

Anaerobic Digestion Combined with Electrolysis of Poultry Manure and Activated Sludge Inoculum

Chernysh Y.Yu.^{1,2,3}, Shtepa V.N.², Plyatsuk L.D.^{1,2}, Chubur V.S.^{1,3}, Danylov D.V.¹

¹Sumy State University
Sumy, Ukraine

²International Innovation and Applied Center "Aquatic Arteria",
Sumy, Ukraine

³Czech University of Life Sciences Prague,
Prague, Czech Republic

Abstract. The aim of the work was to study the effect of electrolysis on the process of anaerobic digestion in the example of poultry manure with an inoculum of activated sludge from a municipal wastewater treatment plant. The set aim was achieved by solving the following tasks: microscopy of anaerobic activated sludge during the digestion of poultry manure under the influence of electrolysis treatment; studying the dynamics of biogas yield and its component composition under electrolysis treatment; studying the change in pH values and redox potential (ORP) in experiments with a combination of a bioreactor with electrolysis treatment and without treatment. Evaluation of the effect of stimulating the metabolic activity of microorganisms during treatment in the bioreactor-electrolyser was the most significant result. In addition, improved biodegradability of complex organic components of poultry manure was substantiated. Thus, methane yield on the 28th day was 640.5 ml from the total volume of 1525 ml of biogas, and under conventional conditions, methane yield was 33.4 ml from 50 ml of total volume. The decrease of H₂S content in biogas under the influence of electrolysis was determined. A low ORP value of - 495 mV was achieved in the control experiment (without electrolysis treatment). ORP gradually increased in the bioreactor-electrolyser at all stages of digestion and reached -53 mV on day 28. pH stabilized at a neutral level. The positive effect of combining anaerobic digestion with electrolysis on the intensification of biogas production with a large volume of methane has been experimentally confirmed.

Keywords: biogas, electrolysis, anaerobic digestion, activated sludge, manure, intensification.

DOI: <https://doi.org/10.52254/1857-0070.2022.2-54.09>

UDC: 628.385

Fermentația anaerobă a gunoiului de pasăre cu inocul de nămol activat în combinație cu tratarea prin electroliză

Cernâș Y.Yu.^{1,2,3}, Ștepa V.N.², Pliățuk L.D.^{1,2}, Ciubur V.S.^{1,3}, Danilov D.V.¹

¹ Universitatea de Stat Sumy, Sumy, Ucraina,

²Centrul internațional de inovare și aplicații "Vodnaya Arteria",
Sumy, Ucraina

³Universitatea Cehă de Științe ale Vieții din Praga,
Praga, Republica Cehă

Rezumat. Scopul lucrării este de a studia efectele electrolizei în procesul de fermentație anaerobă, pe exemplul gunoiului de pasăre cu inocul de nămol activat provenit de la stațiile municipale de epurare a apelor uzate. Scopul stabilit este atins prin rezolvarea următoarelor sarcini: microcopierea nămolului activat anaerob în timpul fermentației gunoiului de pasăre sub influența tratării prin electroliză; studiul dinamicii randamentului biogazului și al compoziției componentelor acestuia în timpul tratării prin electroliză; studiul modificărilor pH-ului și a potențialului Redox (ORP) în experimentele cu combinația de bioreactor cu tratare prin electroliză și fără tratare. Cel mai semnificativ rezultat a fost acela, că în timpul tratării în electrolizatorul bioreactorului, biodegradabilitatea componentelor organice ale substratului s-a îmbunătățit, ceea ce a dus la obținerea unei cantități sporite biogaz, astfel încât producția de biogaz a fost de 1525 ml în ziua 28 din 640,5 ml de metan, iar în condiții standard, deja în ziua 28, producția de biogaz a scăzut semnificativ la 50 ml, din care 33,4 ml de metan. În același timp, în experimentul de control (fără tratare prin electroliză) s-a atins o valoare scăzută a ORP de până la -495 mV, în timp ce în electrolizatorul bioreactorului ORP a crescut treptat în timpul tuturor etapelor de fermentație, iar în a 28-a zi a ajuns la -53 mV, valoarea pH-ului s-a stabilizat la un nivel neutru. Semnificația rezultatelor obținute constă în faptul, că a fost confirmat experimental efectul pozitiv al furnizării suplimentare

de hidrogen exogen în timpul tratării prin electroliză asupra intensificării producției de biogaz, precum și faptul că această tratare a contribuit la eliminarea agenților patogeni, obținându-se nămoluri solide sigure, care pot fi utilizate ulterior ca biofertilizator pentru agricultură.

