

УДК 537.528 : 577.23

**С. В. ПЕТРИЧЕНКО, П. Л. ЦОЛІН, А. В. СІНЧУК****ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ЕЛЕКТРОРОЗРЯДНОЇ ОБРОБКИ БІОСИРОВИНИ НА ОСНОВНІ ПОКАЗНИКИ МЕТАНОГЕНЕЗУ**

Показано, що динаміка метаногенезу суттєво змінюється після попередньої електророзрядної обробки біосировини, в залежності від набору характеристик, що притаманні тому чи іншому режиму імпульсного коронного розряду в біосировині. Обґрунтовано варіанти досягнення позитивного по результатам газоутворення балансу між негативним ефектом від пригнічення мікрофлори і позитивним ефектом від збільшення біодоступності поживних речовин., зокрема в системах з повним або частковим спустошенням ферментаторів та в системах з послідовною подачею субстратів.

**Ключові слова:** електророзрядна обробка; імпульсний коронний розряд; метаногенез; біогаз.

Показано, что динамика метаногенеза существенно меняется после предварительной электроразрядной обработки биосырья, в зависимости от набора характеристик, присущих тому или иному режиму импульсного коронного разряда в биосырье. Обоснованно варианты достижения положительного по результатам газообразования баланса между негативным эффектом от угнетения микрофлоры и положительным эффектом от увеличения биодоступности питательных веществ, в частности в системах с полным, или частичным опустошением ферментаторов в системах с последовательной подачей субстратов.

**Ключевые слова:** электроразрядная обработка; импульсный коронный разряд; метаногенез; биогаз.

It is shown that the dynamic of methanogenesis significantly changes after preliminary electric discharge treatment of biomass depending on the set of characteristics inherent to either pulse corona discharge mode in the biomaterial. It is shown that the change in the total energy during treatment of the biomass does not entail a unidirectional effect (an increase or decrease in gas formation). The options for the achievement of balance between the negative effect of the inhibition of microflora and the positive effect of increase in bioavailability of nutrients, in particular in systems with complete or partial depletion of fermentors and in systems with successive supply of substrates, are justified.

**Keywords:** electric discharge treatment; pulse corona discharge; methanogenesis; biogas.

**Вступ.** Поширення біогазових технологій потребує збільшення степеня розкладання органіки в реакторах біогазових установок понад 40-60 % та/або скорочення циклу повного розкладання біомаси, а також підвищення частки метану в біогазі до рівня вмісту в природному газі.

Для «мокрого методу» [1] синтезу біогазу означених ефектів досягають шляхом попередньої обробки біосировини (БС) з метою її подрібнення і гомогенізації, вилучення поживних речовин і стимуляції мікроорганізмів. Це можливо реалізувати за рахунок значної гідродинамічної дії та струмів розтікання, які охоплюють певний об'єм БС і створюють в ній помірний розподілений градієнт електромагнітного поля [2-11].

Відомо, що такий комплекс властивостей проявляється під час високовольтного імпульсного коронного розряду (ІКР), який можна реалізувати у широкому діапазоні електропровідності гетерогенного біологічного середовища з високим вмістом твердофазних дисперсних включень у рідині, тобто ІКР є цілком прийнятним для обробки біомаси в промислових масштабах з метою її підготовки до метаногенезу.

Раніше техніко-економічними розрахунками було підтверджено доцільність застосування високовольтної електророзрядної обробки біомаси, а саме визначено, що прибуток від приросту утвореного біогазу може значно перевищувати витрати на обробку біомаси. Показано, що в підготовленій відповідно до умов виробництва біогазу біомасі можуть бути реалізовані стабільні режими ІКР з відносним енерговиділенням впродовж тривалості півперіоду даного короткозамкнутого контуру ( $\tau^*$ ), що сягає значень  $\eta = 0,2 \div 0,95$  від

запасеної у конденсаторній батареї енергії і, разом з іншими показниками ІКР визначає інтенсивність гідродинамічної дії на середовище. Запропоновано розглядати електророзрядну інтенсифікацію бродіння і як наслідок електрокінетичних процесів в біомасі та стохастичного резонансу – збігу власних частот імпульсів біологічного об'єкта з діапазоном частот імпульсів, індукованих від зовнішнього джерела. Тоді показник  $\eta$ , інтеграл дії електричного струму одиничного розряду ( $I_d$ ), енергія в імпульсі і максимальна електрична потужність розряду можуть бути ключовими з точки зору ефективного впливу на біомасу, а експериментальні дослідження їх впливу на вихід біогазу, кислотно-лужний баланс біомаси і вміст метану в біогазі впродовж циклу мезофільного бродіння – актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого є метою даної роботи.

**Експериментальні методики і обладнання**

Наразі, для досягнення мети, потрібно вирішити такі підготовчі задачі: обґрунтувати вибір біосировини, розробити методику її підготовки до анаеробного бродіння, створити лабораторний біореактор, що найбільш повно відтворює умови в промислових біогазових установках, забезпечити відповідні можливості щодо періодичного відбору проб біогазу і БС, технічні і методичні засоби їх аналізу.

*Вибір і підготовка біосировини.* Вочевидь, актуальною в умовах сьогодення для України є переробка власних відходів фермерських господарств (за виключенням муніципального господарства де наразі більш актуальним є капітальний ремонт існуючих мереж). В

цьому сегменті за даними Біоенергетичної асоціації України (2012 рік) економічно обґрунтований потенціал складають:

– відходи тваринництва – від 0,29 до 0,60 млрд. м<sup>3</sup> СН<sub>4</sub> на рік (пропозиція щодо сировини: 7,4 млн. голів свиней; 4,4 млн. голів крупної рогатої худоби; 200 млн. голів птиць);

– силос кукурудзи – 0,90 млрд. м<sup>3</sup> СН<sub>4</sub> на рік (пропозиції щодо сировини – 0,84 млн. га, 15 т/га).

Однак, за даними тієї ж асоціації для існуючих масштабних біогазових установок (всі на основі мезофільного процесу) співвідношення таких, що працюють на відходах тваринництва і рослинній сировині становить 56/1, причому всі відходи тваринництва – свинячий гній і гній крупної рогатої худоби.

Тому оптимальним базовим компонентом вихідної сировини для експерименту є гній, а в разі локалізації біогазових технологій на малі і середні фермерські господарства – саме свинячий гній.

