



Аграрен университет – Пловдив, Научни трудове, т. LIX, кн. 3, 2015 г.
Юбилейна научна конференция с международно участие
Традиции и предизвикателства пред аграрното образование, наука и бизнес
Agricultural University – Plovdiv, Scientific Works, vol. LIX, book 3, 2015
Jubilee Scientific Conference with International Participation
Traditions and Challenges of Agricultural Education, Science and Business



**МЕТОДИКА ЗА ИЗЧИСЛЕНИЕ НА ЕФЕКТИВНОСТТА НА ПРЕВРЪЩАНЕ НА
ВЪГЛЕРОДА И АЗОТА ПО ВЕРИГАТА
ОТПАДЪЦИ–МЕТАНГЕНЕРАТОР–МЕТАН/ВЪГЛЕРОДЕН ДИОКСИД
METHODOLOGY FOR CALCULATING CARBON AND NITROGEN
TRANSFORMATION EFFECTIVENESS ALONG THE CHAIN WASTES–
METHANE GENERATOR–METHANE/CARBON DIOXIDE**

**Анна Аладжаджиян*, Димо Пенков
Anna Aladjadjian*, Dimo Penkov**

Аграрен университет – Пловдив, България, бул. „Менделеев” 12
Agricultural University – Plovdiv Bulgaria, 12 D. Mendeleev Blvd

*E-mail: anna.garo@gmail.com

Abstract

Based on primary data from the processing plant of organic food waste *Han Bogrov* – Sofia, Bulgaria, the authors have proposed a methodology and calculated the basic values of the ratios of carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen incoming with the primary waste and their percentage distribution in the output as the ratio of methane (CO₂)NH₃.

It was found that from the incoming main organogenic elements, for the production of methane 0.6% of carbon and 1.3% of hydrogen were recovered. The quantities of the elements that were exuded as carbon dioxide (3% of carbon) and ammonia (34% of the incoming nitrogen and 3% of the incoming hydrogen) were more significant

The proposed methodology also allows the prediction of the other elements of so called group *Soil fertilizers* in the primary digestate. It is a good basis for training students of ecology.

Key words: conversion efficiency, greenhouse gases, methane.

ВЪВЕДЕНИЕ

Директивата за сметищата на ЕС (1999) изисква страните членки постепенно да намаляват депонирането на общинска биоразградима смет до 35% през 2016 г. в сравнение с 1999 г. Много страни, в т.ч. и България, имат удължение с още 4 години. Националната програма за управление на отпадъците за периода 2009–2013, публикувана от МОСВ, постановява, че компостирането ще бъде основният начин за намаляване на биоразградимата смет, докато за третиране на отпадъци от селскостро-

панското производство се предпочита анаеробната ферментация (получаване на биогаз). През 2009 г. в България според доклада REPAR-Roadmap-BG-052011-РЕПАП-231020113П беше изградена първата инсталация и бяха въведени специални тарифи за изкупуване на електроенергия от инсталации на биогаз.

През 2009 г. според МИЕТ са инсталирани мощности за производство на електроенергия от биогаз с обща стойност 3.5 MW, които са произвели електроенергия 1,9 GWh. През 2015 г. те трябва да достигнат стойности съответно 45 MW и 230 GWh.

Понастоящем потенциалните суровини за производство на биогаз се използват непълноценно (преработват се неправилно или се депонират, което от своя страна води до повишен риск от екологични замърсявания).

Площадките за депониране на отпадъци, а също така и земеделските стопанства в България, са подходящи места за изграждане на централи за производство на биогаз. Това е предпоставка за развитие както на пазара на биогаз, така и на пазара за вторични биопродукти (компост и течен органичен тор). Препоръчително е съоръженията за производство на биогаз да бъдат в непосредствена близост до сметищата или в самите промишлени или земеделски цехове. По този начин се ограничават транспортните разходи. Нецентрализираните инсталации за биогаз се ползват с повече предимства, тъй като могат да бъдат пригодени към специфични площадки и суровини, а разходите за транспортиране може да се сведат до минимум.

Интересът към производството на биогаз от органични отпадъци все повече се засилва през последните години и вече има реализирани пилотни проекти. Биогазът вече може да се използва като гориво. Технологията е добре развита, а теоретичният потенциал е изчислен на около 70 кТОЕ/г от животновъдни ферми, около 12 кТОЕ/г от сметищен газ и около 9 кТОЕ/г от утайки от пречиствателни станции.

Биогазът е горивен газ, който се получава при ферментация на биологични продукти в анаеробна среда. Полученият продукт се състои от 55–75% метан, 25–45% CO₂, амоняк, както и незначителни примеси H₂ и H₂S. Някои от крайните продукти спадат към парниковите газове, затова е интересно да се установи балансът между парниковите газове от оползотворяването на единица отпадък, използван като суровина за биогаз, и тези, които се отделят при директното гниене на депонираните отпадъци.

