

## ECOLOGICAL ASSESSMENT OF DIFFERENT RAW MATERIALS FOR BIOGAS

## ЕКОЛОГИЧНА ОЦЕНКА НА РАЗЛИЧНИ СУРОВИНИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА БИОГАЗ

Shindarska Z.<sup>1)</sup>, Zaharinov B.<sup>2)</sup>, Petrova V.<sup>3)</sup>, Ivanov P.<sup>3)</sup>, Kostadinova G.<sup>4)</sup>, Kirov V.<sup>1)</sup>, Baykov B.<sup>2)</sup><sup>1)</sup>University of Forestry, Sofia / Bulgaria; <sup>2)</sup>New Bulgarian University, Sofia / Bulgaria  
<sup>3)</sup>ISSAPP "Nikola Pushkarov, Sofia / Bulgaria; <sup>4)</sup>Trakia University, Stara Zagora / Bulgaria  
E-mail: zshindarska@hotmail.com

**Abstract:** A comparative ecologic valuation of different raw materials for biogas production has been made. The valuation is based on the qualities of the different substrates: from energy cultures (sugar, fodder and red beet, leaves mass from the Paulovnia spring and autumn leaves). Three type of fertilizer (cattle from non-litter breeding, swine and non-removable bird fertilizer litter) as well as substrates from waste water of the WTP- Waster water treatment plan (mixed sediment, primary and secondary sediment). The examined raw material has been analyzed according to the following parameters: Dry matter (DM), Organic matter (OM), Organic Carbon (OC), Nitrogen Kjeldahl (N), Nitrogen Ammonium (N - ammonium), Nitrogen nitrate (N- nitrate), Potassium (K), P (Phosphorus), pH (H<sub>2</sub>O) and heavy metals – arsenic (As), Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Copper (Cu), Mercury (Hg), Nickel (Ni), Lead (Pb), Zinc (Zn). The results of the examined substrates received from different raw materials (vegetal, organic fertilizers and waste water) give us ground to make the following conclusions: the examined substrates respond in the physical-chemical parameters to all technological requirements of raw material for biogas production (DM, C and proportion C:N). The established differences in the content of nitrogen / within the borders of 1,8% (substrate-leaves mass Paulovnia- spring) to 7,75% of substrate 7 (organic fertilizer)/ allow the combination of the substrates in order to adhere the Nitrate directive of the EU. The established differences in the active forms of nitrogen allow exploitation of programs for fertilizers with the participation of raw materials for biogas production. Our examination of substrates and show a content of heavy elements under the critical admissible limits.

**Keywords:** biogas, energy plants(crops), manure (fertilizer), sludges, ecological assessment

## INTRODUCTION

The collective researches which results are included in the monograph dedicated to the ecologic biotechnologies (Zaharinov, 2013) are mainly directed to the restriction of the linearity of technologies in farming by utilizing organic fertilizers as a raw material for biogas (gas fuel) and bioslam (a product for increase of soil fertility). The existing researches show that it is possible to control anaerobic decomposing in biogas installations by combining substrates from organic fertilizers [1]. The possibilities for increasing the amount of the produced biogas are limited. That is why we started from 2011 experiments using energy cultures as raw material for biogas production.

As a base for this new step of our experiments we used results from our researches in Germany where the biggest economic effect is received by biogas production from the energy culture maize which is silaged under a technology known in Bulgaria [1; 10]. Because of the fact that in Bulgaria the recourses of cultivated land is limited it is irrational to use maize silage (maize is used as animal nutrition and in the industry). Because of this reason a variety of

**Резюме:** Направена е сравнителна екологична оценка на различни суровини за производство на биогаз. Оценката е на база качествата на различни субстрати: от енергийни култури (захарно, кръмно и червено цвекло, листна маса от Пауловния- пролетни и есенни листа, царевичен силаж и силаж Пауловния), три вида тор (говежда от безпостелно отглеждане, свинска и несменяема птича торова постеля), както и субстрати от отпадни води на ПС (първична, вторична и смесена утайка). Изследваните суровини бяха анализирани по следните показатели: Dry matter (DM), Organic matter (OM), Organic Carbon (OC), Nitrogen Kjeldahl (N), Nitrogen Ammonium (N -ammonium), Nitrogen nitrate (N- nitrate), Potassium (K), P (Phosphorus), pH (H<sub>2</sub>O) and heavy metals – arsenic (As), Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Copper (Cu), Mercury (Hg), Nickel (Ni), Lead (Pb), Zinc (Zn). Резултатите от изследваните субстрати получени от различни суровини (растителни, органични торове и отпадни води) ни дават основание да направим следните заключения: Изследваните субстрати по физикохимични показатели отговарят на всички технологични изисквания на суровини за производство на биогаз (СВ, С и съотношение С:N). Установените различия в съдържанието на азот е границите на 1,8% (субстрат - листна маса Пауловния –пролет) до 7,75% (при субстрат 7 - органична тор) позволяват комбиниране на субстратите с оглед спазване на Нитратната директива на ЕС. Съществуващите различия в подвижните форми на азота дават възможност за разработване на програми за торете с участие на различни суровини за производство на биогаз. Проучените от нас субстрати показват съдържание на тежки елементи под критично допустимите граници.