Багаторічний досвід впровадження біогазових установок у Німеччині дозволив достатньо повно розробити методики розрахунку компонентного складу субстратів з різних видів доступної сировини в різні сезонні періоди тощо, та систематизувати інформацію у [1]. На підставі цих даних нами проведено необхідні розрахунки для конкретно обраної сировини – свинячого гною.

Загальновідомо, що для «мокрого методу» вміст органічної сухої речовини (ОСР) у Завантаженні (робочій об'єм ферментатора)  $\delta_{C3}$  повинен знаходитись в діапазоні від 5 до 15 масових процентів (поза діапазоном – неефективне використання об'ємів і площ, або ж перекормлювання і труднощі перемішування). Інший вміст – вода і неорганічні речовини у вихідній сировині (гної).

Щоб забезпечити відповідну пропорцію вагових показників ОСР/вода при визначеному робочому об'ємі ферментатора  $V_3$  можна скористатися системою рівнянь

$$\begin{cases} \frac{m_{\Gamma} \cdot \delta_{CP} + m_{\Gamma} \cdot (1 - \delta_{CP})}{\rho_{\Gamma}} + \frac{m_B}{\rho_B} = V_3; \\ \frac{m_{\Gamma} \cdot \delta_{CP} \cdot \delta_{OCP}}{m_B} = \delta_{C3}, \end{cases} \quad (1)$$

де  $m_{\Gamma}$ ,  $\rho_{\Gamma}$  – вага і щільність гною, відповідно, кг і кг/м<sup>3</sup>;  $m_B$ ,  $\rho_B$  – вага і щільність води, відповідно, кг і кг/м<sup>3</sup>;  $\delta_{CP}$  – вміст сухої речовини у гної, мас. %;  $\delta_{OCP}$  – вміст органічної сухої речовини у сухій речовині, мас. %.

Тоді необхідну вагу води і гною можна визначити на підставі виразу (2) з урахуванням даних табл. 1

$$\begin{cases} m_B = V_3 \left/ \left( \frac{\delta_{C3} / \delta_{OCP} + \left( \frac{\delta_{C3}}{\delta_{CP}} \cdot \delta_{OCP} \right) \cdot (1 - \delta_{CP})}{\rho_{\Gamma}} + \frac{1}{\rho_B} \right) \right.; \\ m_{\Gamma} = \frac{\delta_{C3} \cdot m_B}{\delta_{CP} \cdot \delta_{OCP}}. \end{cases} \quad (2)$$

де, як і в (1), підстановка  $\delta_{CP}$ ,  $\delta_{OCP}$  і  $\delta_{C3}$  здійснюється у масових відносних одиницях, наприклад  $\delta_{CP}$  [мас. в.о.] =  $\delta_{CP}$  [мас. %]/100.

Таблиця 1 – Коливання у складі свинячого гною і виході біогазу за умов мезофільного процесу бродіння протягом 30 днів [1]

$\delta_{CP}$ , мас. %	2,5 – 13
$\delta_{OCP}$ , мас. %	52 – 84
ОСР / одну свиню/ одну добу, кг	2,5 – 4,0
Рівень рН	6,5 – 7,6
Сирі волокна, мас.% від сухої речовини (СР) без врахування підстилки	17
Сирий жир, мас.% від СР	9
Сирий протеїн, мас.% від СР	24
Екстракти, що не містять азоту (вуглеводні), мас.% від СР	32
Загальний вміст азоту, г/л	3,9 – 8,0
Питомий вихід газу з ОСР, л/кг	220 – 637
Газопродуктивність, м <sup>3</sup> / одну свиню/ одну добу	0,60 – 1,25

Більш точні дані щодо вмісту сухої речовини у гної можуть бути отримані і експериментальним шляхом. Для цього потрібно зважити певну кількість гною (близько 50 г), помістити в контейнер, витримати контейнер з гноєм протягом 24 год при температурі від 105 до 110 °С і зважити повторно. Відношення результатів повторного зважування до початкової ваги гною (x100, якщо у відсотках) становитиме величину  $\delta_{CP}$  для даної сировини.

За результатами наших експериментів щодо визначення  $\delta_{CP}$  для різного гною (з кишково-шлункового тракту і підстилки), відібраного на фермерському господарстві, ця величина знаходилась в діапазоні від 10 до 13 %. Перед початком кожної серії експериментів величину  $\delta_{CP}$  визначали окремо експериментальним шляхом для даної партії гною, разом з  $\delta_{CP}$  визначали і щільність гною  $\rho_{\Gamma}$  та на підставі (2) розраховували його необхідну вагу для додавання у воду так, щоб об'єм Завантаження становив 1,5 дм<sup>3</sup>. Після цього Завантаження ретельно розмішували з однаковою інтенсивністю і кількістю оборотів для кожного ферментатора.

*Лабораторний біореактор.* У промислових біогазових установках частіше використовують мезофільний режим анаеробного бродіння, середній цикл якого складає від 10 до 20 діб. Тому потрібно розробити компакту модель біогазової установки із замкнутим циклом, таким чином, щоб можна було виготовити декілька однакових лабораторних біореакторів для їх паралельного (у часі) запуску після електророзрядної обробки в однакових температурних умовах. Однакові температурні умови було реалізовано шляхом встановлення лабораторних біореакторів (рис. 1) в термошафу, оснащену трубчастим електронагрівачем (ТЕН), та термостатом для стабілізації температури на рівні 35±1 °С (рис. 2, а), що відповідає мезофільному режиму метаногенезу.

До базового складу біогазових установок (разом с системою стабілізації температури) входять ферментатор, мішалка і газонакопичувач, а також відповідні трубопроводи (баластові ємності і інша периферія не розглядалися).

За будовою ферментатори поділяють на такі, що мають горизонтальну, або вертикальну конструкцію.

Обидва типи можуть бути наземного, або підземного розташування і мають свої переваги і недоліки. Більш вигідне співвідношення площі поверхні до об'єму завантаженої БС, менші теплові втрати і обмеженість щодо об'єму завантаження (до 6000 м<sup>3</sup>) властиві вертикальному типу, який і було обрано за базовий для моделі ферментатора біореактора (рис. 1, а).