Същевременно въпросите за конверсията на основните биогенни елементи от суровините, постъпващи във ферментаторите (растителни, животински отпадъци, оборски тор и др.), в основни продукти (метан) и съпътстващи такива (най-често CO₂ и NH₃) също са от основно значение както за опазване на околната среда (съпътстващите газове са парникови), така и за конструиране на системи за тяхното улавяне и ограничаване.

Целта на настоящата работа е да се предложи методика за изчисление на съотношенията между постъпващите с първичните отпадъци въглерод, азот, водород и кислород и процентното им разпределение като съотношение метан (CO₂)NH₃.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Конструирани и частично въведени в експлоатация системи за получаване на биогаз у нас са много малко и в момента или не работят, или не се ползва цялостно пълният им капацитет.

Ето защо за изчисленията са ползвани наличните базисни данни от единствената цялостно работеща инсталация за преработка на органични хранителни отпадъци "Хан Богров" – София, България.

Данните за постъпващите на входа органични отпадъци от хранително-вкусовата промишленост (отпаднали храни от складове и магазини, остатъци от заведения за обществено хранене и др.), както и за произведените метан, CO₂ и NH₃, са любезно предоставени от ръководството на предприятието.

Осреднените данни за съдържание на вода и органични съставки в сухото вещество на постъпващите отпадъци са до известна степен условни (ползвани са стандарти за тяхното съдържание в съответните групи хранителни продукти поради липса на точни данни при входящия контрол на суровините).

За допълнителните изчисления сме ползвали базисни данни за съдържание на въглерод, водород и азот в органичните съставки (мазнини, белтъчини, въглеhidрати).

РЕЗУЛТАТИ

1. Данни за входа и изхода на биогенератора

През 2014 г. в инсталацията за биогаз в „Хан Богров“ са постъпили общо 4 497 720 kg отпадъци от кухни, учебни заведения, търговски обекти – магазини и складове на едро (в т.ч. месо и месни продукти, мляко и млечни продукти, зърнени продукти, плодове и зеленчуци и т.н.) – таблица 1. Основното количество от тях, както се вижда и в приложената таблица, са растителни отпадъци (плодове и зеленчуци) – около 75%, и около 25% са (условно) животински отпадъци.

Данни за изхода от биогенератора

Фирмата производител на биореактора е Farmatic Corporation. Годишният капацитет на инсталацията е 20 000 тона органични отпадъци.

Основни етапи на преработка на отпадъците:

1.1. Приемане (вкл. претегляне, издаване на кантарна бележка със съответния код на отпадъка)

2.1. Предварителна обработка – механична

*Отстраняване на примеси

*Получаване на подходяща за изпомпване суспензия от смлян отпадък и вода

3.1. Производство на биогаз – има две фази:

*Киселинна – осъществява се в буферния резервоар

*Метаногенеза – осъществява се в биореактора

4.1. Биогаз. Произведеният в биореактора биогаз се подлага на следните обработки: десулфуризация; охлаждане; изгаряне в когенератори за едновременно получаване на топлинна и електрическа енергия.

Таблица 1. Получени количества хранителни биоотпадъци по код съгласно Наредба № 3 за класификация на отпадъците (официален отчет на станция „Хан Богров“ – 2014 г.)

Table 1. Obtained amounts food wastes (according to Regulation 3 (BG) – codes) (Official report of Khan Bogrov station (2014))

Хранителни биоотпадъци – код Food wastes - code	Количество, кг Amount, kg
02 02 02	4360
02 02 03	315 000
02 03 04	38 200
02 05 01	291 740
02 06 01	47 160
02 07 02	21 800
02 07 04	10 340
19 08 12	118 880
20 01 08	2 260 060
20 01 25	880
20 03 02	1 389 300
ОБЩО ОТПАДЪЦИ/TOTAL WASTES:	4 497 720

През 2014 г. са оползотворени (преработени през биореактора) около 5000 тона органични отпадъци. От тях са произведени общо 415 937 m³ биогаз, като съдържанието на метан в него е 55,5% (или 230 845 m³), а на въглероден диоксид – 27.5% (или 114 383 m³).

Останалите газове (предимно амоняк, защото технологията изисква десулфуризация) са 70 709 m³.

Други базисни данни

Химичният състав на растителните и животинските организми е разнообразен. Около 80 от известните в съвременната химия близо 90 относително стабилни елемента са открити в растенията и животните. Въпреки сериозните различия между растения и животни механизмът на организация на органичната материя е относително еднакъв. Над 90% в растителната и животинската биомаса се пада на 4 органогенни елемента – С, О, Н и N (Todorov et al., 1995).