Cuvinte-cheie: biogaz, electroliză, fermentație anaerobă, nămol activat, gunoi de pasăre, intensificare

Анаэробное сбраживание птичьего помета с инокулятом активного ила в комбинации с электролизной обработкой

Черныш Е.Ю.^{1,2,3}, Штепа В.Н.², Пляцук Л.Д.^{1,2}, Чубур В.С.^{1,3}, Данилов Д.В.¹

¹Сумской государственный университет, Сумы, Украина

²Международный инновационно-прикладной центр «Водная Артерия», Сумы, Украина

³Чешский университет естественных наук в Праге, Прага, Чешская Республика

Аннотация. Целью работы является изучение эффектов электролизного воздействия в процессе анаэробного сбраживания, на примере птичьего помета с инокулятом активного ила с городских очистных сооружений. Поставленная цель достигается за счет решения следующих задач: микропирование анаэробного активного ила в процессе сбраживания птичьего помета при воздействии на него электролизной обработки; изучение динамики выхода биогаза и его компонентного состава при электролизной обработке; изучение изменения значений рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в экспериментах с комбинацией биореактора с электролизной обработкой и без обработки. Наиболее существенным результатом является определение в процессе обработки в биореакторе-электролизере эффекта стимулирования метаболической активности эколого-трофических групп микроорганизмов с получением большего количества биогаза при поступлении экзогенного водорода и улучшении биodeградируемости сложных органических компонентов птичьего помета, так его объем выхода составил на 28 сутки 640,5 мл метана из 1525 мл, а в стандартных условиях уже на 28 сутки выход биогаза было 33,4 мл метана из 50 мл общего объема. Также выявлено значительное уменьшения H₂S в биогазе при воздействии электролиза, а именно более чем в 10 раз в сравнении со стандартными условиями анаэробного сбраживания. При этом в контрольном эксперименте (без электролизной обработки) достигалось низкое значение ОВП до - 495 мВ, в биореакторе-электролизере ОВП постепенно возрастало в течении всех этапов сбраживания и на 28 сутки приобрело значение -53 мВ, рН стабилизировалось на нейтральном уровне. Значимость полученных результатов состоит в том, что экспериментально подтвердили положительный эффект комбинации анаэробного сбраживания с электролизной обработки на интенсификацию производство биогаза с большим объемом метана, а именно электрический разряд, воздействуя на рост метанообразующих микроорганизмов, позволяет получить энергию за счет восстановления CO₂ до метана, при этом как акцептор электронов выступает экзогенный H₂.

Ключевые слова: биогaz, электролиз, анаэробное брожение, активный ил, помет, интенсификация.

ВВЕДЕНИЕ

Растущее количество птицефабрик оказывает значительное экологическое влияние на окружающую среду. Основным загрязнителем окружающей среды является птичий помет, нерациональное обращение с которым отрицательно сказывается на состоянии гидросферы, атмосферы и почвы. Одним из способов его рационального использования является анаэробное сбраживание, обеспечивающее получение биоэнергии и высококачественного биологического удобрения [1].

Одним из приоритетных направлений развития возобновляющих источников энергии являются процессы анаэробного сбраживания отходов, которые направлены на повышение выхода биогаза и доли содержания в нем метана. Сегодня

биоэнергетика является одной из ведущих областей возобновляемых источников энергии в мире. Одним из направлений ее развития являются биогазовые технологии, основанные на процессе анаэробного сбраживания различных органических отходов и энергетических культур. При этом технические разработки в этой сфере направлены на повышения выхода биогаза и его качества [2-5].