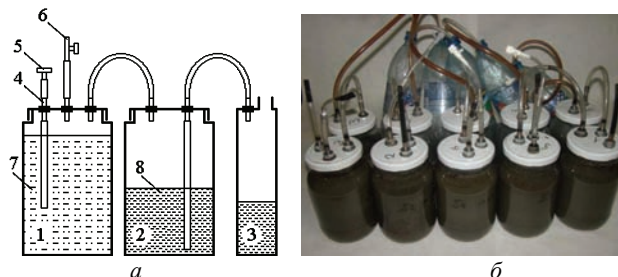


Рисунок 1 – Модель біогазової установки (а) і зовнішній вигляд (б) лабораторних біореакторів:

1 – ферментатор; 2 – газонакопичувач; 3 – ємність для вимірювання об'єму води; 4 – штуцери; 5 – трубка з пробкою для відбору проб Завантаження; 6 – запірний вентиль для відбору проб біогазу; 7 – Завантаження; 8 – вода

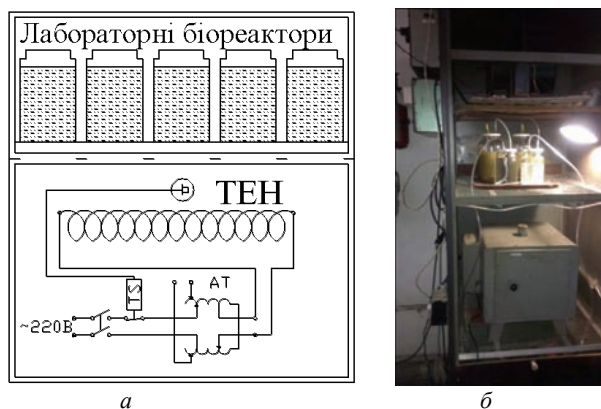


Рисунок 2 – Принципова схема (а) і зовнішній вигляд (б) термошафи з лабораторними біореакторами

Відомо, що за умови виробітку тепла з біогазу об'єм накопичувача біогазу повинен вміщувати всю кількість газу, вироблену за добу, при виробництві електроенергії – від 20 до 50 % відсотків цього показника [1]. Виходячи з цих умов та оціночного добового газоутворення (табл. 1) вирішено вибрати однакові об'єми лабораторного газонакопичувача і ферментатора, а саме об'єми резервуарів – 1,7 дм<sup>3</sup>, при цьому об'єм Завантаження повинен становити 1,5 дм<sup>3</sup>. В якості ферментатора і газонакопичувача застосувати скляні банки з герметичними металевими кришками багатозастосування (рис. 1, а). Для відведення газу кришку ферментатора було оснащено штуцерним комплектом. Ще два аналогічних комплекти було встановлено в кришці ферментатора для відбору проб біогазу і Завантаження. Штуцер для відбору проб Завантаження з внутрішньої сторони кришки з'єднано з трубою, яка доходить до середини по висоті банки, з зовнішньої сторони – з трубою, оснащеною на вільному кінці резиновою пробкою. Штуцер для відбору проб біогазу з'єднано ззовні кришки з трубою, осна-

щеною на кінці запірним вентилем.

Газонакопичувачі (або газгольдери) розрізняють за будовою, розміром і робочим тиском. Для вирішення експериментальних задач роботи доцільним є застосування газонакопичувача низького тиску (до 50 мбар, або до 500 мм водяного стовпа), який відображає принцип дії газгольдера з резервуарами, що занурюються (мокрый газгольдер). Останнім часом, внаслідок високої вартості, такі газгольдери застосовують в біогазових установках не часто, але накопичення газу в умовах відносно однакового тиску є необхідною вимогою експерименту, а можливість замерзання і теплових втрат виключено шляхом проведення ферментації і газонакопичення в шафі-термостаті з контрольованою температурою атмосфери.

Для лабораторних умов більш зручним і простим є відображення описаного принципу дії, схематично представлене на рис. 1, а, яке полягає у наступному. Біогаз з ферментатора через трубку надходить до герметичного резервуару, заповненого водою, і витісняє воду через іншу трубку вертикально занурену у воду до певної відстані від днища резервуара газонакопичувача. Далі, витіснена вода поступає в ємність для вимірювання її об'єму. На практиці для реалізації схеми застосовують таку ж банку як для ферментатора з двома штуцерами у кришці, причому один з них ззовні кришки з'єднано трубою з штуцером для відведення біогазу з ферментатора. Інший штуцер з внутрішньої сторони кришки з'єднано з вертикально зануреною трубою, ззовні з – трубою для відведення води у мірну (наприклад) ємність (негерметичну).

Процедура застосування лабораторного біореактора після електророзрядної обробки Завантаження у ферментаторі (позиції відповідно до рис. 1, а). Резервуар газонакопичувача (банку) заповнюють водою таким чином, щоб її верхній рівень не доходив до вільного кінця штуцера через який надходить біогаз при закрученій кришці. Закручують кришку газонакопичувача і продувають систему на предмет контролю герметичності. Закручують кришку ферментатора, перекривають запірний вентиль 6 і встановлюють пробку 5, продувають систему на предмет герметичності. З'єднують відповідні штуцери ферментатора і газонакопичувача трубою (всі інші елементи вже змонтовано заздалегідь). Встановлюють комплект разом з іншими в термошафу. Один раз на добу в той же самий час вимірюють об'єм води, що відповідає об'єму біогазу в ємності 3 і опорожняють цю ємність. Двічі на добу без розгерметизації лабораторного біореактора здійснюють перемішування Завантаження. Після перемішування виймають пробку 5, відбирають пробу біосировини (Завантаження). По мірі заповнення газонакопичувача біогазом здійснюють його перезарядку з одночасним відбором біогазу для аналізу.

Кислотно-лужний баланс визначали шляхом потенціометричного вимірювання активності іонів водню (рН) за допомогою іонометра лабораторного И-160М (діапазон рН від -20,000 до 20,000 з основною похибкою  $\pm 0,020$  для одновалентних іонів) та із застосуванням індикаторного паперу. Для визначення відсоткового вмісту метану в біогазі застосовувався тер-



мокондуктометричний датчик ТП-2,0

Після проведення попередньої обробки БС ІКР за режимами, основні характеристики яких наведено в табл. 2, одночасно для всіх зразків реєстрували вихід біогазу, вміст в ньому метану та зміни кислотно-лужного балансу біосировини.

