом та біогазом. Вода, що конденсується на стінках труб, надходить до

каналізаційної станції (рис. 5.2, поз. КНС-19) і направляється на стадію очищення фільтрату для повторного використання ТП 7. Система трубопроводу повинна бути нахилена під кутом $1...1,5^\circ$, для надходження сконденсованої рідини до каналізаційної станції. Вологість біогазу після осушення становить $6-9 \text{ г H}_2\text{O/м}^3$ біогазу.

ТП 7.2 Очищення біогазу від сірководню (рис. 5.1)

Для очищення від сірководню в даній технологічній схемі запропоновано використання рішень на основі технології біологічного методу очищення біогазу від сірководню ТНІОРАQ. Даний метод ґрунтується на селективному біологічному окисненні H_2S за використання біокатализатора до елементарної сірки (S_0) за участі сіркоокиснювальних мікроорганізмів у лужному водному середовищі.

Біогаз направляється на адсорбційну колону (рис. 5.2, поз. Ад-30) у низхідному режимі. Зверху в адсорбційній колоні розпилюється луг на інертне завантаження для покращення контакту біогазу, який потребує очищення.

У результаті газорідинного масообміну H_2S переходить із газової фази у рідку, очищений біогаз відводиться у газгольдер (поз. Г-32). В адсорбційній колоні контролюється тиск за допомогою манометра (поз. КП-30.1).

ТП 7.2.1 Біокатализаторне окиснення водного розчину NaHS (рис. 5.1)

Технологією ТНІОРАQ передбачена регенерація відпрацьованого розчину від адсорбера, тому насичений сульфід-іонами абсорбційний розчин з абсорбційної колони самоплинно направляється до біореактора (рис. 5.2, поз. Р-30.1) у циркуляційному режимі через циркуляційний насос (поз. Р-30.4). У біореактор подається повітря в контрольованій кількості через розходомір, вмонтований в запірній арматурі (поз. КП 30.1.4) для забезпечення умов біологічного окиснення сульфідів.

У біореакторі підтримуються оптимальні умови для життєдіяльності сіркоокиснювальних мікроорганізмів, внаслідок чого відбувається селективне біологічне окиснення сульфід-іонів до елементарної сірки.

У процесі біоокиснення утворюється дрібнодисперсна елементарна сірка, яка знаходиться у завислому стані в циркуляційному розчині, при цьому абсорбційний розчин регенерується та набуває здатності до повторного використання.

У біореакторі здійснюється контроль температури (поз. КП 30.1.3), тиску (поз. КП 30.1.3) та рівня заповнення (поз. КП 30.1.1) за допомогою відповідних контрольно-вимірювальних приладів.

Процес забезпечує глибоке очищення біогазу з одночасною регенерацією абсорбційного розчину та утворенням побічного продукту у вигляді елементарної сірки.

ТП 7.2.2 Видалення елементарної сірки

Циркуляційний розчин з біореактора (рис. 5.2, поз. Р-30.1) відповідно до технологічного регламенту за допомогою насоса (поз. Р-30.3), подається на гідроциклон (поз. Р-30.2) для відокремлення осаду елементарної сірки.

У гідроциклоні відбувається розділення потоку під дією відцентрових сил, у результаті чого тверда фаза у вигляді елементарної сірки концентрується та виводиться з нижньої частини апарата, а освітлений розчин луку відводиться з верхньої частини назад до реактора (поз. Р-30.1).

Відібрана елементарна сірка направляється на подальшу утилізацію.

У гідроциклоні контролюється тиск (поз. КП 30.2.1) та витрата розчину (поз. КП 30.2.2) за допомогою відповідних контрольно-вимірювальних приладів.

ТП 8 Зберігання біогазу

Біогаз, утворений у результаті перебігу процесів метаногенезу на технологічній стадії ТП 5.1, після проходження стадії очищення (ТП 7) подається газокompресорною установкою (рис. 5.2, поз. Н-31) до газгольдера (поз. Г-32), призначеного для акумулювання біогазу та стабілізації його тиску перед подальшим використанням.

Газгольдер являє собою гнучку ємність, виготовлену з високоміцного полімерного матеріалу (PVC), стійкого до дії агресивного газового середовища та коливань температури в процесі експлуатації.

Контроль тиску біогазу в газгольдері здійснюється за допомогою манометра (поз. КП 32.1), робочий тиск підтримується в допустимих межах та не перевищує 0,5 МПа.

ТП 9 Одержання електроенергії та тепла з біогазу

Для виробництва теплової та електричної енергії очищений біогаз подається на блочну когенераційну установку (рис. 5.2, поз. КГ-32), де здійснюється його спалювання.

Отриманий теплоносій використовується для забезпечення технологічних потреб виробництва, а саме обігріву метантенка де проходить зброджування.

Вироблена електрична енергія подається на забезпечення власних потреб біогазової станції (в т. ч. стадії електрокоагуляції), а надлишок електричної енергії через трансформаторну підстанцію подається до зовнішньої електричної мережі.

З метою забезпечення вимог технічної та пожежної безпеки, у разі виникнення аварійних або позаштатних режимів роботи, передбачено спалювання надлишкового біогазу на факельній установці (поз. Аф-28). На факельну установку (поз. Аф-28) також у випадку надзвичайної чи аварійної ситуації подається неочищений біогаз безпосередньо від метантенка.

ТП 10 Зневоднення збродженої маси

Зброджена фракція з метантенка (рис. 5.2, поз. М-17) за допомогою фекального насосу (поз. Н-18), який встановлений біля метантенка, та конденсат з стадії осушення (поз. Кд-29) надходить до каналізаційної насосної станції (рис. 5.2, поз. КНС-19).

Каналізаційна насосна станція (поз. КНС-19) подає суміш фракцій на декантерну центрифугу (поз. Д-20).

Насосна станція обладнана датчиками рівня поплавкового типу (поз. КП 19.1) та частотним регулюванням (поз. КП 19.2.), окрім того, КНС обладнана системою змучування задля можливості усереднення осаду по фракційному складу.

Утворений шлам, вологістю $82 \pm 2\%$, направляється на стадію компостування (поз. Ком-34). Рідка фракція після зброджування самоплинно надходить до

тонкошарового відстійника (поз. В-22) де проходить процес седиментації завислих речовин, які можуть залишитися після процесу зневоднення.

ПВ 11 Очищення фільтрату для повторного використання

Отримання біогазу – це процес, який потребує значного обсягу водних ресурсів, тому технологією передбачено повторне використання фільтрату в технологічному процесі для доведення біомаси до необхідної вологості.

ПВ 11.1 Відстоювання

Освітлення рідкої фракції (стічної води) після зневоднення здійснюється в тонкошаровому відстійнику (поз. В-22), призначеному для інтенсифікації процесів гравітаційного осадження завислих та колоїдних частинок за рахунок зменшення ефективної висоти осадження та збільшення активної площі відстоювання що дає змогу зменшити час процесу.

Стічна вода після зневоднення рівномірно подається у вхідну камеру тонкошарового відстійника, де відбувається стабілізація швидкості потоку та його рівномірний розподіл по перерізу апарата. Далі потік спрямовується у зону тонкошарового осадження, що складається з пакета похилих пластин або трубчастих модулів, розміщених під заданим кутом до горизонту.

У процесі руху рідкої фракції після зневоднення між тонкошаровими елементами відбувається осадження завислих частинок на їх поверхні. Осаджені частинки під дією сили тяжіння та гідродинамічних сил переміщуються по поверхні пластин у напрямку шламової зони, де накопичуються у вигляді осаду.

Осад, що формується у нижній частині тонкошарового відстійника, безперервно або періодично відводиться через шламовий патрубок та спрямовується на подальше зневоднення (поз. Д-35) відповідно до технологічної схеми очищення.

Освітлена вода після проходження зони тонкошарового осадження надходить у водозбірний лоток та відводиться з верхньої частини апарата на наступну стадію очищення електрокоагуляцію (поз. ЕК-34).

Для забезпечення стабільної та ефективної роботи тонкошарового відстійника передбачено контроль витрати стічних вод (поз. КП 22.1), рівня води в апараті (поз. КП 22.2) та режиму відведення осаду (поз. КП 22.3).

Робота відстійника здійснюється в умовах ламінарного режиму течії, що забезпечує високий ступінь освітлення води та запобігає вторинному винесенню осаду.

ТПВ 11.2 Електрокоагуляція

Очищення стічних вод від іонів важких металів та інших дисперсних і колоїдних забруднювачів, які можуть бути інгібіторами процесу метанового зброджування, здійснюється методом електрокоагуляції в електрокоагуляційному реакторі (поз. ЕК-23), призначеному для електрохімічної генерації коагулянтів безпосередньо в оброблюваному середовищі.

Відстояна стічна вода після зброджування за допомогою насосного обладнання (поз. Н-23.1) подається в електрокоагуляційний реактор (поз. ЕК-23), обладнаний анодними та катодними електродами, виготовленими з заліза або алюмінію, розміщеними з фіксованим міжелектродним проміжком. Подавання постійного електричного струму забезпечує перебіг електрохімічних процесів на поверхні електродів.

У результаті анодного розчинення електродів у водне середовище надходять іони $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ або Al^{3+} , які внаслідок гідролізу утворюють аморфні гідроксиди металів з високою сорбційною здатністю. Утворені гідроксиди виконують функцію коагулянтів, забезпечуючи адсорбцію, нейтралізацію заряду та співосадження іонів важких металів і інших забруднюючих компонентів.

Одночасно на катоді відбувається електрохімічне відновлення води з утворенням гідроксид-іонів та молекулярного водню, що призводить до локального підвищення рН середовища та створює умови для додаткового хімічного осадження металів у вигляді нерозчинних гідроксидів. Утворені мікробульбашки водню та кисню сприяють флотації сформованих флокул та інтенсифікації процесу фазового розділення.

Для забезпечення стабільної, керованої та ефективної роботи електрокоагуляційної установки здійснюється контроль таких параметрів:

- сила струму та напруга на електродах, що визначають інтенсивність електрохімічних процесів (рис. 5.2, поз. КП 23.1 та КП 23.2);
- щільність струму, як узагальнений показник режиму електрокоагуляції (поз. КП 23.3);
- показник рН водного середовища на вході та виході з реактора (поз. КП 23.4);
- температура стічних вод у зоні електрокоагуляції (поз. КП 23.5);
- концентрація важких металів у воді до та після електрокоагуляційної обробки (поз. КП 23.6);

ПВ 11.3 Відстоювання

У процесі електрокоагуляції відбувається перехід розчинених форм важких металів у тверду фазу з утворенням агрегованих флокул, що мають підвищену седиментаційну здатність. Після електрокоагуляційної рідка фракція проходить процес відстоювання в тій же ємності де і проходив процес електрокоагуляції (поз. ЕК-23).

Осад, що утворюється в результаті електрокоагуляції, містить гідроксиди заліза або алюмінію з адсорбованими важкими металами та періодично або безперервно відводиться з системи на подальше згущення, зневоднення та утилізацію відповідно до вимог поводження з відходами.