**Ключови думи:** biogas, energy plants(crops), manure (fertilizer), sludges, ecological assessment

## УВОД

Изследванията на колектива, резултатите от които са включени в монографията посветена на екологичните биотехнологии (Захаринов, 2013) основно са насочени към ограничаване на линейността на технологиите в животновъдството чрез оползотворяване на органичните торове като суровина за производство на биогаз /газово гориво/ и биошлам /продукт за повишаване на плодородието на почвата/. Досегашните ни проучвания показват, че е възможно да се управлява анаеробното разграждане в биогазовите инсталации чрез комбиниране на субстрати от органични торове [1]. Възможностите за повишаване на количеството на произведения биогаз са ограничени поради което от 2011 г започнахме експерименти с използване на енергийни култури като суровина за производство на газово гориво.

Като основа на този нов етап в нашите опити ние използвахме резултати от проучванията ни в Германия, при които най-голям икономически ефект се получава при производство на биогаз от енергийната култура царевича, която се силажира по известна и в България технология [1; 10]. Поради факта, че в България ресурсът от обработваеми земи е ограничен е нерационално използване на царевичен силаж /царевичата се използва

researches have been conducted, with substrates containing new for our country energy cultures, as well as with plant biomass which remains unused, so called wood silage. In the recent years in the EU countries there has been an increase of interest in sediment use from the clearing stations for waste water as raw material for biogas production [5].

In our country the technology for biogas production from mixed sediments has been optimized in Wastewater treatment plant – Kubratovo (Sofia) where the effect estimated by a level of microbial decontamination and amount of produced biogas is evaluated as unsatisfactory. As insufficiently effective we evaluate also the technology for biogas production also in Wastewater treatment plant - Stara Zagora.

Using the sediments independently (which is the case in both instances that we describe) the received biogas is insufficient because the sediments from the bio-pools are microbial biomass with very strong cellulose membrane. This was a motivation to evaluate the various substrates in order to combine them for an optimization of the technologies for biogas production and reaching a satisfactory ecological effect estimated on reducing the organic material of the substrate.

The aim of the current research are substrates of new for the country energy cultures, organic fertilizers with different composition, as well as sediments from Wastewater treatment plant according to technological parameters determining the biogas production and guaranteeing the requirements of the nitrate directive of the EU, as well as an ecologic evaluation of the movement of biogenic and toxic elements.

#### MATERIAL AND METHOD

The research of team, which results are included in a monograph devoted to environmental biotechnology [13] are mainly aimed at reducing the linearity of technology in livestock production by use of organic manure as a raw material for biogas / gas fuel / digestate and / product soil fertility enhancement/. Our previous studies have shown that it is possible to manage the anaerobic digestion in biogas plants by combining the substrates of organic fertilizer [1]. The possibilities for increasing biogas production are limited. Therefore in 2011 began experimenting with the use of energy crops as a raw material for the production of gas. As a basis for this new phase in our experiments we used the results of our research in Germany, where the greatest economic effect is obtained with biogas from energy crops maize, which was ensiled in a certain Bulgarian technology [1;12]. Due to the fact that in Bulgaria resource of arable land is limited is irrational use of silage corn / maize is used for animal feed and in industry /. For this reason, several studies were conducted with substrates containing new for our country energy crops and plant biomass that remains (e.g. forest silage) [2, 4]. In recent years, increasing the interest in the EU for use of sludge from plants for waste water as raw materials for the production of biogas [5].

The study included: 1. Collecting of samples of organic fertilizers: beef, bird and pig manure, energy crops: corn silage, silage paulownia (spring leaves), sprint leaves Paulownia, autumn leaves Paulownia, sugar beet (tuber), red beet (tuber), fodder beet tuber) – beef and samples from wastewater treatment plant in St. Zagora.

Analysis of the substrate are obtained according to the following parameters and methods: Dry matter (DM) by BSS EN 14346 (Bulgarian State Standart), Organic matter (OM) determined based on estimates of BOD, Organic Carbon (OC) by BSS EN 13137, Nitrogen Kjeldahl (N) by BSS 13342, Nitrogen Ammonium (N -ammonium) BSS

за храна на животните и в промишлеността/. По тази причина бяха проведени редица изследвания със субстрати съдържащи нови за нашата страна енергийни култури, както и от растителна биомаса, която остава неоползотворена т нар. горски силаж. През последните години се засилва интереса в страните от ЕС към използване на утайките от пречиствателни станции за отпадни води като суровини за производство на биогаз [5].

В нашата страна бе оптимизирана технологията за производство на биогаз от смесени утайки в ПСОВ Кубратово, като ефектът преценен по степен на микробна деконтаминация и количество произведен биогаз се преценява като незадоволителен. Като недостатъчно ефективна преценяваме технологията за производството на биогаз и в ПСОВ Стара Загора.

При използване на утайки самостоятелно /както е в двата случая които описваме/ полученият биогаз е недостатъчен, тъй като утайките от биобасейните представляват микробна биомаса с много здрава целулозна мембрана. Това ни мотивира да направим преценка на различните субстрати с оглед тяхното комбиниране за оптимизиране на технологиите за производство на биогаз и постигане на задозволяващ екологичен ефект преценен по редуциране на органичните вещества в субстрата.