Таблиця 2 – Початкові умови реалізації і основні характеристики ІКР в БС

	№ режиму (зразка)				
	0	1	2	3	4
$U_0$ , кВ	15	15	11	20	
$C$ , мкФ	1	0,25	1	0,1	
$W_0$ , Дж	112,5	28,13	60,5	20,0	
$n$ , імпл.	11	44	20	62	
$n \cdot W_0$ , кДж	1,238	1,238	1,210	1,240	
$\tau_p$ , мкс	35	15	35	10	
$\eta(W_{\tau_p}/W_0)$	0,33	0,72	0,19	0,81	
$W_{\tau_p}/W_0$	0,70	0,99	0,43	0,81	
$W_{\tau_p}$ , Дж	78,75	27,85	26,02	16,20	
$n \cdot W_{\tau_p}$ , кДж	0,866	1,225	0,520	1,004	
$I_d$ , А <sup>2</sup> ·с	3,946	1,295	1,240	1,958	
$N_{\max}$ , МВ·А	13,9	21,1	8,9	25,9	

де  $U_0$ ,  $C$  – зарядна напруга і ємність конденсаторного накопичувача енергії;  $W_0$  – запасена енергія одного імпульсу;  $n$  – число імпульсів попередньої обробки БС;  $\tau_p$  – тривалість активної фази розряду (до моменту часу, коли розрядний струм не перевищує 5 % від амплітудного значення);  $W_{\tau_p}$  – енергія, що виділилася в розрядному проміжку впродовж  $\tau_p$ ;  $N_{\max}$  – максимальне значення миттєвої потужності електричного розряду;  $I_d$  – інтеграл дії електричного струму.

Слід зауважити, що обробку за кожним режимом (кожного зразка) проводили з майже однаковою сумарною запасеною енергією обробки ( $n \cdot W_0$ ).

Нормування об'єму біогазу, що утворився впродовж певного часу (впродовж доби, або накопичувана сума від першої до поточної доби), здійснювали до середнього за цикл бродіння (20 діб) добового значення об'єму газотворення з контрольного зразка Завантаження (без попередньої обробки) для даного виду сировини. Так, нормоване добове газотворення визначалося величиною

$$\Delta_i^r = \frac{\Delta V_i}{\sum_{n=1}^Z \Delta V_n / Z}, \quad (3)$$

де  $i$  – номер доби;  $r$  – номер режиму обробки відповідно до табл. 2;  $Z$  – загальна кількість діб циклу бродіння;  $\Delta V_i$ ,  $\Delta V_n$  – об'єм газу, що утворився впродовж  $i$ -тої або  $n$ -ї доби відповідно, а нормована накопичувана сума газотворення від першої до поточної доби визначалася величиною

$$\Sigma \Delta_i = \frac{\sum_{n=1}^i \Delta V_n}{\sum_{n=1}^Z \Delta V_n / Z}. \quad (4)$$

**Результати експерименту і їх обговорення**

Для ясності викладення подальшого матеріалу, номер зразка відповідатиме номеру режиму обробки, відповідно до табл. 2.

Набір експериментальних результатів розглядався окремо для кожного зразка. В останню, 20-ту добу бродіння, для контролю життєздатності мікрофлори, температуру підвищували до умов термофільного режиму бродіння.

Показано, що досягнення максимуму добового газотворення для зразків 1 і 2 (12-13 доба), супроводжується стрибкоподібним підвищенням кислотності біомаси. Вочевидь, збільшення ступеня біодоступності органічної поживної речовини, призводить до змінення балансу С:N біомаси в бік зменшення величини цього співвідношення нижче значення 10, а при С:N<8, як це відомо, спостерігається сповільнення розвитку бактерій і зменшення виходу біогазу, що можна прослідкувати на відповідних залежностях  $\Delta_i^r$  (рис. 3, 4). Пояснити це можна тим, що близько 50-60 % від загальної кількості вмісту азоту в зброджуваному субстраті зберігається у вигляді амонію, і, зростання рН, що наближається до показника 8,5 призводить до активізації амонієвого буферного ефекту за схемою:  $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ .

Так, відомо, що при рН=7,0, співвідношення амоній:аміак дорівнює 99:1, а вже при рН=9,0 воно становить 70:30. За принципом від'ємного зворотного зв'язку це призводить до підвищення кислотності, а також до інтоксикації мікрофлори, що й підтверджується різким падінням добового виходу біогазу для зразків 1 і 2, де рівень ступінчастого збільшення рН максимальний (в межах максимуму залежностей  $\Delta_i^1$  і  $\Delta_i^2$ ).

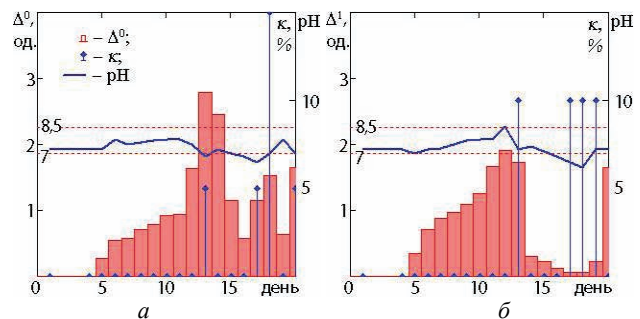


Рисунок 3 – Типові залежності нормованого добового виходу біогазу, рівня рН біомаси і відсоткового змінення вмісту метану в складі біогазу ( $k$ ) для контрольного зразка 0 (а) і обробленого 1 (б)

Інша ситуація спостерігається для контрольного зразка, де максимум  $\Delta_0$  більший приблизно на 50 % і супроводжується зменшенням рівня рН біомаси. Однак, цього зменшення недостатньо для активізації карбонатного буферного ефекту за схемою:  $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$ , оскільки рівень рН досягає близьких до оптимального значень для комплексу процесів метаногенезу. Зменшення рівня рН біомаси можна пояснити порушенням оптимального співвідношення між кількістю оцтової і пропіонової (пропанової) кислоти – 3:1 в бік зниження внаслідок інтенсивного розщеплення оцтової кислоти, що зазвичай призводить до підвищення кислотного еквіваленту [1], або ж дефіцитом азоту внаслідок високої швидкості його споживання метаногенними бактеріями, що також

призводить до лімітації процесу газоутворення.