Процессы электроокислительной обработки все чаще становятся предметом исследований в области обращения с органическими отходами, осадками сточных вод, активным илом в комбинации с биопроцессами [6, 7, 8]. Стоит отметить, что в исследовании [9] использовали электрод из алмаза, легированного бором, для повышения скорости гидролиза за счет разрушения

клеточных стенок активного ила. Материал электродов дорогостоящий, поэтому удешевление процесса и решения ряда других технических задач остается открытым. Следует отметить, что имеется ограниченное количество работ посвященных использованию использования электролизной обработки для улучшения производства биогаза, о чем также свидетельствуют статистические данные полученных в БД Scopus и Web of Science (рис.1).

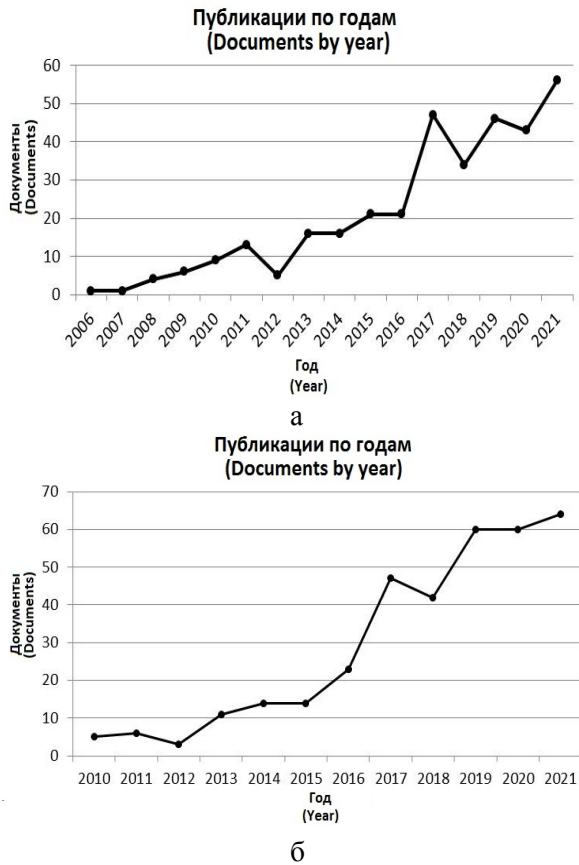


Рис. 1. Активность публикаций, ключевые слова "биогаз" и "электролиз": (а) база данных Scopus; (б) база данных Web of Science.
Fig. 1. Publication frequency, keywords "biogas" and "electrolysis": (a) Scopus database; (b) Web of Science database.¹

Однако стоит отметить, что возрастает интерес к данной области исследований и появляется в текущее время все больше работ, связанных с изучением влияний электролизных процессов на анаэробное сбраживание, специфику преобразования активного ила при таком воздействии и выход биогаза [10-13]. В исследовании Heng et al (2021) [14] продемонстрировано, что электрохимическая предварительная обработка способна улучшить дезинтеграцию и обезвоживание

активного ила путем увеличения растворимой органической фракции или ХПК, и в то же время уменьшить концентрацию твердых частиц и время капиллярного всасывания. Кроме того, также продемонстрировано, что интеграция оптимально работающей системы электрохимического анаэробного сбраживания в качестве стратегии предварительной обработки активного ила способна повысить скорость производства и мощность биогаза на 44-67% по сравнению с традиционным процессом, использующим только анаэробное сбраживание [14]. При этом стоит отметить, что авторы изучали процесс преобработки электролизной, что имеет ограниченное воздействие только на первую стадию анаэробного сбраживания. Поэтому выявления закономерностей и периодичности электролиза в процессе биоконверсии органических веществ остается актуальным и наше исследование именно на это и направлено.