Освітлена вода після стадії електрокоагуляції та відстоювання відводиться на наступну стадію очищення ПВ 11.4.

ПВ 11.4 Біологічне очищення

Окрім великої концентрації іонів важких металів ще одним основним інгібуючим фактором для процесу метанового зброджування, який є у фільтраті, являється надмірний вміст сполук азоту (особливо в амонійній формі), технологією передбачено стадію очищення на основі SBR реакторів (рис. 5.2, поз. СБР-24).

Фільтрат надходить до SBR реакторів за допомогою насоса (поз. Н-23.2), який занурений в лагуни.

В SBR реакторах по чергово проходять процеси заповнення, біологічного очищення, відстоювання, зливу очищеної води, та видалення надлишкового активного мулу.

На етапі аеробного очищення повітря подається від повітрорудного господарства (поз. П-16) на систему аерації яка встановлена біля днища SBR реакторів.

Задля інтенсифікації процесу та пришвидчення видалення азотовмісних сполук до SBR реакторів додаються пробіотичні препарати.

Очищена стіна вода самоплинно потрапляє до резервуару розведення (поз. Н-26), звідки насосами (поз. Н-27) подається до змішувача (поз. Зм-8).

На стадії ТП 11.4 контролюється окисно-відновний потенціал (ОВП), рН середовища, ХСК, концентрація кисню та проводиться автоматичний відбір проб для мікробіологічного контролю (поз. КП-24.1-КП-25.5). Очищення рідкої фракції відбувається до досягнення ступеню очищення за загальним вмістом азоту $N_{tot} < 50 \text{ мг/дм}^3$.

Оборотна вода з стадії біологічного очищення (поз. СБР-24) самоплинно надходить до збірника (поз. Зб-26) звідки за допомогою насосного обладнання (поз. Н-27) подається на стадію змішувача (поз. Зб-8).

Збірник обладнаний датчиками рівня поплавкового типу (поз. КП 26.1).

ПВ 12 Зневоднення осадів після очищення фільтрату для повторного використання

Осад після тонкошарового відстійника самоплинно (ПВ 11.2) та надлишкови активний мул після стадії ПВ 11.4 за допомогою фекального насосу (поз. Н-25) подається до змішувача (поз. Зм-34).

Для кращого процесу перемішування до змішувача встановлено дві лопатеві мішалки під кутом 55° . Процес змішування проходить протягом 45 хв з частотою обертання мішалки 50 об/хв.

Усереднений осад зі змішувача (поз. Зм-34) за допомогою фекального шнекового конвеєра (поз. Ш-34.1) надходить на декантерну центрифугу (поз. Д-35).

Збірник обладнана датчиками рівня поплавкового типу (поз. КП 34.1).

Утворений шлам, вологістю $82\pm 2\%$, вивозиться на утилізацію оскільки може містити надмірну кількість важких металів.

ПВ 13 Переробка твердої фракції від збродженого залишку після процесу отримання біогазу

ПВ 13.1 Ко-компостування зневодненого збродженого залишку

Компостування твердої фракції здійснюється в умовах аеробного біологічного окиснення органічної речовини з використанням природних мікробіологічних консорціумів на спеціальних майданчика (рис. 5.2, поз. Ком-37). Перед подачею на компостування тверда фракція, за необхідності, змішується зі структуроутворюючими матеріалами (подрібнена солома, тирса, деревна щепи тощо) з метою коригування вологості, пористості та співвідношення вуглецю до азоту.

Підготовлена компостна суміш формується у компостні бурти, де забезпечується доступ кисню до об'єму матеріалу від повітродувного господарства (поз. П-16).

Для забезпечення оптимальних умов перебігу процесу компостування здійснюється періодичне або безперервне перемішування компостної маси та аерація, що запобігає утворенню анаеробних зон і забезпечує рівномірний перебіг біологічних процесів.

Після завершення стадії компостування готовий компост відводиться на зберігання або використання відповідно до вимог чинних нормативних документів.

Для забезпечення стабільного та керованого перебігу процесу компостування твердої фракції збродженого залишку здійснюється контроль таких параметрів:

- вологість компостної маси, що визначає інтенсивність мікробіологічних процесів (поз. КП-37.3);
- температура компостної маси, як індикатор біологічної активності та стадії процесу, та температура аерації або перемішування (поз. КП-37.2);
- вміст кисню у порах компостної маси (поз. КП-37.1);

- рН середовища у процесі компостування (поз. КП-37.4);
- співвідношення С:N (поз. КП-37.5).

5.2 Економічний розрахунок одержання біогазу за запропонованою технологією

Розрахунок виходу продуктів при отриманні біогазу з гною ВРХ та рослинної сировини наведено в додатку Б, розрахунок собівартості одержання біогазу наведено в додатку В [169-176].

В табл. 5.1 наведено технічні та економічні характеристики для біогазової установки (БГУ).

Таблиця 5.1

Технічна характеристика БГУ

№, п/п	Найменування	Од. вимір.	Кількість
1	2	3	4
1	Метантенк: - об'єм - кількість споруд	м ³ шт.	2035,7 1
2	Температура процесу	°С	40±2
3	Експлуатаційний режим роботи БГУ	год.	8 040
4	Добове завантаження субстрату: - гній ВРХ - рослинна сировина	т/добу	155,17 124,21 30,96
5	Річне завантаження субстрату: - гній ВРХ - рослинна сировина	т/рік	51 983 41612 10371
6	Продуктивність за біогазом	м ³ /рік	5 541 300
7	Вихід твердої фракції	т/рік	13 961,2
8	Вихід рідкої фракції	т/рік	34 902,9
9	Собівартість виробництва 1 м ³ біогазу	грн/ м ³	11,06
10	Собівартість виробництва електроенергії з біогазу	грн/кВт·год	5,6

Таким чином, собівартість отримання біогазу за умови переробки 10,371 тис. тон на рік рослинної сировини з вмістом важких металів та 41,612 тис. тон/рік гною ВРХ становить 11,06 грн/м³ без ПДВ.

Висновки до розділу

Запропоновано технологічне рішення переробки рослинної сировини, що містить важкі метали. Біотехнологія переробки передбачає одержання газоподібного енергоносія – біогазу, який доцільно застосовувати для виробництва електрики, та дигестату – добрива, яке можна застосовувати для вирощування рослинництва за умов дотримання допустимого вмісту важких металів, або, як розглянуто у технологічній схемі, частково очищати з метою повторного використання в процесі та частково утилізувати, якщо вміст важких металів у ньому значно перевищує допустимий. Запропоновано технологічну та апаратурну схеми технології переробки сировини з вмістом важких металів з отриманням газоподібного енергоносія.

ВИСНОВКИ

Наукове обґрунтування та результати експериментальних досліджень впливу іонів важких металів на процес виробництва біогазу та біометану дозволяють вирішити важливу науково-технологічну проблему утилізації рослинної біомаси, що зростає в умовах забруднення антропогенним навантаженням з одночасним одержанням біогазу та біодобрива, та знизити антропогенне навантаження на довкілля за рахунок переробки сировини, що містить іони важких металів.

1. Визначено вплив іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} та встановлено раціональні концентрації іонів важких металів Fe^{3+} 20 мг/дм³, Cu^{2+} 40 мг/дм³, Zn^{2+} 2,5 мг/дм³ та Cr^{3+} 10 мг/дм³, які інтенсифікують процес анаеробного зброджування гною ВРХ при наступних параметрах процесу: концентрація субстрату $8 \pm 0,5$ % за СОР, рН середовища в діапазоні – 6,9-7,2; температура – $38 \pm 1^\circ\text{C}$, перемішування періодичне. Встановлені концентрації іонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cr^{3+} (Fe^{3+} 2000 мг/дм³, Cu^{2+} 120 мг/дм³, Zn^{2+} 5 мг/дм³ та Cr^{3+} 80 мг/дм³), за яких відбувається інгібування процесу анаеробного зброджування гною ВРХ.

2. Вперше досліджено вплив одночасної дії 2-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації пар іонів Fe^{3+} - Cu^{2+} (20 і 40 мг/дм³) та Fe^{3+} - Cr^{3+} (20 і 10 мг/дм³), за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною. За дії Fe^{3+} - Zn^{2+} (20 і 5 мг/дм³), Cu^{2+} - Cr^{3+} (40 і 10 мг/дм³) вихід біогазу падає на 8% та 15% відносно контролю, вихід біометану при цьому більший на 10,5% та 5,5 відповідно.

3. Вперше досліджено вплив одночасної дії 3-х іонів важких металів та встановлено раціональні концентрації Fe^{3+} - Cu^{2+} - Cr^{3+} (20, 20 і 10 мг/дм³) та Fe^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} (20, 2,5 і 10 мг/дм³), за яких відбувається інтенсифікація процесу ферментації гною.

4. Досліджено вплив дигестату на вирощування кукурудзи, пшениці та помідорів. Встановлено, що за використання дигестату збагаченого мікроелементами можна повисити зростання кукурудзи на $10,74 \pm 0,54\%$ при внесенні 2 т/га, та на $7,23 \pm 0,36\%$ при внесенні 35 т/га при вирощуванні пшениці.

При вирощуванні помідорів на відкритій ділянці (150 мл дигестату під кущ) найкращим добривом виявився дигестат із вмістом феруму, що збільшує ріст рослин на 31% по відношенню до контрольного зразка.

5. Науково обґрунтовано та запропоновано технологічну та апаратурну схеми біотехнології переробки гною ВРХ з отриманням біогазу та підвищеного вмісту біометану за наявності вмісту важких металів. Розроблену технологію впроваджено у проектну документацію ТОВ «Про-Енерджі» (Акт впровадження від 13.01.2026).