Для зразків 3 і 4 також, як і для зразка 1, спостерігається різке підвищення рівня рН під час максимального добового газоутворення, але до менших значень і, вочевидь, амонієвий буферний ефект виражений слабкіше та не призводить до критичної інтоксикації мікрофлори. Наслідком є відсутність майже повного припинення газоутворення, як це має місце для зразків 1 і 2.

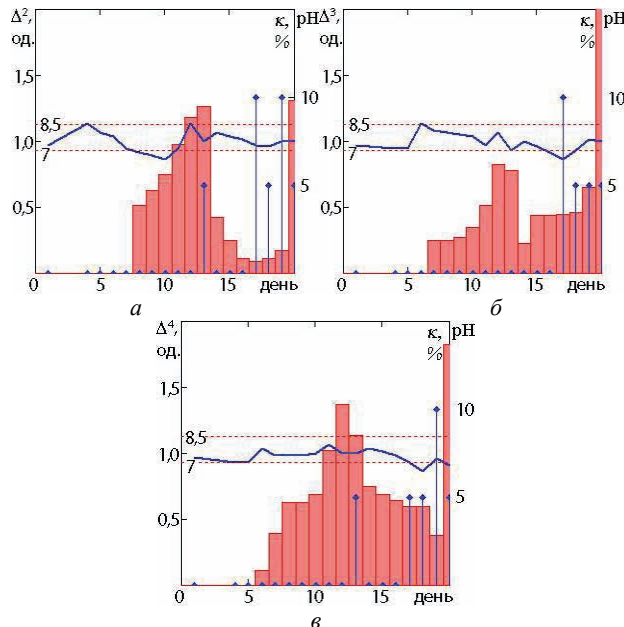


Рисунок 4 – Типові залежності нормованого добового виходу біогазу, рівня рН біомаси і відсоткового збільшення вмісту метану в складі біогазу для зразків 2 (а), 3 (б), 4 (в)

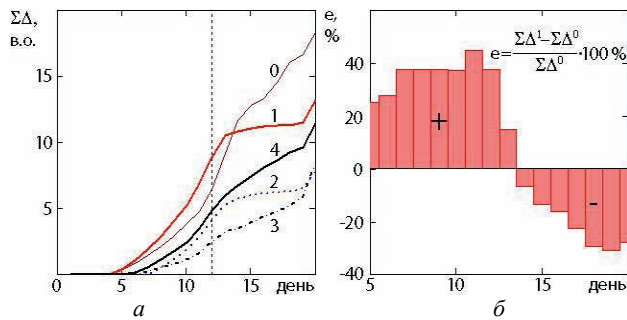


Рисунок 5 – Нормована накопичувана сума газоутворення (а) і відносний до контрольного приріст нормованої накопичуваної суми газоутворення (е) з біомаси зразка 1 (б)

Надалі, починаючи з 14-15 доби для всіх зразків активізується фаза ацетогенезу, що супроводжується помірним (впродовж 4-5 діб) зниженням рівня рН до значень 6,2-7,0. Оскільки фаза ацидогенезу (окислення) продовжується з більш стійкими поживними компонентами біомаси, сумарний кислотний еквівалент збільшується, але повільніше ніж за умов активізації буферних ефектів. Протягом цього періоду збільшується кількість поживних речовин для метаногенних бактерій після чого відбувається певне підвищення добового газоутворення більш суттєве для зразків, де до початку підвищення меншою була нормована накопичувана сума газоутворення (рис. 5). При цьому

для зразків 1-4 росте і стабілізується на близькому до оптимального значенні рівень рН, а для контрольного зразка, ймовірно, спостерігається ситуація, аналогічна описаній вище щодо зменшення співвідношення C:N нижче критичного рівня (~8).

Відомо [2], що такі фактори дії імпульсного коронного розряду на мікрофлору як ультрафіолетове випромінювання, продукти термолізу і електролізу, ударно-хвильові і кавітаційні процеси в середовищі, високі температури в природних зонах за певних умов призводять до пригнічення та знищення бактерій. Так, для імпульсної корони з суцільним плазмовим утворенням, за близьких до використаних в цій роботі параметрів розрядного контуру, бактерицидну дію для питомих енерговитрат  $4,8 \text{ кДж/дм}^3$  можна охарактеризувати відношенням E-coli індексу зразка після електророзрядної обробки до E-coli індексу контрольного зразка ( $2 \cdot 10^8$ ), яке становить близько 0,1 %. В [2] для такого майже повного знищення мікрофлори були створені спеціальні умови, а для питомих енерговитрат в 16 і 32  $\text{кДж/дм}^3$  це відношення вже становило  $4,5 \cdot 10^{-4}$  і  $4,5 \cdot 10^{-5}$  %, відповідно (суттєво нелінійна залежність). Провести обґрунтовану оцінку щодо бактерицидної дії імпульсної корони із питомими сумарними енерговитратами в діапазонах і на культури, що розглядалися в даній роботі, на підставі наведених даних неможливо. Однак можливо припустити знищення значної частини популяції перших поколінь корисних бактерій. Такий висновок в цілому підтверджується аналізом часових залежностей нормованих накопичуваних сум газовиділення (рис. 5). Для більшої частини зразків (2, 3 і 4) спостерігається запізнення початку фази метаногенезу, менші значення добового газоутворення, а також накопичуваної суми газоутворення і загального виходу біогазу протягом періоду обороту реактора. Проте, вірогідно, існують режими імпульсного коронного розряду (і відповідні умови їх реалізації) і синтезу біогазу за порційним методом, що дозволяють досягти ситуації, коли збільшення біодоступності субстратів перевищує за результатом газоутворення шкоду від пригнічення і знищення певної частини мікрофлори. Таке припущення підтверджується результатами щодо виходу і складу біогазу з біомаси зразка 1, де впродовж визначеного періоду (до 13 діб від початку зброджування) спостерігається приріст накопичуваної суми газоутворення по відношенню до контрольного зразка до 40 % (рис. 5, б). з одночасним підвищенням вмісту метану, який стабілізується на рівні 10 %.

Імпульсний коронний розряд для зразка 1 характеризується максимальними, серед реалізованих, значеннями інтеграла дії електричного струму (табл. 2), та фактичної енергії, що виділилася в розрядному проміжку протягом активної фази розряду і протягом часу  $\tau^*$ . Проте, максимальна потужність розряду має помірні значення, а сумарне фактичне енерговиділення впродовж всієї обробки зразка 1, обчислене на підставі виразу  $n \cdot W_{\text{cp}} / W_0$  не є найбільшим для реалізованих режимів розряду.