Процентното съдържание на тези елементи в сухото вещество на растителните и животинските тъкани е отразено в таблица 2.

Таблица 2. Процентно съдържание на органогенните елементи в сухото вещество на растителните и животинските тъкани

Table 2. Percentage content of organogenic elements in the dry matter of plant and animal tissues

Химичен елемент/ Element	Съдържание в растения/Content in plants, %	Съдържание в животни/Content in animals, %
C	40-50	60-65
O	40-45	12-15
H	6-7	8-10
N	1-3	5-6
Други елементи/ Other elements	4-6	8-10

Източник: *Todorov et al./Source - Todorov et al. (1995)*

2. Методика на изчисленията

Приемаме с известна условност, че 75% от постъпващите отпадъци са с растителен и около 25% – с животински произход. Условността се дължи на факта, че повечето от групите отпадъци съдържат компоненти с растителен и с животински произход (от заведения за обществено хранене, полуфабрикати от магазинната мрежа, които не се сепарират при входа на инсталацията).

За изчисленията по-долу сме осреднили данните от таблица 2, както следва:

Съдържание на органогенни елементи в растителни тъкани: въглерод – 45%, кислород – 42,5%, водород – 6,5%, и азот – 2%.

Съдържание на органогенни елементи в животински тъкани: въглерод – 62,5%, кислород – 13,5%, водород – 9%, и азот – 5,5%.

Изчисляването на елементите в постъпващите отпадъци се извършва по формулата

$$P \cdot Q \cdot M = m, \quad (1)$$

където с P е означено процентното съдържание на елемента в съответните тъкани; с Q – процентното му съдържание в постъпващите отпадъци; с M – общото количество постъпили отпадъци за година, а m е масата на съответния елемент в kg.

1. За въглерода получаваме, че в растителните отпадъци се съдържа около 34%, а в животинските – съответно около 16% или сумарно 50% от общата маса на отпадъците $m = 4\,497\,720$ kg, или постъпилият в генератора въглерод има маса $m = 2\,220\,974$ kg.

2. За водорода по аналогичен път получаваме $m = 320\,687$ kg е масата на постъпилия в генератора водород.

3. За азота съответно $m = 129\,534$ kg е масата на постъпилия в генератора азот.

Масата на изходните продукти от генератора на биогаз се изчислява по формулата

$$m = \rho * V, \quad (2)$$

където с V е означен обемът на газа в m^3 ; с ρ – обемната му плътност, а с m – масата му в kg.

Произведеният метан има обем $V = 230\,845\,m^3$ и обемна плътност $0,0717\,kg/m^3$, следователно $m = 16\,552\,kg$ е произведеният метан.

Съотношението на атомните тегла на въглерода към 4-те атома водород в молекулата на метана е $12,0011 : (4*1,008) = 74,85 : 25,15\%$ или с метана са оползотворени $12\,389\,kg$ въглерод и $4163\,kg$ водород.

Въглероден диоксид съгласно формула (2):

$$m = 114\,383\,m^3 * 1.98\,kg/m^3 = 226\,478\,kg.$$

Съотношението на атомните тегла на въглерода към 2-та атома кислород в молекулата на CO_2 е $12,0011$ към $2*16,00 = 27\%$ към 73% или с CO_2 са отделени в природата $61\,783\,kg$ въглерод и $164\,695\,kg$ кислород.

Амоняк съгласно формула (2):

$$m = 70\,709\,m^3 * 0,761\,kg/m^3 = 53\,810\,kg.$$

Съотношението на атомните тегла на азота към 3-те атома азот в молекулата на амоняка е $14,008 : (3*1,008) = 82:18$ или с амоняка са отделени в природата $44\,259\,kg$ азот и $9551\,kg$ водород.

3. Процентно разпределение на елементите по изчислените данни "вход–изход":

*Оползотворени с метана:

Въглерод: $12\,389/2\,220\,974 =$ около $0,6\%$ от получения метан;

Водород: $4163/320\,687 =$ около $1,30\%$ от получения метан.

*Отделени в атмосферата с CO_2 :

Въглерод: $61\,783/2\,220\,974 = 2,8\%$

*Отделени в атмосферата с NH_3 :

Азот: $44\,259/129\,534 =$ около 34%

Водород: $9551/320\,687 =$ около 3%

ОБСЪЖДАНЕ

Така предложената методика е основа за по-правилно изчисление на съотношенията на постъпващи елементи във всеки биогенератор и тяхното разпределение като основен продукт (CH_4) и съпътстващи такива (CO_2 и NH_3).