6. За одночасної підвищеної концентрації іонів важких металів в сировині для отримання максимального виходу метану необхідно, щоб концентрації іонів не перевищували значень Fe^{3+} 20 мг/дм³, Cu^{2+} 20 мг/дм³, Zn^{2+} 2,5 мг/дм³ та Cr^{3+} 10 мг/дм³.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Geletukha, G., Zheliezna, T., Kucheruk, P., & Drahnev, S. (2023). ANALYSIS OF PROSPECTIVE DIRECTIONS FOR USING UKRAINE'S BIOMASS POTENTIAL FOR ENERGY. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, 45(2), 77-86. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.2.2023.9>.
2. Directive (EU) 2023/2413 of the European Parliament and of the Council of 18 October 2023 amending Directive (EU) 2018/2001, Regulation (EU) 2018/1999 and Directive 98/70/EC as regards the promotion of energy from renewable sources. [цитовано 2026 Квіт. 02]. Доступно на: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2023/2413/oj>.
3. Roussel J, Carliell-Marquet C, Dumas C, et al. Trace elements in anaerobic biotechnologies. IWA Publishing, London; 2018. DOI: 10.2166/9781780409495.
4. Kadam R, Panwar NL, Kumar R, et al. Occurrence, fate, and implications of heavy metals during anaerobic digestion: A review. *Energies*. 2022; 15(22):8618. DOI: 10.3390/en15228618.
5. Salazar-Batres KJ, Moreno-Andrade I. Review of the Effects of Trace Metal Concentrations on the Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste. *BioEnergy Research*. 2025;18:24. DOI: 10.1007/s12155-025-10826-Y.
6. Glass JB, Orphan VJ. Trace metal requirements for microbial enzymes involved in methane and nitrous oxide metabolism. *Front Microbiol*. 2012; 3:61. DOI: 10.3389/fmicb.2012.00061.
7. Zhang Y, Yang Z, Xu R, et al. Role of nickel and cobalt in anaerobic digestion: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016; 55:123–135. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.040.
8. Tian Y, Zhang H, Sanganyado E. Biodegradability during Anaerobic Fermentation Process Impacted by Heavy Metals [Internet]. *New Advances on Fermentation Processes*. IntechOpen; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87161>

9. Guo Q, Majeed S, Xu R, et al. Heavy metals interact with the microbial community and affect biogas production in anaerobic digestion: A review. *Journal of Environmental Management*. 2019; 241:114–124. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.03.104.
10. Wang D, Ai J, Shen F, et al. Response of anaerobic digestion to heavy metal stress: Process performance and microbial mechanisms. *Water Res*. 2020; 171:115456. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115456.
11. Legros S, Charnier C, et al. Trace element availability in anaerobic digestion: Impact on methanogenic activity. *Environ Sci Technol*. 2017; 51(19):11400–11409. DOI: 10.1021/acs.est.7b01662.
12. Kumar M, Matassa S, Bianco F, Oliva A, Papirio S, Pirozzi F, De Paola F, Esposito G. Effect of varying zinc concentrations on the biomethane potential of sewage sludge. *Water*. 2023; 15(4):729. DOI: 10.3390/w15040729.
13. Li Y, Zhang R, Chen C, et al. Effect of chromium on anaerobic digestion: Performance, microbial community and toxicity mechanisms. *J Hazard Mater*. 2019; 369:9–18. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.058.
14. Zhang Y, Kong X, Yuan J, Liu J, Zhang C. A comprehensive review of the impact of trace elements on anaerobic digestion for organic solid wastes. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024; 174:120. DOI: 10.1016/j.psep.2024.10.120.
15. Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 4044–4064.
16. Chen S, Zhang Y, Zhong H, et al. Microbial response and adaptation to heavy metal stress during anaerobic digestion: A critical review. *Bioresource Technology*. 2021; 333:125190. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125190.
17. Sylvester R. The effects of heavy metals on anaerobic digestion processes [thesis]. Loughborough (UK): Loughborough University; 2020. Available from: https://repository.lboro.ac.uk/articles/thesis/The_effects_of_heavy_metals_on_anaerobic_digestion_processes/13129664. doi:10.17028/rd.lboro.13129664.
18. Roussel J, Carliell-Marquet C, Dumas C, et al. Trace elements in anaerobic biotechnologies. IWA Publishing; 2018. DOI: 10.2166/9781780409495.

19. Hejna M, Gottardo D, Baldi A, et al. Evaluation of concentration of heavy metals in animal manure. *Italian Journal of Animal Science*. 2019; 18:103–112. DOI: 10.1080/1828051X.2018.1490247.
20. Guo B, Liu X, Li Y, et al. Material flow analysis of heavy metals in large-scale cattle farming systems. *Journal of Environmental Management*. 2024; 349:119733. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119733.
21. Buia DC, Muntean M, et al. Effects of copper and zinc on anaerobic co-digestion of organic substrates. *Desalination and Water Treatment*. 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25847.
22. Nicholson FA, Chambers BJ, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils. *Science of the Total Environment*. 2003; 311:205–219. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00139-6.
23. He ZL, Yang XE, Stoffella PJ. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2005; 19:125–140. DOI: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010.
24. Choong YY, Norli I, Abdullah AZ, Yhaya MF. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: a critical review. *Bioresource Technology*. 2016;209:369-379. doi:10.1016/j.biortech.2016.03.028.
25. Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press; 2011. 548 p. DOI: 10.1201/b10158.
26. Cao X, Wang Y, et al. Effects of iron addition on anaerobic digestion. *Processes*. 2022; 10:352. DOI: 10.3390/pr10020352.
27. Koesnandar, S., et al. Iron transformation during ensiling and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*. 2020; 314:123713. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123713.
28. Komárek M, et al. Copper contamination of soils: Sources and fate. *Environmental International*. 2010; 36:138–151. DOI: 10.1016/j.envint.2009.10.006.
29. Shanker AK, Cervantes C, et al. Chromium toxicity in plants. *Environment International*. 2005; 31:739–753. DOI: 10.1016/j.envint.2005.02.003.

30. Alloway BJ. Heavy metals in soils and crops: implications for plant uptake and agricultural use. *Environmental Pollution*. 2004; 127(3):331–338. DOI: 10.1016/j.envpol.2003.09.005.
31. Zhang Y, et al. Speciation, bioavailability and toxicity of zinc during anaerobic digestion of agricultural wastes. *Journal of Environmental Management*. 2019; 241:409–417. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.04.021.
32. Geng H, Xu Y, Dai X, Yang D. Abiotic and biotic roles of metals in the anaerobic digestion of sewage sludge: A review. *Science of The Total Environment*. 2024; 912:169313. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.169313.
33. Golub NB, Shynkarchuk AV, Kozlovets OA, Kozlovets MV. Effects of heavy metal ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+}) on the productivity of biogas and biomethane production. *Advances in Bioscience and Biotechnology*. 2022;13:1–14. DOI: 10.4236/abb.2022.131001.
34. Abdulrahman A, Solomon WC, Umar S. Optimization of the combined effect of selected metals on biogas production from cow dung. *International Journal of Advances in Engineering and Management*. 2025;7(07):544–555. DOI: 10.35629/5252-0707544555.
35. Wang D, Ai J, Shen F, et al. Response of anaerobic digestion to heavy metal stress: Process performance and microbial mechanisms. *Water Research*. 2020; 171:115456. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115456.
36. Oleńska E, Małek W, Swiecicka I, Wójcik M, Thijs S, Vangronsveld J. Bacteria Under Metal Stress – Molecular Mechanisms of Metal Tolerance. *International Journal of Molecular Sciences*. 2025; 26(12):5716. <https://doi.org/10.3390/ijms26125716>.
37. Zhang L, Gu J, Wang X, et al. Heavy metal stress and microbial adaptation in anaerobic digestion systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 403:123682. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123682.
38. Nnaji ND, Anyanwu CU, Miri T, Onyeaka H. Mechanisms of Heavy Metal Tolerance in Bacteria: A Review. *Sustainability*. 2024; 16(24):11124. <https://doi.org/10.3390/su162411124>.

39. Legros S, Charnier C, et al. Anaerobic digestion alters copper and zinc speciation and reduces bioavailability. *Environmental Science & Technology*. 2017; 51:12789–12798. DOI: 10.1021/acs.est.7b02860.
40. Campillo-Cora C, Rodríguez-Seijo A, Pérez-Rodríguez P, Fernández-Calviño D, Santás-Miguel V. Effect of heavy metal pollution on soil microorganisms: Influence of soil physicochemical properties. A systematic review. *Eur J Soil Biol*. 2025;124:103706. doi:10.1016/j.ejsobi.2024.103706.
41. Massanet-Nicolau J, Dinsdale R, Guwy A, Shipley G. Utilising biohydrogen to increase methane production, energy yields and process efficiency via two stage anaerobic digestion of grass. *Bioresour Technol*. 2015;189:379–383. doi:10.1016/j.biortech.2015.03.116.
42. Huang Z, Niu Q, Nie W, Li X, Yang C. Effects of heavy metals and antibiotics on performances and mechanisms of anaerobic digestion. *Bioresour Technol*. 2022;361:127683. doi:10.1016/j.biortech.2022.127683.
43. Chan PC, de Toledo RA, Iu HI, Shim H. Effect of zinc supplementation on biogas production and short/long chain fatty acids accumulation during anaerobic co-digestion of food waste and domestic wastewater. *Waste Biomass Valoriz*. 2018;9:1–11. doi:10.1007/s12649-017-9936-4.
44. Choong YY, Norli I, Abdullah AZ, Yhaya MF. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: a critical review. *Bioresour Technol*. 2016;209:369–379. doi:10.1016/j.biortech.2016.02.061.
45. Lee J, Kim JR, Jeong S, Cho J, Kim JY. Long-term performance of anaerobic digestion for crop residues containing heavy metals and response of microbial communities. *Waste Manag*. 2017;64:1–9. doi:10.1016/j.wasman.2016.10.005.
46. DelaVega-Quintero JC, Nuñez-Pérez J, Lara-Fiallos M, Barba P, Burbano-García JL, Espín-Valladares R. Advances and Challenges in Anaerobic Digestion for Biogas Production: Policy, Technological, and Microbial Perspectives. *Processes*. 2025; 13(11):3648. <https://doi.org/10.3390/pr13113648>.

47. Bui DC, Nguyen QM, Chu XQ, Kim J, Park K, Doan VH, Do QT. Effects of copper and zinc on the anaerobic co-digestion process of waste activated sludge and septic tank sludge. *Desalin Water Treat.* 2020;173:34–40. doi:10.5004/dwt.2020.24695.
48. Alrawashdeh KAb, Gul E, Yang Q, Yang H, Bartocci P, Fantozzi F. Effect of Heavy Metals in the Performance of Anaerobic Digestion of Olive Mill Waste. *Processes.* 2020; 8(9):1146. <https://doi.org/10.3390/pr8091146>.
49. Van DP, Fujiwara T, Tho BL, Toan PPS, Minh GH. A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends. *Environ Eng Res.* 2020;25(1):1–17. doi:10.4491/eer.2018.334.
50. Zamri MFM, Hasmady S, Akhilar A, Ideris F, Shamsuddin AH, Mofijur M, Fattah IMR, Mahlia TMI. A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021;137:110637. doi:10.1016/j.rser.2020.110637.
51. Harirchi S, Wainaina S, Sar T, et al. Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): a review. *Bioengineered.* 2022;13(3):6521–6557. doi:10.1080/21655979.2022.2035986.
52. Uddin MM, Wright MM. Anaerobic digestion fundamentals, challenges, and technological advances. *Phys Sci Rev.* 2023;8(9):2819–2837. doi:10.1515/psr-2021-0068.
53. Zhang X, Wang Y, Jiao P, et al. Microbiome-functionality in anaerobic digesters: A critical review. *Water Res.* 2024;249:120891. doi:10.1016/j.watres.2023.120891.
54. Elsayed A, Kakar FL, Abdelrahman AMA, et al. Enhancing anaerobic digestion efficiency: A comprehensive review on innovative intensification technologies. *Energy Convers Manag.* 2024;320:118979. doi:10.1016/j.enconman.2024.118979.
55. Bertsch J, Müller V. Bioenergetic constraints for acetogenic conversion of syngas to acetate. *Front Microbiol.* 2015;6:1417. doi:10.3389/fmicb.2015.01417.
56. Lovley DR. Syntrophy goes electric: direct interspecies electron transfer. *Annu Rev Microbiol.* 2017;71:643–664. doi:10.1146/annurev-micro-030117-020420.