Аспект эффективного регулирования потока электронов рассматривался в работе Gao et al (2021) [15] возможности ускорения биodeградации и метаногенеза благодаря микробному электролизу по сравнению с обычным анаэробным сбраживанием. Однако его реальное применение и расширение масштабов требует полного понимания и дальнейшего изучения размеров и распределения электродов. Достаточное время контакта, хорошее поле потока и соответствующая площадь поверхности электродов - три эффективных метода повышения эффективности удаления органики и увеличения производства метана, а также цели проектирования реакторов. Учитывая удаление органических веществ, извлечение метана, генерацию электронов и расход материала, рекомендуемое соотношение площади катода составило 1,33 см²/см³. Это подтверждено также в [16-17]. Но требует дальнейшего изучения оптимизация конфигураций катодной и анодной зон, а также упрощения конструктивных решений для их внедрения в промышленные масштабы, что является частью нерешенной задачи на сегодня.

Результаты исследования Li et al (2021) [18] показывают, что значительное увеличение производства летучих жирных кислот может быть достигнуто при ацидогенной ферментации с электрической поддержкой, и при вторичной ацидогенной

¹ Appendix 1

ферментации посредством подачи напряжения. Рассмотрено, что подача напряжения осуществляет ресолюбилилизацию и гидролиз органики осадка путем разрыхления структуры осадка (изменения значений фрактальной размерности и соответствующих функциональных групп) и стимулирования активности соответствующих ферментов (т.е. протеаз и α -глюкозидаз) [18]. Однако данные этого исследования направлены на изучения эффекта стимулирования выделения жирных кислот при воздействии электрического тока в процессе анаэробного сбраживания и не оказывают эффект на производительность по биогазу.

Для повышения производительности метана из активного ила отходов была предложена Bao et al (2021) [19] комбинированная система микробной электролизной ячейки и анаэробного сбраживания (AD). При этом в качестве методов предварительной обработки в комбинированной системе микробной электролизной ячейки и анаэробного сбраживания применялись щелочь, ультразвук и щелочь, высокотемпературная микроаэрация для дезинтеграции флокул осадков сточных вод и разрушения бактериальных клеток. Полученные результаты показали, что органические вещества окислялись микроорганизмами на аноде, а водород синтезировался на катоде. После этого водород использовался в качестве субстрата для гидрогенотрофных метаногенов для стимулирования производства метана. Соответственно, по сравнению с простым реактором AD, система MEC-AD имеет больше преимуществ в преобразовании энергии отработанного активного ила, а добавление биоэлектрохимической системы может способствовать производству метана [19]. Однако такая техническая система является более сложной при реализации и дорогостоящей.

Как указано в исследовании Jafari и Botte (2021) [20], где изучался электрохимический метод в щелочной среде для разрушения структуры осадка при комнатной температуре, было достигнуто снижение общего количества твердых веществ на 24,85% и летучих твердых веществ на 46,42%, что примерно на 25% снижает стоимость утилизации осадка по сравнению с традиционными методами обработки. В работе Chandrasekhar Kupram et al (2017) [21] было обосновано возможность использования

темновой ферментации вместе с комбинацией микробной электролизной ячейкой с интенсификацией выхода водорода [21], однако важным направлением является усиление метаногенеза. В наших предыдущих исследованиях (Shtepa et al., 2021) [22] было обосновано факторы взаимосвязи влияния передовых технологий окисления на эффективность работы ассоциации микроорганизмов активного ила. Следует отметить, что система электрохимического анаэробного сбраживания обеспечивает более качественный эффлюент и увеличивает производство биогаза. Развитие этой темы в этом исследовании имеет большой потенциал, учитывая, что оптимизация важных переменных процесса может повысить деструкцию органических отходов и производство биогаза для более целесообразного применения в промышленном процессе, что требует дальнейшего изучения. Кроме того, в нашем исследовании акцент ставится на поиск наиболее простого решения комбинации биореактора и электролизера с выявлением эффектов электролизной обработки при анаэробном сбраживании в заданном режиме во время обработки птичьего помета с активным илом, что в предыдущих исследованиях не приводилось.