Целта на настоящето проучване са субстрати от нови за страната енергийни култури, органични торове с различен състав, както и утайки от ПС по технологични показатели определящи добива на биогаз и гарантиращи изискванията на Нитратната директива на ЕС, както и екологична оценка на движението на биогенни и токсични елементи.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

Изследванията на колектива, резултатите от които са включени в монография посветена на екологичните биотехнологии [13] основно са насочени към ограничаване на линейността на технологиите в животновъдството чрез оползотворяване на органичните торове като суровина за производство на биогаз /газово гориво/ и биошлам /продукт за повишаване на плодородието на почвата/. Досегашните ни проучвания показват, че е възможно да се управлява анаеробното разграждане в биогазовите инсталации чрез комбиниране на субстрати от органични торове [1]. Възможностите за повишаване на количеството на произведения биогаз са ограничени поради което от 2011 г започнахме експерименти с използване на енергийни култури като суровина за производство на газово гориво. Като основа на този нов етап в нашите опити ние използвахме резултати от проучванията ни в Германия, при които най-голям икономически ефект се получава при производство на биогаз от енергийната култура царевича, която се силажира по известна и в България технология [1;12]. Поради факта, че в България ресурсът от обработваеми земи е ограничен е нерационално използване на царевичен силаж /царевичата се използва за храна на животните и в промишлеността/. По тази причина бяха проведени редица изследвания със субстрати съдържащи нови за нашата страна енергийни култури, както и от растителна биомаса, която остава неоползотворена т нар. горски силаж [2, 4]. През последните години се засилва интереса в страните от ЕС към използване на утайките от пречиствателни станции за отпадни води като суровини за производство на биогаз [5].

В нашата страна бе оптимизирана технологията за производство на биогаз от смесени утайки в ПСОВ Кубратово, като ефектът преценен по степен на микробна деконтаминация и количество произведен биогаз се преценява като незадоволителен. Като недостатъчно ефективна преценяваме технологията за производството на биогаз и в ПСОВ Стара Загора.

Анализ на субстрата се получават в съответствие със следните параметри и методи: на сухо вещество (DM) от БДС EN 14346 (български държавен стандарт), органично вещество (ОВ), определен на основата на оценка на БПК, биологична потребност от кислород органичен въглерод

3587, Nitrogen nitrate (N- nitrate) by BSS EN ISO 10304-2, Sulfates (SO<sub>4</sub>) by BSS EN ISO 10304-2, Calcium Oxide (CaO) by EPA 6010C, Magnesium Oxide (MgO) by EPA 6010C, Potassium ( K) by EPA 6010C, P (Phosphorus) by EPA 6010C, pH ( H<sub>2</sub>O) by BSS EN 12176 and heavy metals – arsenic (As), Cadmium (Cd), Chromium (Cr), Copper (Cu), Mercury (Hg), Nickel (Ni), Lead (Pb), Zinc (Zn) by EPA 6010C [3, 6, 7, 8, 9].

## RESULTS AND DISCUSSION

On table 2-a,b is depicted the composition of the main substrates for biogas production. Comparing the fertilizers regarding DM (draw material) one can see that no differences between cattle and swine fertilizers can be observed. From the three compared fertilizer types regarding the parameter organic carbonate the highest values are to be observed on cattle fertilizers and the lowest - on bird fertilizer. In contrast to those parameters (DM, organic C) the percentage of nitrogen in fertilizer received by monogastric animals (swine and birds) is higher.

The nitrogen fraction (ammoniac, nitrite and nitrate nitrogen) follow the tendencies observed for the general nitrogen where the value for all three fractions are the highest in bird fertilizer. The best proportion between carbonate and nitrogen is though observed in cattle fertilizer where as far as this parameter is concerned the fertilizers received by monogastric animals (swine and bird) are two times lower. The values received for this parameter are confirmed also by previous other comparative researches [12]. The recommendations of various foreign authors for optimal proportion between carbonate and nitrogen are too heterogeneous but in all cases all three fertilizer types are included in the admissible limits. As far as pH is concerned the differences between the single fertilizers are unessential. The highest values for alkaline environment are bird fertilizers which correspond to the higher values of nitrogen. The two main biogenic elements (K and P) are with higher values in the fertilizer received from monogastric animals. The high percentage of potassium in bird fertilizer strikes with its almost two times higher values to the one in swine fertilizer.

On the same table are shown also two types of silage: from maize and Paulownia Compared to the proportion of RM and organic carbonate (main parameters characterizing biogas production) one can see that the silage of Paulownia is with higher values (for DM 28.46 against 26.0, and for C 43.29 against 26.49).

A match with the literally data summed up in table 3 has been established.

The leaf of Paulownia is represented in two categories: spring and autumn leaf. In our researches has been established that a four times mowing of the stem with the leaf mass and its use is possible. Autumn leaf is object of examination because after the first frost the leaf mass falls and it is possible to be gathered and silaged with comparatively low expense of work.

Comparing the silage from Paulownia spring leaves to initial raw material (green leaf mass) regarding raw material and carbonate it can be seen that in both parameters the silage is superior. Regarding nitrogen and derivative fractions of nitrogen similar tendencies can be observed. Regarding the parameter correlation nitrogen and carbonate the silage from Paulownia taken at spring is not different from the fresh leaf mass. Naturally the pH values are lower in the silage compared to the initial raw material (4.3 against 5.63).

Regarding the two main biogenic elements (potassium and phosphorus) the differences are unessential.

(OC) от БДС EN 13137 , азот по Келдал (N) от БДС 13342, амониев азот (N-амониев) BSS 3587, нитратен азот (N-нитрат) от БДС EN ISO 10304-2, сулфати (SO<sub>4</sub>) по БДС EN ISO 10304-2, калциев оксид (CaO) от EPA 6010C, магнезиев оксид (MgO) от EPA 6010C, Калий (K) от EPA 6010C, P (фосфор) от EPA 6010C, pH (H<sub>2</sub>O) от БДС EN 12176 и тежки метали - арсен (As), кадмий (Cd), хром (Cr), Мед (Cu), живак (Hg), никел (Ni), олово (Pb), Цинк (Zn) от EPA 6010C [3, 6, 7, 8, 9].