57. Rotaru AE, Shrestha PM, Liu F, Markovaite B, Chen S, Nevin KP, Lovley DR. Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*. *Appl Environ Microbiol*. 2014;80(15):4599–4605. doi:10.1128/AEM.00895-14.
58. Valko M, Morris H, Cronin MTD. Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr Med Chem*. 2005;12(10):1161–1208. doi:10.2174/0929867053764635.
59. Lemire JA, Harrison JJ, Turner RJ. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nat Rev Microbiol*. 2013;11:371–384. doi:10.1038/nrmicro3028.
60. Stams AJM, Plugge CM. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea. *Nat Rev Microbiol*. 2009;7:568–577. doi:10.1038/nrmicro2166.
61. Amani T, Nosrati M, Sreekrishnan TR. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects: a review. *Environ Rev*. 2010;18(NA):255–278. doi:10.1139/A10-011.
62. Thauer RK, Kaster AK, Seedorf H, Buckel W, Hedderich R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat Rev Microbiol*. 2008;6:579–591. doi:10.1038/nrmicro1931.
63. Li C, Hao L, Lü F, Duan H, Zhang H, He P. Syntrophic acetate-oxidizing microbial consortia enriched from full-scale mesophilic food waste anaerobic
64. digesters showing high biodiversity and functional redundancy. *mSystems*. 2022;7(4):e00339-22. doi:10.1128/msystems.00339-22.
65. Ferry JG. *Methanosarcina acetivorans*: a model for mechanistic understanding of acetoclastic and reverse methanogenesis. *Front Microbiol*. 2020;11:1806. doi:10.3389/fmicb.2020.01806.
66. Johnson C, England A, Munro-Ehrlich M, Colman DR, DuBois JL, Boyd ES. Pathways of Iron and Sulfur Acquisition, Cofactor Assembly, Destination, and Storage in Diverse Archaeal Methanogens and Alkanotrophs. *J Bacteriol*. 2021 Aug 9;203(17):e0011721. doi: 10.1128/JB.00117-21.

67. Demirel B, Scherer P. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass Bioenergy*. 2011;35:992–998. doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.022.
68. Baek G, Kim J, Lee C. A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments. *Renew Sustain Energy Rev*. 2019;113:109282. doi:10.1016/j.rser.2019.109282.
69. Wang T, Zhang D, Dai L, Dong B. Magnetite triggering enhanced DIET: a scavenger for the blockage of electron transfer in anaerobic digestion of high-solids sewage sludge. *Environ Sci Technol*. 2018;52(12):7160-7169. doi:10.1021/acs.est.8b00891.
70. Massanet-Nicolau J, Dinsdale R, Guwy A, Shipley G. Utilising biohydrogen to increase methane production, energy yields and process efficiency via two-stage anaerobic digestion of grass. *Bioresour Technol*. 2015;189:379-383. doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.116.
71. Jiang L, Hu Z, Wang Y, Ru D, Li J, Fan J. Effect of trace elements on the development of co-cultured nitrite-dependent anaerobic methane oxidation and methanogenic bacteria consortium. *Bioresour Technol*. 2018;268:190-196. doi:10.1016/j.biortech.2018.07.139.
72. Kadam R, Khanthong K, Jang H, Lee J, Park J. Occurrence, fate, and implications of heavy metals during anaerobic digestion: A review. *Energies*. 2022;15:8618. doi:10.3390/en15228618.
73. Gonzalez-Estrella J, Sierra-Alvarez R, Field JA. Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge. *J Hazard Mater*. 2013;260:278-285. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.029.
74. Rensing C, Grass G. *Escherichia coli* mechanisms of copper homeostasis in a changing environment. *FEMS Microbiol Rev*. 2003;27:197–213. doi:10.1016/S0168-6445(03)00049-4.
75. Hadley RC, Zhitnitsky D, Livnat-Levanon N, Masrati G, Vigonsky E, Rose J, Ben-Tal N, Rosenzweig AC, Lewinson O. The copper-linked *Escherichia coli* AZY

operon: Structure, metal binding, and a possible physiological role in copper delivery. *J Biol Chem.* 2022 Jan;298(1):101445. doi: 10.1016/j.jbc.2021.101445.

76. Krishna SS, Majumdar I, Grishin NV. Structural classification of zinc fingers: survey and summary. *Nucleic Acids Res.* 2003;31(2):532-550. doi:10.1093/nar/gkg161.

77. Feroso FG, Collins G, Bartacek J, O'Flaherty V, Lens P. Acidification of methanol-fed anaerobic granular sludge bioreactors by cobalt deprivation: Induction and microbial community dynamics. *Biotechnology and Bioengineering.* 2008;99(1):49-58. doi:10.1002/bit.21528.

78. Chan PC, Alves de Toledo R, Liu H, Shim H. Effect of zinc supplementation on biogas production and short/long chain fatty acids accumulation during anaerobic co-digestion of food waste and domestic wastewater. *Waste Biomass Valor.* 2019;10(12):3561-3573. doi:10.1007/s12649-018-0323-9.

79. Hu Q, Sun J, Sun D, Tian L, Ji Y, Qiu B. Simultaneous Cr(VI) bio-reduction and methane production by anaerobic granular sludge. *Bioresour Technol.* 2018;260:153-159. doi:10.1016/j.biortech.2018.04.060.

80. Wang Z, Gao M, She Z, Jin C, Zhao Y, Yang S, Guo L, Wang S. Effects of hexavalent chromium on performance and microbial community of an aerobic granular sequencing batch reactor. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015;22:19262-19272. doi:10.1007/s11356-014-3704-z.

81. Barber WP, Stuckey DC. Metal bioavailability and trivalent chromium removal in anaerobic baffled reactor. *J Environ Eng.* 2000;126(7):649-656. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:7(649).

82. DesMarais TL, Costa M. Mechanisms of chromium-induced toxicity. *Curr Opin Toxicol.* 2019;14:1-7. doi:10.1016/j.cotox.2019.05.003.

83. Ackerley DF, Gonzalez CF, Keyhan M, Blake R 2nd, Matin A. Mechanism of chromate reduction by the *Escherichia coli* protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction. *Environ Microbiol.* 2004 Aug;6(8):851-60. doi: 10.1111/j.1462-2920.2004.00639.x. PMID: 15250887.

84. Hao H, Tian Y, Zhang H, Chai Y. Copper stressed anaerobic fermentation: biogas properties, process stability, biodegradation and enzyme responses. *Biodegradation*. 2017;28(5-6):389-402. doi:10.1007/s10532-017-9802-0.
85. Wang Z, Wang R, Yuan H, Zhu N. A novel strategy for high efficiency of anaerobic digestion of waste activated sludge by using a Fe-Cu microelectrolysis method: performance, electron transfer, key enzymes and microbial community. *Water Res*. 2025;287(Pt A):124322. doi:10.1016/j.watres.2025.124322.
86. Erşan M, Şenol H. Anaerobik sindirimdeki demir, nikel ve krom iz elementlerin en iyi konsantrasyonunun cevap yüzey yöntemi ile belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*. 2024;14(1):281-294. doi:10.31466/kfbd.1402300.
87. Lu T, Wei Y, Shen P. Effects of ferric oxide on the microbial community and functioning during anaerobic digestion of swine manure. *Bioresour Technol*. 2019;287:121393. doi:10.1016/j.biortech.2019.121393.
88. Xing BS, Su YM, Fu YL, Wu YF, Yan CH, Wang XC, Li YY, Chen R. Comparison of the short- and long-term effects of zinc ions on the anaerobic mesophilic co-digestion of food waste and waste activated sludge: digester performance, antibiotic resistance gene reduction and the microbial community. *J Hazard Mater*. 2024;480:136119. doi:10.1016/j.jhazmat.2024.136119.
89. V.K. Verma; Y.P. Singh; J.P.N. Rai (2007). Biogas production from plant biomass used for phytoremediation of industrial wastes. , 98(8), 1664–1669. doi:10.1016/j.biortech.2006.05.038.
90. Feroso FG, Collins G, Bartacek J, Lens PN. Zinc deprivation of methanol fed anaerobic granular sludge bioreactors. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2008 Jun;35(6):543-57. doi: 10.1007/s10295-008-0315-z. Epub 2008 Feb 19. PMID: 18283507; PMCID: PMC2668640.
91. Tian Y, Zhang H, Zheng L, Li S, Hao H, Huang H. Effect of Zn Addition on the Cd-Containing Anaerobic Fermentation Process: Biodegradation and Microbial
92. Communities. *Int J Environ Res Public Health*. 2019 Aug 20;16(16):2998. doi: 10.3390/ijerph16162998. PMID: 31434308; PMCID: PMC6720270.

93. Luna-delRisco M., Orupold K., Dubourguier H.-C. Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion. (2011) *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1-2) , pp. 603-608.
94. Ganzoury M.A., Allam N.K. Impact of nanotechnology on biogas production: A mini-review. (2015) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50 , pp. 1392-1404.
95. Cai Y, Cheng M, Liu X, Qu G, Zou H, Li H, Zhao S, Ren N. Effects of copper and zinc on three stages-anaerobic fermentation of organic wastes. *Environ Res*. 2025 Nov 1;284:122216. doi: 10.1016/j.envres.2025.122216. Epub 2025 Jun 24. PMID: 40571076.
96. Cruz VA, Marques RS, Kvamme K, Limede AC, Cidrini FAA, Cidrini IA, Dos Santos Nascimento K, Mackey SJ, Cooke RF, Farmer C, Heldt J. Effects of maternal Cu, Mn, and Zn supplementation from different sources on physiological and productive responses of cows and their offspring. *J Anim Sci*. 2025 Jan 4;103:skae391. doi: 10.1093/jas/skae391. PMID: 39742412; PMCID: PMC11725650.
97. Zubair M, Li Z, Zhu R, Wang J, Liu X, Liu X. The Antibiotics Degradation and Its Mechanisms during the Livestock Manure Anaerobic Digestion. *Molecules*. 2023; 28(10):4090. <https://doi.org/10.3390/molecules28104090>.
98. Ducret V, et al. The CzcCBA Efflux System Requires the CadA P-Type ATPase for Full Zinc Resistance in *Pseudomonas aeruginosa*. *Front Microbiol*. 2020;11:911. doi:10.3389/fmicb.2020.00911.
99. Fritsch VN, Linzner N, Busche T, Said N, Weise C, Kalinowski J, Wahl MC, Antelmann H. The MerR-family regulator NmlR is involved in the defense against oxidative stress in *Streptococcus pneumoniae*. *Mol Microbiol*. 2022. doi:10.1111/mmi.14999.
100. Cervantes C, Campos-García J, Devars S, Gutiérrez-Corona F, Loza-Tavera H, Torres-Guzmán JC, Moreno-Sánchez R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiol Rev*. 2001;25(3):335-347. doi:10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x.