Според нас тя дава основа за изчисление на други съотношения, когато за суровина за биогенератора се ползват други отпадъчни продукти (например растителни биоотпадъци, животинска тор). В този случай трябва да се следи за количествата постъпващи такива на входа на инсталацията, както и за отделените метан, CO_2 и NH_3 .

Ползването на осреднените данни от таблица 2 предлагаме да се използва като стандарт, защото е практически невъзможно да се изследват количествата на биогенните елементи, постъпващи с всяка партида отпадъци. По този принцип се осредняват и входните нива на същите от

други суровини (например торът от различни видове животни така и по партиди показва съществени разлики в съдържанията, но за подобни изчисления се взимат само осреднени стандартизирани стойности (Petrov et al., 1983).

Същата дава основа за конструиране и внедряване на биогенератори с по-висока ефективност по превръщане на входящите със суровините елементи в енергоефективни носители (метан) и намаляване на ефективността на преобразуването им в отделящи се в атмосферата парникови газове (амоняк и въглероден диоксид).

Считаме, че предложената методика е и основа за по-правилното изчисление и предвиждане на останалите в първичния диджестат (директния отпадък след анаеробната ферментация) количества елементи от т.нар. „почвени обогатители“.

Данните може да са основа и за по-нататъшно изчисление за тяхното преобразуване при вторичната ферментация (за получаване на готов биотор).

Пример с използване на данните от процентната дистрибуция на азота (т. 3 от „Резултати“).

С отделения амоняк са излетели около 34% (44 259 kg) от азота, но останалите 65% (129 534–44 259 kg) са останали в остатъчния продукт.

В сравнение с аеробната ферментация (директно гниене на отпадъците при превръщането им в тор) в зависимост от технологията се губят между 55 и 80% азот и само между 20 и 45% остават в почвения обогатител (Petrov et al., 1983).

ИЗВОДИ

1. Предложената методика позволява да се установи, че от постъпилите основни органогенни елементи за производството на метан са оползотворени около 0,6% въглерод и 1,3% водород.

2. По-значителни са количествата на елементите, които са отделени като въглероден диоксид (около 3% от въглерода) и амоняк (около 34% от постъпващия азот и 3% от постъпващия водород).

3. Независимо от това в получения след ферментацията сух остатък са останали над 65% от азота и поне 90% от въглерода. По този показател остатъкът от анаеробната ферментация превъзхожда по съдържание на органогенни елементи органичните остатъци от аеробната ферментация.

4. Допълнително предимство на процеса е и възможността да бъдат улавяни отделените газове извън метана и вместо да се отделят в природата, да бъдат ползвани в промишлеността.

5. Според нас е наложително при изграждането и експлоатацията на биогенератори да се отчитат по-пълно и точно входящите и изходящите компоненти за добиване на по-пълна представа за процентното разпределение на елементите.

Позволяваме си да препоръчаме горната методика за обучение на студентите по екология.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работата е финансирана от Седма рамкова програма на ЕС (FP7/2007-2013) по договор № 289712 като част от проект INEMAD.

REFERENCES

Communication from the commission to the council and the European parliament on future steps in bio-waste management in the European Union {SEC (2010) 577} http://ec.europa.eu/environment/waste/compost/pdf/sec_biowaste.pdf

EUROOBSERVER – The state of renewable energies in Europe, 2013 edition.

http://www.energies-renouvelables.org/observer/stat_baro/barobilan/barobilan13-gb.pdf

FAOSTAT Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Statistical Databases.

<http://www.fao.org/ag/agp/AGPC/doc/Counprof/Bulgaria/bulgaria.htm>

Landfill of Waste – Landfill Directive of European Commission (1999/31/EC).

http://ec.europa.eu/environment/waste/landfill_index.htm

Petrov, P., A. Bojinov, I. Vankov, I. Mladenov, G. Petrov, S. Marinova, N. Bilindirev, 1983. Techen oborski tor, 304 str.

Ministry of Food and Agriculture, 2011. Annual Report about Current Condition and Development of Agricultural Sector,

http://www.mzh.government.bg/MZH/Libraries/%D0%9E%D1%84_%D0%94%D0%BE%D0%BA_%D0%90%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%80%D0%B5%D0%BD_%D0%B4%D0%BE%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4/Agraren_Doklad_2011.sflb.ashx

National programme for waste management activities 2009–2013

<http://www.moew.government.bg/?show=19>

Statistical Yearbook for 2012, Sofia, 2013

http://statlib.nsi.bg:8181/FullT/FulltOpen/SG_2011_2012_2013.pdf

REPAP-Roadmap-BG-052011-РЕПАП-231020113П

Todorov, N., B. Marinov, A. Alexiev, 1985. Osnovi na hraneneto, ISBN 954-467-012-2, p. 22.