Майже вдвічі більшою від значення режиму для зразка 1 є максимальна електрична потужність розря-

ду для зразка 4, а інтеграл дії електричного струму для цього режиму (4) є другим за величиною серед досліджуваних. Накопичувана сума газовиділення для біомаси, попередньо обробленого зразка 4 є більшою після зразка 1 серед оброблених зразків протягом всього часу ферментації, а нормоване добове газовиділення одразу після моменту часу, що відповідає його екстремуму, є взагалі максимальним. Однак результат щодо сумарного газовиділення є нижчим від контрольного зразка.

Зразок 2 характеризується меншим від значення зразка 4 максимумом електричної потужності розряду, але другим за величиною серед досліджуваних зразків. За комплексною оцінкою дози енергії, що виділилася впродовж активної фази розряду і інтеграла дії електричного струму, режим обробки 2-го зразка є найбільш близьким до 3 зразка і обидва ці режими попередньої обробки біомаси є гіршими щодо накопичуваної суми газовиділення протягом всього періоду ферментації, хоча зразок 3 показує певний приріст нормованого добового газовиділення наприкінці процесу.

Характер часових залежностей накопичуваних сум газовиділення є близьким попарно, для зразків № 1 і № 2 (з однаковою зарядною напругою але різними ємностями накопичувача) та зразків № 3 і № 4 (найбільша ємність і найменше зарядна напруга накопичувача, та найменша ємність і найбільша зарядна напруга накопичувача, відповідно). Перша пара режимів попередньої обробки призводить до різкого зменшення добового газовиділення після досягнення його максимуму і відповідного насичення на кривих накопичуваних сум газовиділення, друга – характеризується більшим добовим газовиділенням впродовж періоду, що настає після його максимуму.

Таким чином, вірогідно, попередня електророзрядна обробка зразків 1, 2 і 4 призводить до збільшення біодоступності сировини насамперед по мірі збільшення значення інтеграла дії електричного струму. Фронти часових залежностей накопичуваних сум газоутворення для зразків 2 і 4 до моменту максимального добового газоутворення майже співпадають (рис. 5). Після цього моменту для зразка 4, що характеризується попередньою обробкою з найбільшою максимальною потужністю розряду, накопичування газу продовжується майже лінійно, а для зразків 1 і 2 спостерігається насичення кривих нормованих накопичуваних сум газоутворення, що вірогідно пов'язано з інтоксикацією мікрофлори, причини якої були означені вище. Лінійне продовження газонакопичення для зразка 4 може бути пов'язане з частковим руйнуванням структури лігноцелюлози, оскільки цей режим характеризується найбільшою електричною потужністю ІКР і значенням  $\eta$ .

Таким чином, незалежно від фактичної сумарної енергії обробки ( $n \cdot W_{\text{тр}}$ ) кращий результат з загального газовиділення за весь цикл метаногенезу мають зразки 1 і 4, при цьому режим обробки для зразка 1 характеризується найбільшою фактичною енергією одиничного розряду ( $W_{\text{тр}}$ ), а режим 4 найменшою серед досліджуваних. Однак обидва режими виділяються се-

ред інших найбільшими значеннями інтегралу дії електричного струму.

Для режимів 2 і 4 фронти часових залежностей накопичуваних сум газовиділення майже співпадають, при цьому обидва режими характеризуються найбільш близькими значеннями  $\eta$  і  $N_{\text{max}}$ , що є більшими за аналогічними показниками для інших режимів.

Характер часових залежностей накопичуваних сум, попарно, для зразків 1 і 2 та 3 і 4 є близьким (рис. 5, а). Режимми 1 і 2 характеризуються насиченням відповідних кривих залежностей, що має місце в момент часу після досягнення максимуму добового газоутворення (рис. 3, б і 4, а). Для режимів 3 і 4 не спостерігається різкий спад добового газоутворення (рис. 4, б, в).

Впродовж майже всього циклу бродіння найменші значення накопичуваної суми газоутворення мав зразок 3, режим ІКР, що його застосовували при попередній обробці даної БС характеризувався найнижчими серед всіх інших значеннями  $\eta$ ,  $N_{\text{max}}$  і  $I_d$ .

Отже, якщо застосовують повне спустошення ферментатора і період обороту біореактора не перевищує 12-13 діб, попередня електророзрядна обробка біомаси ІКР за режимом 1 з питомими енерговитратами до 900 МДж/м<sup>3</sup> може дозволити на 40 % збільшити вихід біогазу і, відповідно до молярних об'ємів складових біогазу, ступінь розкладання біосировини. В абсолютних одиницях, на 1 м<sup>3</sup> робочого об'єму ферментатора, такий приріст виходу за припущення, що біосировина розкладеться на 30-40 % становитиме приблизно 4 м<sup>3</sup> при умові, що для підготовки до бродіння вибрано  $\delta_{\text{сз}} \approx 5$  %. Тривалість такої попередньої обробки 1 м<sup>3</sup> не перевищуватиме за нашими оцінками, 10 хвилин, що, вочевидь, не призведе до суттєвих експлуатаційних витрат.

Якщо застосовують часткове випорожнення ферментатора з максимальним періодом обороту ферментатора (навіть 25 діб), то як правило, кожні півперіоду половина його об'єму випорожнюється і додається така ж кількість незбродженої БС. В такому разі також є перспектива застосування попередньої електророзрядної обробки БС за режимами 1, 2 і 4 після запуску біореактора на сировині, що не піддавалася дії ІКР. В такому разі ефект пригнічення або знищення мікрофлори внаслідок дії електричного розряду може бути компенсовано розвинутою популяцією мікроорганізмів, що вже присутні у ферментаторі, а інтоксикація аміаком від надмірного «лужного» збродження (ацетогенезу) може бути усунена додаванням більш кислого середовища, яким є нова порція завантаження.