101. Ackerley DF, Gonzalez CF, Park CH, Blake R, Keyhan M, Matin A. Chromate-reducing properties of soluble flavoproteins from *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol.* 2004;70(2):873-882. doi:10.1128/AEM.70.2.873-882.2004.
102. Zhao Z, Zhang Y, Holmes DE, Dang Y, Woodard TL, Nevin KP, Lovley DR. Potential enhancement of direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with biochar in up-flow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresour Technol.* 2016;209(Pt 2):148–156. doi:10.1016/j.biortech.2016.03.005.
103. Möller K, Müller T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review. *Eng Life Sci.* 2012;12(3):242-257. doi:10.1002/elsc.201100085.
104. Skvortsova PO, Ablieieva IYu, Tonderski K, Chernysh YeYu, Plyatsuk LD, Sipko IO, Mykhno HI. Synergetic effect of digestate dissolved organic matter and phosphogypsum properties on heavy metals immobilization in soils. *Journal of Engineering Sciences (Ukraine).* 2024;11(1):H9-H20. doi:10.21272/jes.2024.11(1).h2.
105. Chubur V, Chernysh Y, Ferchau E, Zaffar N. Effect of phosphogypsum addition on methane yield in biogas and digestate properties during anaerobic digestion. *Journal of Engineering Sciences (Ukraine).* 2022;9(1):H11-H18. doi:10.21272/jes.2022.9(1).h2.
106. Masliukova Z, Chetveryk H, Neokleous A, Otto F. Obtaining and use of compost from the organic component of household waste. *Scientific Horizons.* 2021;24(3):87-96. doi:10.48077/scihor.24(3).2021.87-96.
107. Briat JF, Dubos C, Gaymard F. Iron nutrition, biomass production, and plant product quality. *Trends Plant Sci.* 2015;20(1):33–40. doi:10.1016/j.tplants.2014.07.005.
108. Goyal D, Yadav A, Prasad M, Singh TB. Effect of Heavy Metals on Plant Growth: An Overview. In: Naeem M, Ansari AA, Gill SS, eds. *Contaminants in Agriculture*. Cham: Springer; 2020:79–101. doi:10.1007/978-3-030-41552-5_4.
109. Alburquerque JA, De la Fuente C, Campoy Mc, Carrasco L, Nájera I, Baixauli C, Caravaca F, Roldán A, Cegarra J, Bernal MP. Agricultural use of digestate

for horticultural crop production and improvement of soil properties. *European Journal of Agronomy*. 2012;43:119–128. doi:10.1016/j.eja.2012.06.001.

110. Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, Khalid S, Bibi I, Niazi NK, Dumat C, Rashid MI. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*. 2017;178:513–533. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.074.

111. ДСТУ 7369:2013. Добрива органічні. Загальні технічні умови. Київ: Мінекономрозвитку України; 2013.

112. ДСТУ 4246:2003. Осади стічних вод. Загальні вимоги. Київ: Мінекономрозвитку України; 2013.

113. Наказ МОЗ України №1595 від 14.07.2020 «Про затвердження гігієнічних нормативів допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті».

114. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products.

115. Huygens D, Orveillon G, Lugato E, Tavazzi S, Comero S, Jones A, Gawlik B, Saveyn H. Technical proposals for the safe use of processed manure above the threshold established for Nitrate Vulnerable Zones by the Nitrates Directive (91/676/EEC). Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2020. doi:10.2760/373351.

116. Baldasso Viviana, Robin Virginie, Naïm Rami, Guibaud Gilles, Alves Maria João, Mucha Ana Paula, Castro Paulo Manuel Lima, Almeida Cátia Margarida Ribeiro. Trace metal fate in soil after application of digestate originating from the anaerobic digestion of non-source-separated organic fraction of municipal solid waste. *Frontiers in Environmental Science*. 2023;10:1007390. doi:10.3389/fenvs.2022.1007390.

117. Beggio Giovanni, Peng Wei, Lü Fan, Cerasaro Andrea, Bonato Tiziano, Pivato Alberto. Chemically Enhanced Solid–Liquid Separation of Digestate: Suspended Solids Removal and Effects on Environmental Quality of Separated Fractions. *Waste and Biomass Valorization*. 2022;13:1029-1041. doi:10.1007/s12649-021-01591-y.

118. Zheng Xiaochen, Zou Dongsheng, Wu Qingdan, Wang Hua, Li Shuhui, Liu Fen, Xiao Zhihua. Review on fate and bioavailability of heavy metals during anaerobic digestion and composting of animal manure. *Waste Management*. 2022;150:75-89. doi:10.1016/j.wasman.2022.06.033.

119. Pastorelli Roberta, Casagli Alessandro, Rocchi Filippo, Tampio Elina, Laaksonen Ilmari, Becagli Claudia, Lagomarsino Alessandra. Effects of Anaerobic Digestates and Biochar Amendments on Soil Health, Greenhouse Gas Emissions, and Microbial Communities: A Mesocosm Study. *Applied Sciences*. 2024;14(5):1917. doi:10.3390/app14051917.

120. Bonet-Garcia Núria, Baldasso Viviana, Robin Virginie, Gomes Carla R, Guibaud Gilles, Alves Maria João, Castro Rui, Mucha Ana Paula, Almeida Cátia Margarida Ribeiro. Metal mobility in an anaerobic-digestate-amended soil: the role of two bioenergy crop plants and their metal phytoremediation potential. *Frontiers in Environmental Science*. 2023;11:1267463. doi:10.3389/fenvs.2023.1267463.

121. van Midden Christina, Harris Jim, Shaw Liz, Sizmur Tom, Pawlett Mark. The impact of anaerobic digestate on soil life: A review. *Applied Soil Ecology*. 2023;191:105066. doi:10.1016/j.apsoil.2023.105066.

122. Національний план дій з розвитку відновлюваної енергетики на період до 2030 року [Інтернет]. Київ: Кабінет Міністрів України; 2024 [цитовано 2026 Лют. 10]. Доступно на:

https://energystrategy.org.ua/sites/default/files/natsionalniy_plan_diy_vde_2030.pdf

123. Закон України «Про побічні продукти тваринного походження, не призначені для споживання людиною». Верховна Рада України.

124. Закон України «Про державний контроль за дотриманням законодавства про харчові продукти, корми, побічні продукти тваринного походження, ветеринарну медицину та благополуччя тварин». Верховна Рада України.

125. Закон України «Про внесення змін до деяких законів України щодо розвитку виробництва біометану» № 1820-IX. Верховна Рада України.

126. Постанова КМУ від 22.07.2022 № 823 «Про затвердження Порядку функціонування реєстру біометану».
127. Наказ Міністерства України від 01.08.2024 № 380 щодо митного оформлення біометану, що переміщується трубопровідним транспортом.
128. Geletukha , G., Zheliezna, T., Drahniev, S., Kucheruk, P., & Kramar , V. (2025). Economic and environmental characteristics of projects on biomethane production from intermediate crops in ukraine. *Vidnovluvana Energetika*, (3(82), 226-233. [https://doi.org/10.36296/1819-8058.2025.3\(82\).226-233](https://doi.org/10.36296/1819-8058.2025.3(82).226-233).
129. Geletukha G., Kucheruk P., Matveev Y. Prospects and Potential for Biomethane Production in Ukraine. *Ecological Engineering & Environmental Technology*. 2022. 23(4). P. 67-80. <https://doi.org/10.12912/27197050/149995>.
130. European Parliament, Council of the European Union. Directive (EU) 2018/2001 on the promotion of the use of energy from renewable sources (RED II). *Official Journal of the European Union*. 2018.
131. Scarlat N, Dallemand JF, Fahl F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*. 2018;129:457-472. doi:10.1016/j.renene.2018.03.006.
132. Thrän D, Billig E, Persson T, et al. Biomethane status and factors affecting market development and trade. *IEA Bioenergy Task 37 Report*. 2020.
133. European Commission. *The European Green Deal*. Brussels; 2019.
134. Appels L, Baeyens J, Degreè J, Dewil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008;34(6):755-781. doi:10.1016/j.pecs.2008.06.002.
135. Weiland P. Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010;85:849-860. doi:10.1007/s00253-009-2246-7.
136. Sigurnjak I, Michels E, Crappé S, Buysens S, Tack FMG, Meers E. Fertilizer performance of liquid digestate as synthetic nitrogen substitute in agriculture. *Science of the Total Environment*. 2017;599-600:188-195. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.044.
137. Голуб Г, Кепко О, Яременко О, Марус О, Кепко В. Ефективність виробництва біогазу в аграрному виробництві. Електромеханічні і енергозберігаючі системи. 2023;(2):40-47. doi:10.32782/2072-2052.2023.2.61.5.

138. Thomsen PT Short communication: efficacy of copper sulfate hoof baths against digital dermatitis—where is the evidence? *Journal of Dairy Science*. 2015;98(4):2139-2144. doi:10.3168/jds.2014-9135.
139. Møller HB, Sommer SG, Ahring BK. Methane productivity of manure straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*. 2004;25:485-495. doi:10.1016/j.biombioe.2003.08.008
140. Wongsaroj L, Chanabun R, Tunsakul N, Prombutara P, Panha S, Somboonna N. First reported quantitative microbiota in different livestock manures used as organic fertilizers in the Northeast of Thailand. *Scientific Reports*. 2021;11:102. doi:10.1038/s41598-020-80543-3.
141. VDI. VDI 4630: Fermentation of organic materials—characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Verein Deutscher Ingenieure; 2016.
142. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed. American Public Health Association; 2017.
143. Hodgkinson J, Tatam RP. Optical gas sensing: a review. *Measurement Science and Technology*. 2013;24(1):012004. doi:10.1088/0957-0233/24/1/012004.
144. Shenzhen SAZQ Technology Co., Ltd. SAZQ Portable Biogas Analyzer – User Manual [Інтернет]. Shenzhen; [рік невідомий] [цитовано 2026 Бер. 16]. Доступно на: <https://www.sazqtech.com/biogas-analyzer>.
145. Голуб НБ, Шинкарчук МВ, Козловець ОА, Потапова МВ, винахідники; Голуб НБ, Шинкарчук МВ, Козловець ОА, Потапова МВ, патентовласники. Установка для отримання біогазу з жировмісних відходів. Патент України на корисну модель UA 135483. 2019 лип. 10.
146. Кричковський Віктор Юрійович. Ефективність використання дигестату біогазових станцій при вирощуванні кукурудзи, моркви та буряків столових в умовах Лісостепу Правобережного: дис. ... д-ра філософії: 201 – Агрономія. Вінниця: Вінницький національний аграрний університет; 2022.