## РЕЗУЛТАТИ

На таблици 2-a,b е представен състава на основните субстрати за производство на биогаз . Сравнявайки торовете по отношение на СВ /сухо вещество/ се вижда, че между говеждата и свинската тор различия не се наблюдават. От сравняваните три вида тор по показателя органичен въглерод най-високи стойности се наблюдават при говеждата тор, а най – ниски при птичата. За разлика от тези показатели/ СВ, орг.С/ процента на азота в тора получена от моногастричните животни /свине и птици/ е по-висок.

Азотните фракции / амониев, нитратен и нитритен азот/ следват тенденциите наблюдавани за общия азот, като стойностите и за трите фракции са най-високи при птичата тор. Най-добро съотношение между въглерод и азот обаче се наблюдава при говеждата тор, като по отношение на този показател торовете получени от моногастрични животни /свинска и птича/ са с два пъти по –ниски стойности. Стойностите получени за този показател се потвърждават и от предишни наши сравнителни проучвания [12]. Препоръките на редица чужди автори за оптимални съотношения между въглерод и азот са твърде разнопосочни, но при всички случаи и трите вида тор се включват в допустимите граници. По отношение на рН различията между отделните торове са несъществени, като с най-високи стойности за алкална среда е птичата тор, което кореспондира с по-високите стойности на азота. Двата основни биогенни елемента /K и P/ са с по-високи стойности при тора получен при моногастричните животни. Прави впечатление високият процент на калий при птичата тор, който е почти два пъти по-висок и от този при свинската тор.

На същата таблица са представени и два вида силаж: от царевица и пауловния. Сравнени по отношение на СВ и органичен въглерод (основни показатели, характеризиращи производството на биогаз) се вижда, че силажа от пауловния е с по-високи стойности (за СВ 28,46 срещу 26,0, а за С 43,29 срещу 26,49).

При нашите изследвания се установи еднопосочност с литературни данни обобщени в таблица 3.

Листата от Пауловния са представени в 2 категории: пролетни и есенни листа. При нашите изследвания се установи че е възможно през всеки вегетационен период четирикратно косене на стеблата заедно с листната маса и нейното използване. Есенните листа са обект на изследване, тъй като след първата слана цялата листна маса опадва и е възможно със сравнително малък разход на труд да се събере и силажира.

При сравнение на силажа от пауловния пролетни листа с изходната суровина /зелена листна маса/ по отношение на сухо вещество и въглерод се вижда, че и по двата показателя силажа има превъзходство. По отношение на азота и производните на азота фракции се наблюдават подобни тенденции. По показателя съотношение азот и въглерод силажа от Пауловния приготвен от листна маса прибрана през пролетта не се различава от свежата листна маса. Закономерно стойностите за рН са по-ниски при силажа сравнен с изходната суровина /4,3 срещу 5,63/.

По отношение на двата основни биогенни елемента /калий

Comparing fresh leaf mass – Paulownia taken in spring and autumn regarding the RM there are almost two times higher values in the autumn leaf to the spring one. Regarding the content of nitrogen the values are almost two times higher in spring leaf mass, in contrast to carbonate percentage where the differences between leaf and autumn mass are unessential. Independently of the higher nitrogen values in spring leaf mass no essential differences in the nitrogen fractions are observed. The proportion between carbonate and nitrogen also in the spring leaf mass is 17.33:1, and in the autumn leaf mass is 31.77:1. The proportion between carbonate and nitrogen in both leaf masses is in the optimal values that characterize the production of bio fuel. No differences between leaf masses (spring, autumn) regarding the parameter pH are observed. In both types of leaf mass the content of potassium is higher to the one of phosphorus. The comparative studies between the leaf mass of autumn leaf and the silage made of them regarding the main technological parameters are object of following studies.

The content of dry material in all three types of beet (sugar, fodder and red) is between 25.12-36.11%, where sugar beet is with the highest values. Regarding the nitrogen content the differences between all three types of beet are unessential (<1%). The nitrogen content is the lowest in sugar beet - 1.32%. The data on content of nitrogen fractions (ammonium, nitrite and nitrate nitrogen) are heterogeneous.

Regarding the other important parameter C:N (for a correct run of the methane fermentation) the three types of beet are in the limits of the optimal values, where sugar beet is in the upper limit (30.34) and red and fodder beet are in the lower limit (18,41:1 и 19,20:1 correspondently). Regarding the pH parameter the differences are unessential. No differences in the values of the two biogenic elements (K and P) in all three types of beet can be observed.

The content of DM in waste water in the different clearing phases varies from 0.02%/l at the exit to 1.16%/l in mixed sediment (water recirculation). Regarding the parameter organic substance (estimated on the base of BOD) the mixed sediment is with the highest values, followed by water-entrance. The pH values are alkaline in water-entrance (7.80) and in the other phases a tendency of pH decrease is observed. The highest Nitrogen and phosphorus content is in mixed sediment (water-recirculation) and the lowest in the exit.