При послідовній подачі БС можна припустити, що додавання вихідної сировини у кількості еквівалентній 4 % («підкормка») [1] від вмісту ОСР біореактора, навіть при знищенні в ній значної частки популяції бактерій, слабо вплине на загальну популяцію мікроорганізмів у ферментаторі, також нівелюється можливе порушення в ній балансу поживних речовин С:N. Тому застосування попередньої ІКР "підкормки" за режимами 1, 2 і 4 має перспективи щодо збільшення продуктивності в біогазових установках з послідов-



ною подачею сировини. Однак в даному разі, також як і для порційної подачі сировини з частковим випорожненням ферментатора, враховуючи безперервність процесу ферментації потрібно провести додаткові дослідження з ін'єкціями у контрольний ферментатор відповідних доз обробленої електричним розрядом біомаси.

Щодо ступеня руйнування структури лігноцелюлози внаслідок механічної дії ІКР результати роботи не дозволяють сформулювати достатньо обґрунтованих висновків насамперед тому, що імпульсний тиск є одним з основних факторів знищення мікрофлори у біомасі. З високою вірогідністю можна припустити, що для руйнування структури рослинних волокон у «необмеженому» об'ємі, яким по відношенню до електричного розряду є промисловий ферментатор, пріоритетною умовою буде забезпечення максимальної амплітуди хвилі тиску, а величина імпульсу тиску (Па·с) відійде на другий план. Враховуючи велику кількість біологічних факторів, що впливають на процеси метаногенезу, надати оцінку руйнування структури лігноцелюлози, опосередковано, на підставі змінення інтенсивності газоутворення і розкладання біомаси наразі неможливо.

**Висновки.** На підставі аналізу динаміки виходу біогазу, схем газонакопичення, методів ферментації і принципів роботи промислових біогазових установок розроблено і реалізовано конструкцію лабораторного біореактора, що відображає умови синтезу біогазу за «мокрим методом» та газонакопичення низького тиску у газгольдері з резервуарами, що занурюються. Визначено процедуру сумісного застосування комплексу лабораторних біореакторів з різними режимами обробки зразків БС в однакових умовах з контрольованою температурою і тиском, яка дозволяє моделювати технологічний процес ферментації. Вибрано оптимальний вид сировини і розроблено методику розрахунку і підготовки БС до процесу бродіння.

Показано що динаміка метаногенезу суттєво змінюється після попередньої електророзрядної обробки біосировини, залежності від набору характеристик, що притаманні тому чи іншому режиму ІКР в БС. Насамперед, цими характеристиками є інтеграл дії електричного струму, відносно енерговиділення впродовж тривалості півперіоду даного короткозамкнутого контуру, амплітуда електричної потужності розряду, фактична енергія, що виділилася в БС впродовж активної стадії одиничного розряду. Змінення сумарної фактичної енергії обробки БС не призводить до односпрямованого ефекту, щодо збільшення, або зменшення газоутворення, як в динаміці так і в обсязі накопичуваних сум.

Визначено режим попередньої електророзрядної обробки біомаси, що дозволяє для біоустановок з періодом обороту біореактора до двох тижнів збільшити (до 40 %) вихід біогазу з незмінною щодо контрольної якістю біогазу по вмісту метану.

Запропоновано декілька гіпотез щодо причин пригнічення або знищення певної частини популяції мікрофлори, або збільшення біодоступності поживних

речовин субстратів, що можуть бути прямими або побіжними наслідками попередньої обробки.

Обґрунтовано варіанти досягнення позитивного за результатами газоутворення балансу між негативним ефектом від пригнічення мікрофлори і позитивним ефектом від збільшення біодоступності поживних речовин, зокрема в системах з повним або частковим випорожненням ферментаторів та в системах з послідовною подачею субстратів.

#### Список літератури:

1. Биогазовые установки / Ред. И. А. Реддих. – ZorgBiogas, 2011. Режим доступа: [http://zorgbiogas.ru/upload/pdf/Biogas\\_plants\\_Practics.pdf/](http://zorgbiogas.ru/upload/pdf/Biogas_plants_Practics.pdf/).
2. Богуславский Л. З. Плазменные фильтры для обеззараживания сточных вод / Л. З. Богуславский, Е. В. Кривицкий, В. Н. Петриченко // Электронная обработка материалов. – 1995. – № 2. – С. 22-26.
3. McCabe A. Increased efficiency of substrate utilization by exposure of the thermotolerant yeast strain, *Kluyveromyces marxianus* IMB3 to electric-field stimulation / A. McCabe, N. Barron, L. McHale, A. P. McHale // Biotechnology Techniques. – 1995. – Vol. 9, iss. 2. – P. 133-136.
4. Salerno M. B. Using a pulsed electric field as a pretreatment for improved biosolids digestion and methanogenesis / M. B. Salerno, H. S. Lee, P. Parameswaran, B. E. Rittmann // Water Environment Research. – 2009. – Vol. 81(8). – P. 831-839.
5. The Biogas Handbook: Science, Production and Applications / Edited by A. Wellinger, J. Murphy and D. Baxter. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2013. – 463 p.
6. Lehner A. Optimierung der Verfahrenstechnik landwirtschaftlicher Biogasanlagen – Abschlussbericht (end-of-project report) / A. Lehner, M. Effenberger, A. Gronauer. – 2009. URL <http://www.lfl.bayern.de/ilt/umwelttechnik/13727/>.
7. Chen Y. Biostimulation by direct voltage to enhance anaerobic digestion of waste activated sludge / Y. Chen, B. Yu, C. Yin, C. Zhang, X. Dai, H. Yuan and N. Zhu // RSC Advances. – 2016. – Iss. 6. – P.1581-1588.
8. Kim Dong-Hyun Influence of Applied Voltage for Bioelectrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge / Dong-Hyun Kim, Young-Chae Song, Feng Qing // Journal of Korean Society of Environmental Engineers. – 2015. – Vol. 37, iss. 9. – P. 542-549.
9. Zhao Zhiqiang Potential for direct interspecies electron transfer in an electric-anaerobic system to increase methane production from sludge digestion/ Zhiqiang Zhao, Yaobin Zhang, Liying Wang and Xie Quan // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – Article number: 11094; doi:10.1038/srep11094.
10. Hunt Ryan W. Electromagnetic Biostimulation of Living Cultures for Biotechnology, Biofuel and Bioenergy Applications / Ryan W. Hunt, A. Zavalin, A. Bhatnagar, S. Chinnasamy and K. C. Das. // International Journal of Molecular Sciences. – 2009. – Vol. 10(10). – P. 4515-4558.
11. Наумова О. В. Совершенствование электроимпульсной технологии при получении биогаза из органических отходов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.20.02 «Электротехнологии и электрооборудование в сельском хозяйстве» / О. В. Наумова. – Саратов, 2005. – 28 с.