147. Panuccio M, Mallamaci C, Attinà E, Muscolo A. Using digestate as fertilizer for a sustainable tomato cultivation. *Sustainability*. 2021;13(3):1574. doi:10.3390/su13031574.
148. Angelidaki I., Sanders W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2004. Vol. 3. P. 117–129.
149. Чумак Віталій, Максимюк Марія, Іванов Сергій В. Основи наукових досліджень. Київ: НАУ-друк; 2009. 304 с.
150. Deublein D, Steinhauser A, eds. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. doi:10.1002/9783527621705.
151. Casals E, Barrena R, García A, González E, Delgado L, Busquets-Fité M, et al. Programmed iron oxide nanoparticles disintegration in anaerobic digesters boosts biogas production. *Small*. 2014;10(14):2801–8.
152. He H, Tian Y, Zhang H, et al. Copper-stressed anaerobic fermentation: biogas properties, process stability, biodegradation and enzyme responses. *Biodegradation*. 2017;28(5):369–81.
153. Chen JL, Ortiz R, Steele TWJ, Stuckey DC. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*. 2014;32(8):1523-1534. doi:10.1016/j.biotechadv.2014.10.005.
154. Wang Y, Zhang Y, Wang J, Meng L. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and Bioenergy*. 2009;33(5):848-853. doi:10.1016/j.biombioe.2009.01.007.
155. Mudhoo A, Kumar S. Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10:1383-1398. doi:10.1007/s13762-012-0167-y.
156. Sigurnjak I, Vaneeckhaute C, Michels E, Ryckaert B, Ghekiere G, Tack FMG, Meers E. Fertilizer performance of liquid fraction of digestate as synthetic nitrogen

substitute in silage maize cultivation for three consecutive years. *Science of the Total Environment*. 2017;599-600:1885-1894. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.120.

157. Panuccio M, Mallamaci C, Attinà E, Muscolo A. Using digestate as fertilizer for a sustainable tomato cultivation. *Sustainability*. 2021;13(3):1574. doi:10.3390/su13031574.

158. Shynkarchuk MV. Biotechnology of biogas production from fat-containing substrates. PhD thesis. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”. [Інтернет]. [2020] [цитовано 2026 Бер. 22]. Доступно на: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/38428>.

159. Alloway B. J. *Heavy Metals in Soils*. 3rd ed. Dordrecht : Springer, 2013. 614 p.

160. Certini G., Scalenghe R., Woods W. The impact of warfare on the soil environment // *Earth-Science Reviews*. 2013. Vol. 127. P. 1–15.

161. Pichtel J. Distribution and fate of military explosives and metals in soil environments // *Journal of Environmental Management*. 2012. Vol. 95. P. 20–32.

162. Gallego E., Roca F. X., Perales J. F. Environmental impact of weapons and munitions // *Science of the Total Environment*. 2016. Vol. 566–567. P. 95–105.

163. А. В. Шинкарчук, Н. Б. Голуб, М. В. Козловець, О. А. Козловець, М. Домбровскіс. Combined Effects of Heavy Metal Ions (Fe^{3+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Zn^{2+} , Fe^{3+} - Cr^{3+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Cr^{3+} and Zn^{2+} - Cr^{3+}) on the Productivity of Biogas and Biomethane Production. *Innov Biosyst Bioeng*, 2026, vol. 10, no. 1, DOI: 10.20535/ibb.2026.10.1.354790.

164. McGrath S. P., Zhao F. J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils // *Current Opinion in Biotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 277–282.

165. Adriano D. C. *Trace Elements in Terrestrial Environments*. 2nd ed. New York : Springer, 2001. 867 p.

166. Ernst W. H. O. Vegetation on heavy metal contaminated soils // *Plant Ecology*. 2006. Vol. 189. P. 1–11.

167. Madejón P., Murillo J. M., Marañón T. Bioaccumulation of heavy metals in wild grasses // *Environmental Pollution*. 2004. Vol. 132. P. 417–424.

168. Appels L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. Vol. 37. P. 1–30.
169. Mudhoo A., Kumar S. Effects of heavy metals on anaerobic digestion // Bioresource Technology. 2013. Vol. 147. P. 356–365.
170. Lin C. Y. Heavy metal effects on anaerobic digestion // Water Research. 1992. Vol. 26. P. 177–183.
171. Методичні вказівки по розрахунку виходу біогазу з біоенергетичної сировини. Київ: НТЦ «Біомаса»; 2010. 71 с.
172. Голуб ГА, Дубровін ВО, Поліщук ВМ, Сера КМ, Драгнєв СВ, Марус ОА, та ін. Проект «Підвищення енергоефективності та стимулювання використання відновлювальної енергії в аграрно-харчових та інших малих та середніх підприємствах (МСП) України (Серія навчально-методичних матеріалів). Київ: ЮНІДО; 2015. 48 с.
173. Методичні рекомендації з технології вирощування та перероблення буряків цукрових як сировини для виробництва біогазу / О.М. Ганженко, О.Б. Хіврич, О.М. Атаманюк, М.Я. Гументик, Я.Д. Фучило, В.М. Квак, Л.А. Правдива С.М. Сенчук, Н.О. Кононюк, П.Ю. Зиков, В.В. Дмитрієв – К.: Компринт, 2021. – 16 с.
174. Mathias Schindler. Verdrengt die rebe bald den mais? // Zuckerrebe. – 2014, – № 1, – P.36-39.
175. Geletukha G, Zheliezna T, Bashtovyi A, et al. *Production and Use of Biogas in Ukraine*. Kyiv, Ukraine: Bioenergy Association of Ukraine; [Інтернет]. [2012] [цитовано 2026 Бер. 30]. Доступно на: <https://uabio.org/wp-content/uploads/2012/11/biogas-arzinger-handbook.pdf>.
176. Bioenergy Association of Ukraine. Biogas, Biomethane and CBAM. Kyiv, Ukraine: UABIO. [Інтернет]. [2024] [цитовано 2026 Бер. 30]. Доступно на: https://uabio.org/wp-content/uploads/2024/10/19-Biogas_CBAM.pdf.

Додаток А

Акт впровадження результатів дослідження в проектну документацію
ТОВ «Про-Енерджі»

Вих № 13012026-02 від 13.01.2026 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор



Р.М. Делідон

АКТ

впровадження технології
для підвищення виходу біометану
за використання іонів важких металів

В процесі розробки розділу ТХ («Технологія виробництва») проектної документації для проекту нового будівництва «Біогазовий завод з виробництва біометану з гною ВРХ та виробництва електроенергії з жому цукрових буряків» ТОВ «Про-Енерджі» були використані технологічні рішення дисертаційного дослідження Шинкарчука Андрія Володимировича.

Запропонована технологія передбачає переробку підстилкового гною ВРХ в біогаз з подальшою переробкою в біометан з додавання іонів важких металів на підготовчій стадії сировини перед подачею у ферментер при мезофільному режимі анаеробного зброджування. Додавання іонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) дозволяє не тільки підвищити виробництво біогазу, а й збільшити вміст біометану в біогазі як мінімум на 8%, що сприяє ефективній переробці гною ВРХ у біометан (замість 55-57% отримувати 63-65% біометану у біогазі).

В технології виробництва біогазу першою технологічною стадією є підготовка гною ВРХ з підстилкою шляхом подрібнення сировини до розміру 5-7 мм та гомогенізації у преміксі, куди подається рідка фракція для перемішування з гноєм та гомогенізації біомаси. Також до преміксу дозується розчин солей Fe^{3+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} (кожний розчин окремо), подача яких здійснюється дозуючими насосами з ємностей готових розчинів, які знаходяться в приміщенні

теплорозподілюючого контейнеру. Концентрація кожної солі, що подається в премікс, коригується відповідно до результатів аналізів сировини та дігестату технологом біогазового заводу відповідно до проєктних рекомендацій. Після преміксу гомогенна сировина необхідної вологості подається у ферментер на зброджування, звідки після 26 діб утримання подається на дозброджування у вторинний ферментер – доброджувач, де біомаса ферментується додатково протягом 9 днів. Біогаз з ферментерів та доброджувача подається на очищення від сірководню та видалення зайвої вологи, після чого обсяг біогазу розподіляється на вузол когенерації для виробництва електрики/тепла для забезпечення енергетичних потреб комплексу та на вузол мембранного розділення біогазу до біометану.

Підтримання стабільності процесу та підвищення виходу біометану при зброджуванні гною ВРХ, збагаченого одночасно трьома іонами важких металів, можливе лише за комплексного підходу, що включає контроль концентрації металів у сировині та дігестаті, адаптацію мікробного консорціуму, контроль основних фізико-хімічних параметрів анаеробного зброджування та оптимізацію синтрофних взаємодій у системі анаеробного зброджування.

Директор



Руслан ДЕЛІДОН

Менеджер проєкту



Олег ЙОВЖЕНКО

Аспірант кафедри біоенергетики,
біоінформатики та екобіотехнології
ФБТ КПІ ім. Ігоря Сікорського



Андрій ШИНКАРЧУК

Професор кафедри біоенергетики,
біоінформатики та екобіотехнології
ФБТ КПІ ім. Ігоря Сікорського



Наталія ГОЛУБ

Додаток Б

Розрахунок виходу біогазу з гною ВРХ

РОЗРАХУНОК ВИХОДУ БЮГАЗУ З ГНОЮ ВРХ НА БАЗІ ДЮЧОЇ ФЕРМИ З ПОГОЛІВ'ЯМ 1500 ГОЛІВ

Для ферми на 1500 голів ВРХ вихід гною від тварин буде відрізнятися залежно від способу утримання та віку тварин. На даній фермі градація наступна: 165 голів на отіл, 1210 голів дійні, 125 голів сухостійні, також додатково є телиці від 1 місяця від народження та до 24 місяців, яких утримують на іншій фермі і при досягненні доїльного віку переводять на цю ферму.

Загалом кількість поголів'я та норми утворення гною наведено в таблиці Б1.

Таблиця Б1. Перелік поголів'я і норми утворення гною на фермі

Таблиця поголів'я		Середня кількість гною+сеча, кг/день	Підстилка, кг/день	Всього, кг
Отел, голів	165	55	0	9 075
Дійні, голів	1210	68	1	83 490
Сухостійні (ранній), голів	125	35	1	4 500
Всього, голів	1500	97 065 кг/добу		
Додатково поголів'я на сусідній фермі утримання телят та молодняку:				
Телиці 1 міс, голів	80	7	2	720
Телиці 2 міс, голів	75	7	2	675
Телиці 2,5 міс, голів	40	12	3	600
Телиці 16 міс, голів	80	35	5	3200
Телиці 17 міс, голів	80	35	5	3200
Телиці 18 міс, голів	90	35	5	3600
Телиці 19 міс, голів	70	40	5	3150
Телиці 20 міс, голів	22	40	5	990
Телиці 21 міс, голів	9	40	5	405
Телиці 22 міс, голів	4	45	5	200
Телиці 23 міс, голів	2	45	5	100
Телиці 24 міс, голів	2	45	5	100
Всього додатково	554	16940 кг/добу		

Розмір ферментера для зброджування такої кількості сировини залежить від вмісту сухої речовини в гною ВРХ. Оскільки сировина від основної ферми і

додаткової відрізняється кількістю підстилки, вміст СР і СОР теж відрізнятиметься. В таблиці Б.2 наведена зведена таблиця по загальній кількості сировини та вмісту СР, СОР отриманих в лабораторії.