The results on the content of the examined raw materials that we received show that evaluating the components of the mixture one should stress on some main parameters: 1. Raw material – considering that usage of substrate mixture with raw material content of 7-10% is planned. All examined raw materials with small exceptions (those received from clearing stations) are in the category of the appropriate ones; 2. Organic substance – from 77.90 to 91.60% of the raw, which is an index for the presence of organic composition that give energy; 3. C:N Proportion varies from 12.41 to 31.77 which allows to reach an optimal proportion when mixing; 4. The ammonium ions have an inhibating methane fermentation when over 2710 mg/l. Although high values have been established in bird and swine fertilizer they are in mg of kg dry material and the conclusion is that by mixing the substrates no inhibating effect of the ammonium ions can exist; 5. There is an inhibating effect of potassium when there is over 3000mg/l substrate in the fermentor. In none of the 10 substrates that we examined (data is mg per kg draw material) an excess of the critical limit has been observed.

и фосфор/ различията са несъществени. Сравнявайки свежа листна маса – пауловния прибрана през пролетта и есента по отношение на СВ се наблюдават почти два пъти по-високи стойности при есенните листа спрямо пролетните. По отношение съдържание на азот стойностите са почти два пъти по-високи в листната маса прибрана през пролетта, за разлика от процента на въглерода, където разликите между листната маса прибрана през пролетта и есента са несъществени. Независимо от по-високите стойности на азота в листната маса прибрана през пролетта съществени различия в азотните фракции не се наблюдават. Съотношението между въглерод и азот и при листна маса прибрана през пролетта е 17,33:1, а при листна маса прибрана през есента е 31,77:1. Съотношението между въглерод и азот и при двете листни маси са в оптималните стойности характеризиращи производството на биогориво. Не се наблюдават различия между листната маса /пролет, есен/ по отношение на показателя рН. И при двата вида листна маса съдържанието на калий е по-високо, спрямо това на фосфора. Сравнителните проучвания между листна маса есенни листа и силажа произведен от тях по отношение на основните технологични показатели са обект на следващи проучвания.

Съдържанието на сухо вещество в трите вида цвекло (захарно, крмно и червено) е в границите 25,12-36,11%, като най-високо е при захарното цвекло. По отношение съдържание на въглерод различията между трите видове цвекло са несъществени (<1%). Съдържанието на азот е най-ниско при захарното цвекло – 1,32%. Данните за съдържание на азотни фракции /амониев, нитритен и нитратен азот/ са разнородни.

По отношение на другия важен показател C:N (за правилно протичане на метановата ферментация) и трите вида цвекло са в границите на оптималните стойности, като за захарното цвекло е в горната граница (30,43), а за червеното и крмното на долната граница (18,41:1 и 19,20:1 съответно). По отношение на показателя рН различията са несъществени. Не се наблюдават различия в стойностите на двата биогенни елемента (K и P) при трите вида цвекло.

Съдържанието на СВ в отпадните води при различните етапи на пречистване варира от 0,02% /l при изхода до 1,16%/l при смесената утайка ( вода рециркуляция). По отношение на показателя органично вещество (изчислено на база ХПК) смесената утайка е с най-високи стойности, следвана от вода – вход. Стойностите на рН са алкални във вода-вход (7,80), като в останалите етапи се наблюдава тенденция към намаление на рН. Съдържанието на азот и фосфор е най-високо в смесената утайка (вода-рециркуляция) и най-ниско при изхода.

Получените от нас резултати за състава на изследваните суровини показват, че при преценка на компонентите в микса следва да се акцентира върху няколко основни показатели: 1. Сухо вещество – като се има предвид, че се предвижда използване на субстратен микс със съдържание на сухо вещество 7-10% всички изследвани суровини с малки изключения (тези получени от пречиствателните станции) са в категорията на подходящите. 2. Органично вещество – от 77,90 до 91,61% от сухото, което е показател на наличие на органични съединения от които се получава енергия. 3. Съотношение C:N варира от 12,41 до 31,77 което позволява при миксирането да се постигне оптималното съотношение. 4. Амониевите йони имат инхибиращо метановата ферментация действие когато превишат 2710 мг/л. Независимо че в птичия и свинския тор са установени високи стойности те са в мг на кг сухо вещество и заключението е, че при смесване на субстратите не може да има инхибиращ ефект на амониевите йони. 4. Инхибиращо е на калия когато превиши 3000 мг/л субстрат във ферментатора. При изследваните от нас 10 субстрата /данните са мг на кг сухо вещество/ при никой не

On the following table (4) are depicted the data of heavy metal content in the examined raw materials. Comparing the tree types of fertilizer - cattle, bird and swine, it can be seen that except from the zinc in bird and swine fertilizer and the element copper in swine fertilizer the other elements are in the admissible limits. In the admissible limits is the content of the 8 controlled elements also in the plant biomass represented by two types of silages (the maize and the Paulownia one), leaf mass ( Paulownia – spring, autumn) and beet heads except from the higher values of zinc in the leaf mass of Paulownia – spring leaf (315mg/kg RM). The examined waste raw materials from clearing stations are with heavy metal values under the critical admissible limits. The differences between them are inessential.

The research on 13 substrates intended for the mix of raw material are with a content of toxic elements far under the regulated ones under Order №22 and under the values potentially risky for inhibition of methane fermentation.

се наблюдава превишаване на критичната граница.