Таким образом, целью данной работы является изучение эффектов электролизного воздействия в процессе анаэробного сбраживания, на примере птичьего помета с инокулятом активного ила с городских очистных сооружений. Поставленная цель достигается за счет решения следующих задач:

- микрокопирование анаэробного активного ила в процессе сбраживания птичьего помета при воздействии на него электролизной обработки;
- изучение динамики выхода биогаза и его компонентного состава при электролизной обработке;
- изучение изменения значений рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в экспериментах с комбинацией биореактора с электролизной обработкой и без нее.

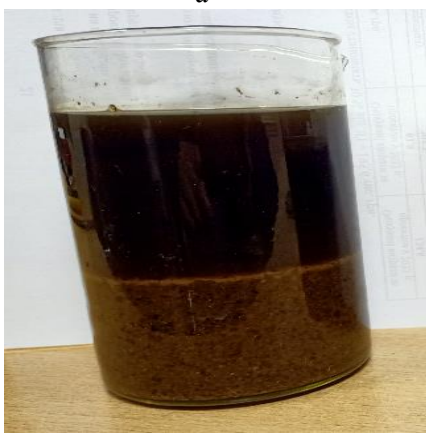
I. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика субстрата – птичьего помёта.

В качестве субстрата использовался перепелиный помет из фермерского хозяйства (рис. 2).



а



б

а – в первичном виде; б – после разведения до влажности 85%.

Рис. 2. Образцы перепелиного помета.

а – raw; б – after dilution to a moisture content of 85%

Fig. 2. Samples of quail manure.²

Перепелиный помет содержит в себе большое количество соединений N и имеет характерный аммиачный запах. Влажность сырого помета составляет 71,21%, для использования в биореакторе влажность была дополнительно повышена до 85%. Помет является слабо растворимым в воде веществом. Расслоение с осаждением твердой фазы происходит за 10-15 минут.

Для предварительной обработки субстрата перепелиного помета использовали разведение 400 грамм сырого помета в 2600 мл трубопроводной воды и температурную инкубацию при 35°C в течение 48 часов в анаэробных условиях без света. Внешний вид помета темно-коричневый, рассыпчатая масса, со специфическим запахом, имеет вкрапления песка, перьев и растительных остатков (рис. 1). Массовая доля воды 55%.

Основные макроэлементы: азот – 0,7%, фосфор – 0,8% и калий – 0,85%. Исходные параметры: водородный показатель (pH) 9,03; окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) -425 мВ; общее содержание растворенных твердых веществ (общая минерализация) (TDS) 604 ppm.

Характеристика инокулята – активного ила

Использовался избыточный активный ил из систем очистки городских сточных вод из иловой камеры.

Предварительная обработка избыточного активного ила требовала температурной инкубации при 35°C в течение 48 часов в анаэробных условиях без света. Параметры, полученные для инокулята: pH 6,90; ОВП -390 мВ; TDS 112ppm.

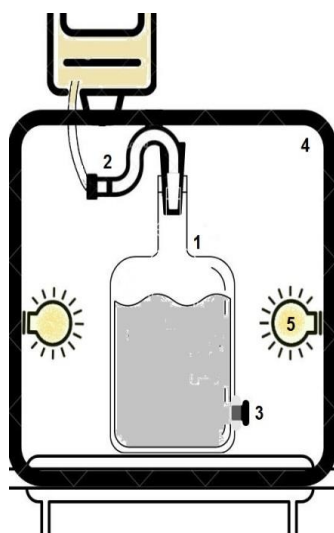
Лабораторные экспериментальные установки

Биореактор классического типа

Биореактор классического типа, который изображен на рис 3 создает условия, обеспечивающие жизнедеятельность нужных эколого-трофических групп микроорганизмов, состоит из герметично закрытой затемненной емкости (1), с газоотводящей трубкой (2). Материал емкости должен быть инертным по составу, а также светонепроницаемым. Газ из такого реактора собирается в пакеты через газоотводящий вывод сверху емкости, а также в придонной части реактора есть место для отбора проб сырья (3) в процессе сбраживания. Биореактор помещен в термокамеру (4) для поддержания постоянной температуры внутри реактора 35°C, что осуществляется за счет 2 ламп накаливания (5). Перемешивание реактора осуществляется механическим путем.