Таблиця Б.2. Характеристики гною

Сировина	Кількість сировини		Вміст СР		Вміст СОР	
	кг/добу	т/рік	%	т/рік	% від СР	%
Гній від основного стада	97 065	35 429	10,4	3684,6	83	8,6
Гній від додаткового поголів'я	16940	6183	21,7	1341,7	95	20,6
Разом	114005	41612	12,08	5026,3	-	10,4

У якості рослинної біомаси використовується силосована трава, яка зазвичай має вологість 70% та вміст СР 30% (90% СОР у СР або 27% в масі). Кількість рослинної біомаси, яка подається на зброджування, визначається розрахунковим шляхом після аналізу вмісту важких металів у сировині, що визначається лабораторним шляхом. Приймається, що пропорція гній:силос трави в даному розрахунку становитиме 4:1, однак ця пропорція може переглядатися, враховуючи лабораторні вимірювання вмісту важких металів у сировині.

У таблиці Б.3 показано основну інформацію по сировині, що приймається до виробництва біогазу в даному проєкті.

Таблиця Б.3. Перелік та характеристики сировини для зброджування

Сировина	Кількість сировини		Вміст СР		Вміст СОР	
	кг/добу	Qp, т/рік	%	т/рік	% від СР	%
Гній ВРХ	114005	41612	12,08	5026,3	87	10,5
Силос трави	28 414	10 371	30	3 111,1	95	28,5
Разом	142419	51983	15,7	8137,4		14,1

Загальна маса для зброджування становить 142 419 т/добу, що є добовою продуктивністю за біомасою Qp.

Визначення основних параметрів систем анаеробного зброджування

Основні параметри системи анаеробного зброджування наступні:

- добова продуктивність біореактора за біомасою (з врахуванням часу на технічне обслуговування обладнання);
- об'єм метантенку для зброджування;
- добовий обсяг завантаження сировиною;
- добовий та річний вихід біогазу та дигестату.

Добова продуктивність біореактора визначається за формулою:

$$G_{\text{доб}} = Q_p / (t_p - t_{\text{то}}) \quad (1)$$

де $G_{\text{доб}}$ – добова продуктивність за біомасою, що становить 142419 кг/добу;

Q_p – річна кількість біомаси на зброджування, т/рік;

t_p – час, за який буде зброджуватись Q_p , 365 днів;

$t_{\text{то}}$ – тривалість обслуговування біореактора (чищення, заміна мішалок, можливий ремонт, тощо), 30 днів на рік.

$$G_{\text{доб}} = 51\,983 / (365 - 30) = 155,173 \text{ т/добу або } 155\,173 \text{ кг/добу.}$$

Добовий обсяг завантаження метантенка розраховується за формулою:

$$Q_{\text{доб}} = W_1 \cdot Q_{\text{заг}} / (W_2 \cdot q_b) \quad (2)$$

де $Q_{\text{доб}}$ – добовий обсяг завантаження метантенка, який в даному випадку дорівнює $G_{\text{доб}}$, т/добу;

W_1 – відносна вологість біомаси, яка йде на завантаження, 84,3 %;

W_2 – прийнята відносна вологість біомаси (92 %);

$Q_{\text{заг}}$ – добовий вихід суміші гній + силос трави, кг;

q_b – питома вага 1 м³ біомаси за прийнятої вологості 92 %, 1050 кг.

Добовий обсяг завантаження метантенка становить

$$Q_{\text{доб}} = 92 \cdot 155\,173 / (84,3 \cdot 1050) / 1000 = 169,4 \text{ м}^3.$$

Визначення об'єму метантенку V_1 розраховується за формулою:

$$V_1 = Q_{\text{доб}} \cdot 100 / (p \cdot q) \quad (3)$$

де p – добова доза завантаження, 12 % при вологості 92%;

q – коефіцієнт заповнення біомасою, $q = 0,79$, враховуючи, що його діапазон становить від 0,7 до 0,95.

Тоді необхідний об'єм метантенку, в якому відбуватиметься зброджування сировини, має становити не менше, ніж:

$$V_1 = 169,4 \cdot 100 / (12 \cdot 0,79) = 1\,787,8 \text{ м}^3.$$

Враховуючи, що об'єм невеликий, прийнято використовувати 1 робочий метантенк конструкцією 18 м в діаметрі та 8 м висотою (робоча висота 7 м). Об'єм такого біореактора становить $2035,7 \text{ м}^3$, що дозволить забезпечити кращу конверсію сировини, враховуючи, що в складі гною є солом'яна підстилка.

Річний вихід біогазу V_B розраховується за формулою:

$$V_B = V_{Bg} + V_{Bs} \quad (4)$$

де V_{Bg} – річна кількість біогазу з гною, а V_{Bs} – з силосу, м^3 , яка визначається за формулою:

$$V_{Bg} = 100 \frac{Q_g \cdot 1000 \cdot Q_{COP\%} \cdot r}{M \cdot K}, \quad (5)$$

де Q_g – кількість гною,

$Q_{COP\%}$ – вміст COP у %,

r – питомий вихід метану з кг COP, $0,26 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 / \text{кг COP}$ – з гною та $0,32 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 / \text{кг COP}$ з силосу,

M – вміст у % біометану в біогазі з гною, з гною 57%, з силосу трави 55%,

K – коефіцієнт конверсії сировини, 67%.

$$V_{Bg} = 100 \cdot (41612 \cdot 1000 \cdot 10,5 \cdot 0,26 / (57 \cdot 67)) = 2\,974\,600 \text{ м}^3.$$

Вихід біогазу з силосу трави становить:

$$V_{Bs} = 10371 \cdot 1000 \cdot 28,5 \cdot 0,32 / (55 \cdot 67) = 2\,566\,700 \text{ м}^3.$$

Загальний об'єм біогазу з сировини становить:

$$V_B = 2\,974\,600 + 2\,566\,700 = 5\,541\,300 \text{ м}^3/\text{рік}.$$

Після зброджування суміші біомаси залишається дигестат, який розділяють на рідку та тверду фракцію за допомогою декантерної центрифуги. Тверда фракція (шлам) вологістю $82 \pm 2\%$ направляється на стадію компостування. Рідка фракція

надходить до тонкошарового відстійника, де додатково проходить процес седиментації залишкових завислих речовин.

Річний вихід твердої фракції визначається за формулою:

$$M_{\text{Т.Ф.р.}} = Q_{\text{б.р.}} \frac{W_{\text{Р.Ф.}} - W_{\text{б}}}{W_{\text{Р.Ф.}} - W_{\text{Т.Ф.}}} \cdot k, \quad (6)$$

де $M_{\text{Т.Ф.р.}}$ – річна маса твердої фракції, кг;

$Q_{\text{б.р.}}$ – річна кількість біомаси, що йде на зброджування, кг;

$W_{\text{Р.Ф.}}$ – вологість рідкої фракції, приймаємо 96 %;

$W_{\text{б}}$ – вологість біомаси що завантажується, 92 %;

$W_{\text{Т.Ф.}}$ – вологість шламу, приймаємо 82 %,

k – коефіцієнт переходу біомаси у дигестат, $k=0,94$.

Звідси:

$$M_{\text{Т.Ф.р.}} = 51\,983 \cdot (96 - 92) / (96 - 82) \cdot 0,94 = 13\,961,2 \text{ т/рік.}$$

Відносна кількість твердої фракції:

$$M_{\text{Т.Ф.р.відн}} = \frac{M_{\text{Т.Ф.р.}} \cdot 100}{Q_{\text{б.р.}}} = \frac{13\,961,2 \cdot 100}{51\,983} = 26,85\%.$$

Добовий вихід твердої фракції:

$$M_{\text{Т.Ф.доб}} = \frac{M_{\text{Т.Ф.р.}}}{335} = \frac{13\,961,2}{335} = 41,67 \text{ т.}$$

Рідка фракція дигестату характеризується високою концентрацією біогенних елементів, що дозволяє застосовувати її як ефективне рідке органічне добриво за умови правильної підготовки, враховуючи особливість складу за вмістом важких металів.

Розрахунок сумарного річного об'єму утворення рідкої фракції дигестату проводиться за наступною формулою:

$$M_{\text{Р.Ф.р.}} = Q_{\text{б.р.}} \frac{W_{\text{б}} - W_{\text{Т.Ф.}}}{W_{\text{Р.Ф.}} - W_{\text{Т.Ф.}}} \cdot k. \quad (7)$$

Звідси:

$$M_{\text{Р.Ф.р.}} = 51\,983 \cdot (92 - 82) / (96 - 82) \cdot 0,94 = 34\,902,9 \text{ т/рік.}$$

Відносна кількість рідкої фракції:

$$M_{P.Ф.р.} = \frac{M_{P.Ф.р.} \cdot 100}{1,040 \cdot Q_{б,р}} = \frac{34902,9 \cdot 100}{51983} = 67,14\%.$$

Добовий вихід рідкої фракції (м³) визначається за формулою:

$$M_{P.Ф.доб} = \frac{M_{P.Ф.р.}}{1,040 \cdot 335} = \frac{34902,9}{1,040 \cdot 335} = 100,2 \text{ м}^3.$$

Важливим елементом після зброджування сировини є детальний лабораторний аналіз дигестату на вміст важких металів та їх концентрацію. Якщо рівень важких металів у дигестаті допустимий, то його можна застосовувати як органічне добриво (як тверду так і рідку фракції). Якщо ГДК у дигестаті перевищені, то такий дигестат потребує належної переробки або утилізації. Для випадку рідкого дигестату можна застосовувати електрокоагуляцію, однак разом із важкими металами будуть осаджуватися і корисні мікроелементи, а великі обсяги води потребують додаткової технології біологічної очистки (як для рециркуляту, що описано нижче), або розведення дигестату водою або очищеним від важких металів дигестатом, що зменшить концентрацію іонів важких металів до допустимою для внесення на поля.

Також технологією передбачено повторне використання фільтрату в технологічному процесі для доведення біомаси до необхідної вологості.

Об'єм фільтрату, що повертатиметься в процес становить 1/4 від загального обсягу рідкої фракції, тобто 8725,7 т/рік або 25 м³/добу.

Для цього необхідно провести освітлення рідкої фракції після зневоднення, що здійснюється в тонкошаровому відстійнику, де відбувається стабілізація швидкості потоку та його рівномірний розподіл. Осад (приймаємо 10% від обсягу утворення рідкої фракції), що формується у нижній частині тонкошарового відстійника, безперервно або періодично відводиться через шламовий патрубок та спрямовується на повторне подальше зневоднення, а освітлена вода надходить на стадію очищення електрокоагуляцію.