На следващата таблица (4) са представени данните за съдържание на тежки метали в изследваните суровини. Сравнявайки трите вида тор – говежда, птича и свинска се вижда, че с изключение на цинка при птичия и свински тор и елемента мед при свинска тор останалите елементи са в допустимите граници. В допустимите граници е съдържанието на 8-те контролирани елемента и в растителната биомаса представена от два вида силаж (царевичен и пауловния), листна маса (пауловния- пролет, есен) и цвекло глави с изключение на по- високи стойности на цинка в листната маса на пауловнията пролетни листа (315mg/kg СВ).Изследваните отпадъчни суровини от пречиствателните станции са със стойности за тежките метали под критично допустимите. Различията между тях са несъществени.

Изследванията на 13 субстрата предназначени за суровинния микс са със съдържание на токсични елементи далеч под регламентираните по Наредба №22 и под стойностите потенциално рискови за инхибиране на метановата ферментация.

Table 1 / Таблица 1

## Raw materials for biofuel production / Изходни материали за производство на биогаз

Type substrate / Вид субстрат	
<b>Fertilizers / Торове</b>	
1.	Beef manure / Говежди
2.	Bird manure / Птичи
3.	Pig manure / Свинска
<b>Energy crops / Енергийни култури</b>	
4.	Corn silage / Царевичен силаж
5.	Silage Paulownia( spring leaves) / Силаж Пауловния(пролетни листа)
6.	Spring leaves Paulownia / Листа Пауловния (пролетни листа)
7.	Autumn leaves Paulownia / Листа Пауловния (есенни листа)
8.	Sugar beet ( tuber) / Захарно цвекло ( грудка)
9.	Red beet (tuber) / Червено цвекло (грудка)
10.	Fodder beet (tuber) / Кръмно цвекло (грудка)
<b>Wastewater treatment plant / Отпадни води</b>	
11.	Water –entrance / Вода вход
12.	Water – recirculation / Вода рецикулация
13.	Water – aeration tanks (activated sludge) / Вода биобасейн
14.	Water – exit / Вода -изход

Table 2-a / Таблица 2a

## Technological parameters / Технологични параметри

Parameters/ Параметри	DM,% / СВ	OM,% of DM ОВ,% от СВ	C [%]	N [%]	C : N	pH
1.	10,80±0,98 /	77,90±1,21 /	35.93±0.41 / 35,93±0,41	1.97±0.04 / 1,97±0,04	18,23:1	7.41±0.19 / 7,41±0,19
2.	8,22±1,31 /	81,32±0,91 /	28.55±0.43 / 28,55±0,43	2.3±0.03 / 2,3±0,03	12,41:1	8.22±0.57 / 8,22±0,57
3.	10,77±0,33 /	77,97±1,09 /	29.67±0.46 / 29,67±0,46	2.05±0.03 / 2,05±0,03	14,47:1	7.54±0.31 / 7,54±0,31
4.	26,00±0,42 /	87,73±0,67 /	26.49±0.29 / 26,49±0,29	1.79±0.09 / 1,79±0,09	14,80:1	4.6±0.19 / 4,6±0,19
5.	28,46±0,31 /	88,90±0,97 /	43.29±1.11 / 43,29±1,11	2.45±0.09 / 2,45±0,09	17,67:1	4.3±0.15 / 4,3±0,15
6.	23,40±1,01 /	92,43±0,14 /	37.26±2.11 / 37,26±2,11	2.15±0.03 / 2,15±0,03	17,33:1	5.31±0.28 / 5,31±0,28
7.	41,40±1,23 /	94,99±1,29 /	38.76±0.98 / 38,76±0,98	1.22±0.05 / 1,22±0,05	31,77:1	5.63±1.12 / 5,63±1,12

8.	36,11±1,15 /	91,61±0,29 /	40.17±1.21 / 40,17±1,21	1.32±0.03 / 1,32±0,03	30,43:1	5.52±0.04 / 5,52±0,04
9.	25,12±1,96 /	88,59±0,33 /	41.05±0.98 / 41,05±0,98	2.23±0.21 / 2,23±0,21	18,41:1	5.21±0.013 / 5,21±0,013
10.	25,70±0,98 /	89,71±0,45 /	39.35±1.03 / 39,35±1,03	2.05±0.11 / 2,05±0,11	19,20:1	5.10±0.45 / 5,10±0,45
11.	298	158	-	21.63 / 21,63	-	7.80±0.18 / 7,80±0,18
12.	11676	105	-	1953	-	6.86 / 6,86
13.*	5659	18	-	1132	-	6.90 / 6,90
14.*	161	27	-	2.54 / 2,54	-	7.14 / 7,14

- The data are from mg/l / Данните са в mg/l
- \*\* The organic matter was calculated based BOD/ Органичното вещество е изчислено на база ХПК

Table 2-b / Таблица 2б.

## Content of biogenic macro elements / Съдържание на биогенни макроелементи

Parameters / Параметри	Nitrogen fraction / Азотни фракции [mg/kg]			K [%]	P [%]
	ammonium / амониев	nitrite /нитритен	nitrate / нитратен		
1.	714,6±2,15	10,2±0,99	5,0±0,01	0,91±0,0	0,58±0,03
2.	3865±3,44	62,6±1,01	13,6±0,23	2,53±0,11	1,26±0,08
3.	2761±1,86	5,0±0,06	<1,0	1,25±0,17	1,34±0,04
4.	609±1,47	18,6±0,09	<1,0	3,64±0,12	0,34±0,00
5.	1096±13,24	19,4±0,05	39,3±1,25	1,70±0,07	0,21±0,03
6.	205,5±9,03	< 5	< 5	2,12±0,13	0,20±0,04
7.	148,9±1,13	< 5	< 5	1,89±0,09	0,34±0,01
8.	1070,9±2,11	9,7±0,33	80,0±10,5	0,60±0,02	0,06±0,01
9.	1774,2±1,19	16,7±1,1	14422,8±23,5	1,01±0,01	0,09±0,03
10.	1771,2±3,04	6,0±0,98	13840,4±1,22	1,01±0,03	0,11±0,01
11.	-	-	-	11,52±0,3	65,6±0,13
12.	-	-	-	13,33±0,7	1640±11,12
13.	-	-	-	11,15±0,9	973,6±9,25
14.	-	-	-	10,23±0,5	37,28±1,39