#### References (transliterated):

1. Reddih I. A., ed. Biogas plants. ZorgBiogas, 2011. (Rus. ed.: Reddih I. A., ed. Biogazovye ustanovki. ZorgBiogas, 2011.). Available at: [http://zorgbiogas.ru/upload/pdf/Biogas\\_plants\\_Practics.pdf/](http://zorgbiogas.ru/upload/pdf/Biogas_plants_Practics.pdf/) (accessed 12.05.2016).

2. Boguslavskij L. Z., Krivickij E. V., Petrichenko V. N. Plazmennye fil'try dlja obezzarazhivaniya stochnyh vod [Plasma filters for disinfection of waste water]. *Jelektronnaja obrabotka materialov*. 1995, no. 2, pp. 22-26.
3. McCabe A., Barron N., McHale L., McHale A. P. Increased efficiency of substrate utilization by exposure of the thermotolerant yeast strain, *Kluyveromyces marxianus* IMB3 to electric-field stimulation. *Biotechnology Techniques*. 1995, vol. 9, iss. 2, pp. 133-136.
4. Salerno M. B., Lee H. S., Parameswaran P., Rittmann B. E. Using a pulsed electric field as a pretreatment for improved biosolids digestion and methanogenesis. *Water Environment Research*. 2009, vol. 81(8), pp. 831-839.
5. Wellinger A., Murphy J., Baxter D. *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications* Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited. 2013, 463 p.
6. Lehner A., Effenberger M., Gronauer A., Optimierung der Verfahrenstechnik lande wirtschaftlichere Biogasanlagen - Abschlussbericht (end-of-project report), 2009. Available at: <http://www.lfl.bayern.de/ilt/umwelttechnik/13727/> (accessed 03.06.2016).
7. Chen Y., Yu B., Yin C., Zhang C., Dai X., Yuan H., Zhu N. Biostimulation by direct voltage to enhance anaerobic digestion of waste activated sludge. *RSC Advances*. 2016, iss. 6, pp. 1581-1588.
8. Kim Dong-Hyun, Song Young-Chae, Qing Feng Influence of Applied Voltage for Bioelectrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*. 2015, vol. 37, iss. 9, pp. 542-549.
9. Zhao Zhiqiang, Zhang Yaobin, Wang Liying, Quan Xie Potential for direct interspecies electron transfer in an electric-anaerobic system to increase methane production from sludge digestion. *Scientific Reports*. 2015, vol. 5, Article number: 11094; doi:10.1038/srep11094.
10. Hunt Ryan W., Zavalin A., Bhatnagar A., Chinnasamy S., Das K. C. Electromagnetic Biostimulation of Living Cultures for Biotechnology, Biofuel and Bioenergy Applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, vol. 10(10), pp. 4515-4558.
11. Naumova O. V. Sovershenstvovanie jelektoimpul'snoj tehnologii pri poluchenii biogaza iz organicheskikh othodov avtoref. dis. na soiskanie uch. stepeni kand. tehn. nauk: spec. 05.20.02 "Jelekrotehnologii i jelektooborudovanie v sel'skom-hozjajstve" [Perfection of electropulse technology in obtaining biogas from organic waste Abstract of a thesis dr. tech. sci. diss. 05.20.20 "Electrotechnologies and electrical equipment in agriculture"]. Saratov, 2005. 28 p.

*Надійшла (received) 17.10.2017*

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

- Вплив попередньої електророзрядної обробки біосировини на основні показники метаногенезу / С. В. Петриченко, П. Л. Цолін, А. В. Синчук // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 38 (1260). – С. 61-68. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2519-2248 (Online), 2079-0740 (Print).**
- Влияние предварительной электроразрядной обработки биосырья на основные показатели метаногенеза / С. В. Петриченко, П. Л. Цолін, А. В. Синчук // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 38 (1260). – С. 61-68. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2519-2248 (Online), 2079-0740 (Print).**
- Influence of preliminary electrodischarge treatment of biomass on the main indicators of methanogenesis / S. V. Petrichenko, P. L. Tsolin, A. V. Sychuk // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Technique and electrophysics of high voltage. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. – № 38 (1260). – С. 61-68. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2519-2248 (Online), 2079-0740 (Print).**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

- Петриченко Сергій Вікторович** – кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, (067) 887-39-30; e-mail: [petrichsergey@gmail.com](mailto:petrichsergey@gmail.com)
- Петриченко Сергей Викторович** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины; тел.: (067) 887-39-30; e-mail: [petrichsergey@gmail.com](mailto:petrichsergey@gmail.com).
- Petrichenko Sergey Victorovich** – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Institute of Pulse Processes and Technologies of the NAS of Ukraine; tel.: (067) 887-39-30; e-mail: [petrichsergey@gmail.com](mailto:petrichsergey@gmail.com).
- Цолін Павло Леонідович** – молодший науковий співробітник, Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України; тел.: (093) 375-05-44; email: [tsolinpasha@gmail.com](mailto:tsolinpasha@gmail.com).
- Цолин Павел Леонидович** – младший научный сотрудник, Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины; тел.: (093) 375-05-44; email: [tsolinpasha@gmail.com](mailto:tsolinpasha@gmail.com).
- Tsolin Pavel Leonidovich** – Research Assistant, Institute of Pulse Processes and Technologies of the NAS of Ukraine; tel.: (067) 514-77-78; email: [tsolinpasha@gmail.com](mailto:tsolinpasha@gmail.com).
- Синчук Алла Вадимівна** – кандидат технічних наук, вчений секретар, Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України; тел.: +38(0512) 58-71-40; email: [ssts@iipt.com.ua](mailto:ssts@iipt.com.ua).
- Синчук Алла Вадимовна** – кандидат технических наук, ученый секретарь, Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины; тел.: +38(0512) 58-71-40; email: [ssts@iipt.com.ua](mailto:ssts@iipt.com.ua).
- Sychuk Alla Vadimovna** – Candidate of Technical Sciences, scientific secretary, Institute of Pulse Processes and Technologies of the NAS of Ukraine; tel.: +38(0512) 58-71-40; email: [ssts@iipt.com.ua](mailto:ssts@iipt.com.ua).