Тобто після освітлення утворюється 10% вологого осаду – 872,5 т/рік або 2,5 м³/добу та 90% освітленого дигестату – 7853,1 т/рік або 22,5 м³/добу.

У процесі електрокоагуляції відбувається перехід розчинених форм важких металів у тверду фазу з утворенням агрегованих флокул, що мають підвищену седиментаційну здатність. Осад (до 1% від освітленої рідкої фракції або 78,53 т/рік або 234 кг/добу), що утворюється в результаті електрокоагуляції, містить гідроксиди заліза або алюмінію з адсорбованими важкими металами та періодично або безперервно відводиться з системи на подальше згущення, зневоднення та утилізацію відповідно до вимог поводження з відходами. Освітлена вода (99% від рідкої фракції або 7 774,57 т/рік або 22,3 т/добу) після електрокоагуляції та відстоювання відводиться на біологічне очищення на основі SBR реакторів.

Біогаз після очищення від сірководню та зневоднення надходить на когенераційну установку для виробництва електроенергії та тепла. Розрахунок потужності КГУ представлено нижче.

Для розрахунку потужності когенераційної установки необхідно визначити обсяг метану в біогазі та енергетичний потенціал біогазу.

Обсяг метану визначається за формулою:

$$V_{CH_4} = V(CH_4)_{гною} + V(CH_4)_{рослинної\ біомаси}, \quad (8)$$

де CH_4 – це вміст метану в біогазі (визначаємо за пропорцією: вихід біогазу з гною 2 974 600 м³ з вмістом 57% метану, тобто вихід біометану 1 695 522 м³, вихід біогазу з рослинної біомаси 2 566 700 м³ з вмістом метану 55%, тобто вихід біометану 1 411 685 м³, сумарний вихід біогазу 5 541 300 м³ у якому вміст біометану 1 695 522 + 1 411 685 = 3 107 207 м³, або вмістом метану становить 3 107 207 / 5 541 300 · 100 = 56,07%,

$$V_{CH_4} = 1\,695\,522 + 1\,411\,685 = 3\,107\,207 \text{ м}^3/\text{рік}.$$

Енергетичний потенціал біогазу визначається за формулою:

$$E_{заг} = V_{CH_4} \cdot q_{CH_4}, \quad (9)$$

де q_{CH_4} – теплота згоряння метану, прийнята 9,97 кВт·год/м³ CH_4 .

Звідси енергетичний потенціал біогазу становить:

$$E_{заг} = 3\,107\,207 \cdot 9.97 = 30\,978\,853,8 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{рік}.$$

Електрична енергія, яку можна отримати з цього обсягу біогазу визначається за формулою:

$$E_{\text{ел}} = E_{\text{заг}} \cdot \eta_{\text{ел}}, \quad (10)$$

де $\eta_{\text{ел}}$ – це електричний коефіцієнт корисної дії, приймаємо 42,4%.

$$E_{\text{ел}} = 30\,978\,853,8 \cdot 0,424 = 13\,135\,034 \text{ кВт} \cdot \text{год/рік}.$$

Середня електрична потужність визначається за формулою:

$$P_{\text{ел}} = \frac{E_{\text{ел}}}{8760} \quad (11)$$

де 8760 годин – це кількість робочих годин в рік для когенераційної установки (без врахування годин простою для технологічного огляду чи заміни критичних запасних частин).

$$P_{\text{ел}} = \frac{13\,135\,034}{8760} = 1500 \text{ кВт}.$$

Теплова енергія вираховується за формулою:

$$E_{\text{тепл}} = E_{\text{заг}} \cdot \eta_{\text{тепл}}, \quad (12)$$

де $\eta_{\text{тепл}}$ – це тепловий коефіцієнт корисної дії, приймаємо 42,9%.

$$E_{\text{тепл}} = 30\,978\,853,8 \cdot 0,429 = 13\,289\,928,3 \text{ кВт} \cdot \text{год/рік}.$$

Середня теплова потужність:

$$P_{\text{тепл}} = \frac{E_{\text{тепл}}}{8760} = \frac{13\,289\,928,3}{8760} = 1\,511,1\,587 \text{ кВт}.$$

Тобто для даної біогазової установки, яка виробляє 5 541 300 м³ біогазу в рік потрібна когенераційна установка орієнтовно:

Електричною потужністю $P_{\text{ел}} \approx 1500 \text{ кВт}$,

Тепловою потужністю $P_{\text{тепл}} \approx 1517,1 \text{ кВт}$.

Для цього обираємо когенераційну установку встановленою потужністю 1521 кВт (модель Avus 1200e).

Додаток В

Розрахунок собівартості виробництва біогазу

РОЗРАХУНОК СОБІВАРТОСТІ ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ З ГНОЮ ВРХ ТА СИЛОСУ ТРАВИ

Для розрахунку собівартості виробництва біогазу та електрики враховано наступні вихідні дані (таблиця В1).

Таблиця В.1. Вихідні дані для розрахунку собівартості

Параметри	Од. вимірювання	Значення
Річне виробництво біогазу	м ³ /рік	5 541 300
Рідне виробництво електрики, НЕТТО	МВт·год/рік	10 941
Вартість 1 тонни гною	Грн без ПДВ	50
Кількість гною	т/рік	41612
Вартість 1 тонни рослинної біомаси	Грн без ПДВ	2000
Кількість рослинної сировини	т/рік	10371
Річна вартість сировини	Грн/рік без ПДВ	22 822 600
Капітальні витрати:		6 357 000,00
- Обладнання для виробництва біогазу		1 746 500,00
- Обладнання КГУ	Євро без ПДВ	1 040 500,00
- Будівельні роботи		570 000,00
- Обладнання для обробки РФ дигестату		3 000 000,00
Строк амортизації	рік	15
Курс євро	грн	51,59
Ціни електроенергії по РДН	грн/МВт·год	15 000
Сервісні витрати на біогазову установку та КГУ	Євро/рік	200 000,00
Операційні витрати на систему обробки РФ дигестату	Євро/рік	93 023,00
Фонд заробітної плати (таблиця В2)	Грн/рік	1 476 000,00

Таблиця В.1. Перелік персоналу БГУ

Посада	Ставка	Кількість працівників	Заробітна плата, грн
Технолог	1	1	45 000
Оператор	0,5	2	33 000
Інженер-апаратник	0,5	2	27 000
Лаборант	1	1	18 000

Обрахуємо всі річні витрати для визначення собівартості виробництва.

Річна амортизаційна складова становить:

$$A = \frac{CAPEX_{\text{грн}}}{15} \quad (1)$$
$$A = \frac{6\,357\,000}{15} = 423\,800 \frac{\text{євро}}{\text{рік}} \text{ або } 11\,548\,035 \text{ грн/рік.}$$

Витрати на персонал

Місячний фонд заробітної плати:

$$C_{\text{ЗП.міс}} = 45\,000 + 33\,000 + 27\,000 + 18\,000 = 123\,000 \text{ грн/міс.}$$

Річний фонд заробітної плати:

$$C_{\text{персонал}} = 123\,000 \cdot 12 = 1\,476\,000 \text{ грн/рік.}$$

Сервісні витрати

$$C_{\text{сервіс}} = 200\,000 \cdot 51.5998 = 10\,319\,960 \text{ грн/рік.}$$

Операційні витрати на переробку дигестату

$$C_{\text{дигестат, ОРЕХ}} = 4\,800\,000 \text{ грн/рік.}$$

Загальні річні витрати розраховуємо за формулою:

$$C_{\text{заг}} = C_{\text{сир}} + C_{\text{перс}} + C_{\text{сервіс}} + C_{\text{дигестат, ОРЕХ}} + A \quad (2)$$

Звідси:

$$C_{\text{заг}} = 22\,822\,600 + 1\,476\,000 + 10\,319\,960 + 4\,800\,000 + 21\,867\,995$$

$$C_{\text{заг}} = 61\,286\,555 \text{ грн/рік}$$

Собівартість біогазу вираховується за формулою:

$$S_{\text{біогаз}} = \frac{C_{\text{заг}}}{Q_{\text{біогаз}}}. \quad (3)$$

$$S_{\text{біогаз}} = \frac{61\,286\,555}{5\,541\,300} = 11.06 \text{ грн/м}^3.$$

Операційна собівартість без амортизації:

$$S_{\text{біогаз, OPEX}} = \frac{22\,822\,600 + 1\,476\,000 + 10\,319\,960 + 4\,800\,000}{5\,541\,300} = 7.11 \text{ грн/м}^3.$$

Економія від заміщення купованої електроенергії

Річне виробництво електроенергії (НЕТТО) становить $E_{\text{ел}} = 10\,941 \text{ МВт} \cdot \text{год/рік}$. Розрахункова ціна електроенергії:

$$C_{\text{ел}} = C_{\text{РДН}} + C_{\text{передача}} + C_{\text{розподіл}} \quad (4)$$

$$C_{\text{ел}} = 15\,000 + 742.91 + 5\,659.10$$

$$C_{\text{ел}} = 21\,402.01 \text{ грн/МВт} \cdot \text{год}$$

Річна економія:

$$R_{\text{ел}} = E_{\text{ел}} \cdot C_{\text{ел}} \quad (5)$$

$$R_{\text{ел}} = 10\,941 \cdot 21\,402.01 = 234\,159\,391 \text{ грн/рік}.$$

Операційний економічний ефект без амортизації:

$$EBITDA = R_{\text{заг}} - C_{\text{OPEX}} \quad (6)$$

$$C_{\text{OPEX}} = 22\,822\,600 + 1\,476\,000 + 10\,319\,960 + 4\,800\,000$$

$$C_{\text{OPEX}} = 39\,418\,560 \text{ грн/рік}$$

$$EBITDA = 234\,159\,391 - 39\,418\,560 = 194\,740\,831 \text{ грн/рік}.$$

Простий строк окупності:

$$PP = \frac{CAPEX_{\text{грн}}}{EBITDA}, \quad (7)$$

$$PP = \frac{328\,019\,929}{194\,740\,831} = 1,68 \text{ років.}$$

Собівартість електроенергії, виробленої з біогазу, розраховується за формулою:

$$S_{el} = \frac{C_{\text{заг}}}{E_{el}}. \quad (8)$$

Звідси:

$$S_{el} = \frac{61\,286\,555}{10\,941},$$

$$S_{el} = 5\,601,5 \text{ грн/МВт} \cdot \text{год} = 5,6 \text{ грн/кВт} \cdot \text{год}.$$

За заданих вихідних умов розрахункова повна собівартість виробництва біогазу з урахуванням сировини, персоналу, сервісного обслуговування, переробки дигестату та амортизації капітальних витрат становить 11.06 грн/м³. Операційна собівартість без урахування амортизації становить 7.11 грн/м³. Річний економічний ефект від заміщення купованої електроенергії становить 234 млн. грн/рік, а простий строк окупності проєкту за прийнятими припущеннями близько 1,68 років.