- The content of N and P is based on mg/l / Съдържанието на N и P е на база mg/l

Table 3 / Таблица 3

## Data of the chemical composition of the raw materials from farms / Данни за химичен състав на изходни материали от фермите [13]

Types of raw materials / Видове изходни материали	Dry matter content / Съдържание на сухо вещество [%]	Organic matter / Органично вещество [%]	Biogas yield / Добив на биогаз [m <sup>3</sup> /t of DM]	Methane content / Съдържание на метан [%]
Beef manure / Говежда тор	10	75	340	55
Pig manure / Свинска тор	8	75	400	58
Grass silage / Тревен силаж	40	85.6	656	55
Corn silage / Царевичен силаж	32	95.4	611	53

Table 4 / Таблица 4

## Component of heavy metals / Съдържание на тежки метали

Elements / елементи [mg/kg]	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1.	< 5	< 0,5	< 0,5	1,3±0,01	34±0,05	< 1	9,8±0,04	< 5	150±0,21
2.	< 5	< 0,5	0,8	0,7±0,00	84±0,22	< 1	7,3±0,11	< 5	420±0,33
3.	< 5	< 0,5	< 0,5	2,6±0,01	139±0,14	< 1	8,7±0,07	< 5	343±0,21
4.	< 5	< 0,5	< 0,5	10,7±0,03	7,5±0,02	< 5	6,4±0,15	< 5	41,8±1,13
5.	< 5	< 0,5	0,9	24,0±1,0	24,0±0,92	< 1	15,9±1,34	< 5	85,6±1,28
6.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	6,5±0,45	13,3±1,23	< 1	7,2±1,02	< 5	315,5±2,45
7.	10,3±0,28	< 0,5	< 0,5	14,4±1,28	41,9±1,13	< 1	13,5±0,09	< 5	48,1±2,13
8.	< 5	< 0,5	< 0,5	13,6±0,01	6,3±0,04	< 1	7,6±0,11	< 5	12,7±1,11

9.	< 5	< 0,5	< 0,5	6,2±0,91	12,3±0,76	< 1	4,6±0,09	< 5	67,9±2,13
10.	< 5	< 0,5	< 0,5	8,2±1,03	7,9±0,21	< 1	3,6±0,03	< 5	13,8±0,15
11.	<0,3	0,06	<0,5	4,67±0,04	0,009	<0,1	3,41±0,06	<0,116	0,021
12.	<0,5	0,022	<0,5	0,948	0,034	<0,1	1,05±0,05	<0,116	0,034
13.	<0,3	0,016	<0,5	1,138	0,005	<0,1	0,697	<0,116	0,114
14.	<0,3	0,024	<0,5	0,944	0,007	<0,1	1,306	<0,116	0,041

## CONCLUSIONS

The results from the examined substrates received from various raw materials (plant, organic fertilizers and waste water) give us ground to make the following conclusions:

- The examined substrates contain in optimal values all technological parameters that characterize the production of bio fuel (RM, C and proportion C:N). With a view to a maximum biogas production and maximum mineralization of the organic substances in the substrates it is recommendable to use combined substrates which would lead to an optimal proportion of macro- and microelements (valuable agro ecological parameters that combine mineral salts that are immediately used by plants) with indecomposable organic substances that improve the soil structure. Reason for this conclusion gives us also the bioslam data received from these substrates.
- The content of nitrogen in the examined substrates is in the limits of 1.8% (substrate / leaf mass Paulownia–spring) to 7.75% by substrate 7 (organic fertilizer). The free nitrogen forms (nitrogen – ammonium) is by substrate 8 (unchangeable bird litter). The nitrate form of nitrogen is with the highest values in substrates made of root crops (beet – sugar, fodder and red). The substrates received from waste water of wastewater treatment plant concerning the content of nitrogen take middle place which confirms the collective view for the use of mixed substrates for biogas production.

## Aknowlegement

The rechearch was financed by the Fund for Scientific Research in Bulgaria in the frame on the Scientific project FFNIPO\_12\_01283: "Ecology of agro-ecological systems and increase energy efficiency by applying a revised bio organic waste for fertilization, introduction of energy plants and complex utilization of biomass as an energy carrier" (Contract SFSR-EO1/3 from 27.11.2012).

## REFERENCES

- [1]. Baykov B., Popova T., Zaharinov B., Kirov V., Simeonov I. (2005) - *Assement of the compost from the methane fermentation of litter from broiler production with a view to its utilization in organic plant*, ISAH, Warsaw, Poland, vol.2, p.69-72
- [2]. Dimitrova D., Cherijska Iv., Marinova-Garvanska Sv., Kolev N. (2009) - *Potencial for biogas production in Bulgaria*, Biogas for Eastern Europe;
- [3]. EU Directive 2001/18 for organic farming, Fechagentur Nachwashsewinung und nutzung, 2008, ISBN 3 00 014333-5;
- [4]. Lehtomaki A. at al. (2007) - *Biogas production from Energy crops and crop Residues*, ISBN 951-39-2369-X;
- [5]. Marinova S. (2008) - *Sludge from wastewater treatment and rules for their use*, Publishing house "Publish SaiSet-Eko", ISBN 978-954-749-076-5;
- [6]. Marinova Sv. (2007) - *Agrochemical characterization of*

## ИЗВОДИ

Резултатите от изследваните субстрати получени от различни суровини (растителни, органични торове и отпадни води) ни дават основание да направим следните заключения:

- Изследваните субстрати съдържат в оптимални стойности всички технологични показатели характеризиращи производството на биогориво (СВ, С и съотношение С:N). С оглед макс. добив на биогаз и макс. минерализиране на органичните вещества в субстратите е пропорьчително използване на комбинирани субстрати, което би довело до оптимално съотношение на макро- и микроелементи (ценни агроекологични показатели съчетаващи минерални соли, които веднага да бъдат оползотворявани от растенията) с неразградими органични вещества подобряващи структурата на почвата. Основание за това заключение ни дават и данните за биошлама получен от тези субстрати.
- Съдържанието на азот в изледваните субстрати е границите на 1,8%- (субсрат -листна маса Пауловния –пролет) до 7,75% при субсрат 7 (органична тор). Свободните форма на азота (азот –амониев) е при субсрат 8 (несменяема птича постеля). Нитратната форма на азота е с най-високи стойности при субсратите приготвени от кореноплоди (цвекло – захарно, кръмно и червено). Субстратите получени от отпадните води на ПС по отношение съдържание на азот заемат междинно положение, което потвърждава виждането на колектива за използване на смесени субстрати при производството на биогаз. Проучените от нас субстрати показват съдържание на тежки елементи под критично допустимите граници.

## Благодарност

Настоящата разработка е финансирана от ФНИ в резултат на изпълнение на Научно изследователски проект FFNIPO\_12\_01283: „Екологизация на агроекологични системи и повишаване на енергийната им ефективност чрез прилагане на преработени биоорганични отпадъци за торене, интродуциране на енергийни култури и комплексно използване на иомасата като енергоносител" (Договор SFSR-EO1/3 от 27.11.2012).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1].Байков Б., Попова Т., Захаринов., Киров В., Симонов И.,(2005) - *Assement of the compost from the methane fermentation of litter from broiler production with a view to its utilization in organic plant* , ISAH, Warsaw, Poland, vol.2, p.69-72
- [2]. Димитрова Д., Черийска Ив., Маринова Гарванска Св., Колев Н., (2009) - *Potencial for biogas production in Bulgaria*, Biogas for Eastern Europe;
- [3]. EU Directive 2001/18 for organic farming, Fechagentur Nachwashsewinung und nutzung, 2008, ISBN 3 00 014333-5;
- [4]. Lehtomaki A. at al. (2007) - *Biogas production from Energy crops and crop Residues*, ISBN 951-39-2369-X;
- [5]. Маринова Св., (2008) – *Утайки от пречиствателни станции за отпадъчни води и правила за тяхното оползотворяване*, Изд." Пъблиш СайтСет –Еко, ISBN 978-954-749-076-5;
- [6]. Маринова Св.,(2007) - *Agrochemical characterization*

*sludge from wastewater treatment plant*, Journal Soil Science and Agricultural Chemistry, pag . 122-127;

[7]. Nitrates Directive 91/ 676 EU;

[8]. Regulation 22 of organic plant, 2001;

[9]. Regulation 3/1979 on the admissible content of harmful substances in the soil;

[10]. Shindarska Z., Kirov V., Kalajkova J., Baykov, B. (2012) - *Beets - alternative energy crop for biogas production*, Report presented at the International conference, Vratza, 220-226;

[11]. Shindarska Z., Kirov V., Popova T., Baykov B. (2013) - *New materials for biogas production in livestock farms in Bulgaria*, ISAH, Chine;

[12]. Shindarska Z., Liutskanova O., Baykov B. (2012) - *Evaluation of new raw materials for the production of biogas*, Journal of Balkan Ecology, ISSN 1311-0527, pag. 197-201;

[13]. Zaharinov B. (2012) - *Biomass, Biogas, Compost in energy of athropogenic ecosystems*, NBU, Sofia, ISBN 9789545357428, pp. 539-560

*of sludge from wastewater treatment plant*, Journal Soil Science and Agricultural Chemistry, pag 122-127

[7]. Нитратна директива 91/ 676 EU;

[8]. Наредба 22 of arganic plant, 2001;

[9]. Директива 3/1979 относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата;

[10]. Шиндарска З., Киров В., Калайкова Я., Байков Б., (2012) – *Цвеклото- алтернативна енергийна култура за производство на биогаз* , Доклад изнесен на международна конференция, Враца, 220-226;

[11]. Shindarska Z., Kirov V., Popova T., Baykov B. (2013) - *New materials for biogas production in livestock farms in Bulgaria*, ISAH, Chine;

[12]. Shindarska Z., Liutskanova O., Baykov B. (2012) - *Evaluation of new raw materials for the production of biogas*, Journal of Balkan Ecology, ISSN 1311-0527, pag. 197-201;

[13]. Захаринов Б., (2012), *Биомаса, Биогаз, Биошлам в енергетиката на атропогенните екосистеми*, НБУ, София, ISBN 9789545357428, pp. 539-560.