До помещения в ферментер исходный субстрат с инокулятом подготавливают различными методами предобработки. После предварительной подготовки в биореактор загружают предварительно рассчитанное количество субстрата и инокулята так, чтобы процент заполнения объема биореактора был 75%. Под факторами анаэробных условий, отсутствия света и мезофильного режима температуры набирают активность процессы анаэробного сбраживания загруженного в реактор сырья.

² Appendix 1



1 – емкость для анаэробного сбраживания; 2 – газоотводящая труба; 3 – отверстие для отбора проб; 4 – термокамера; 5 – лампы накаливания.

Рис. 3. Схематический вид лабораторного стенда биореактора классического типа.

1 – tank for anaerobic digestion; 2 – gassing tube; 3 – sampling opening; 4 – thermal chamber; 5 – incandescent lamps.

Fig. 3. Diagram of the laboratory bench-scale design of the classical bioreactor.³

Биореактор, скомбинированный с электролизной ячейкой (биореактор-электролизер)

Биореактор, скомбинированный с электролизной ячейкой (рис. 4) является емкостью (1) для анаэробного сбраживания с дополнительно встроенными в крышку с газоотводящим выходом (2) катодом (3) и анодом (4).

Задача данного реактора не только обеспечивать условия для анаэробного сбраживания, а так же выполнять электролизную обработку субстратов в период осуществления процессов. Графитовые стержни выступают в качестве катода и анода, они разделены между собой мембраной (5) в соотношении 2/3 объема катодная часть и 1/3 объема реактора анодная часть. Также каждая часть биореактора имеет отдельный вывод для отбора проб в процессе сбраживания (6).

Электролизная обработка проводится путем подключения к электродам источника питания, который подает на них постоянный электрический ток силой 20 А в течении 5 минут один раз в день.

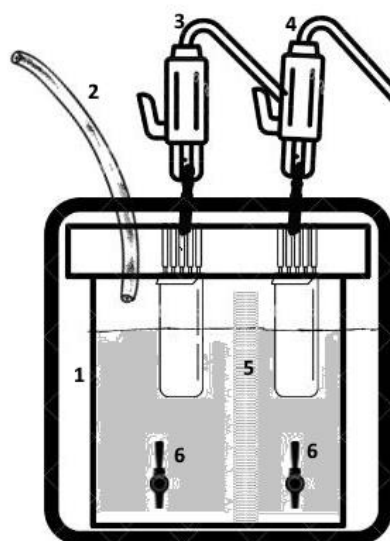
Данная частота обработки и режим была обусловлена уровнем производительности системы по водороду, так она позволяла

достичь стабильного выхода водорода на уровне не меньше 18,9-21,5% в составе биогаза и в дальнейшем преобразуется в метан, при этом во время

активного ила не было выявлено негативного воздействия на его биоценоз.

Этот режим обработки не был исследован ранее, соответственно является важным обосновать его эффективность работы.

На блок-схеме (рис. 5) обозначены этапы подготовки субстрата и инокулята с параметрами контроля процесса анаэробного сбраживания.



1 – емкость для анаэробного сбраживания; 2 – газоотводящая труба; 3 – катод; 4 – анод; 5 – мембрана; 6 – отверстия для отбора проб.

Рис. 4. Схематический вид лабораторного биореактора-электролизера.

1 – tank for anaerobic digestion; 2 – gassing tube; 3 – cathode; 4 – anode; 5 – membrane; 6 – sampling ports.

Fig. 4. Schematic diagram of laboratory bioreactor-electrolyzer.⁴

На всех этапах работы проводился отбор проб и измерения физико-химических параметров, таких как pH, ОБП, TDS, а также химическое потребление кислорода.

С начала периода газообразования состав биогаза анализировали газоанализатором Geotech BIOGAS 5000.

Также проводили микрокопирование образцов активного ила в процессе анаэробного сбраживания.

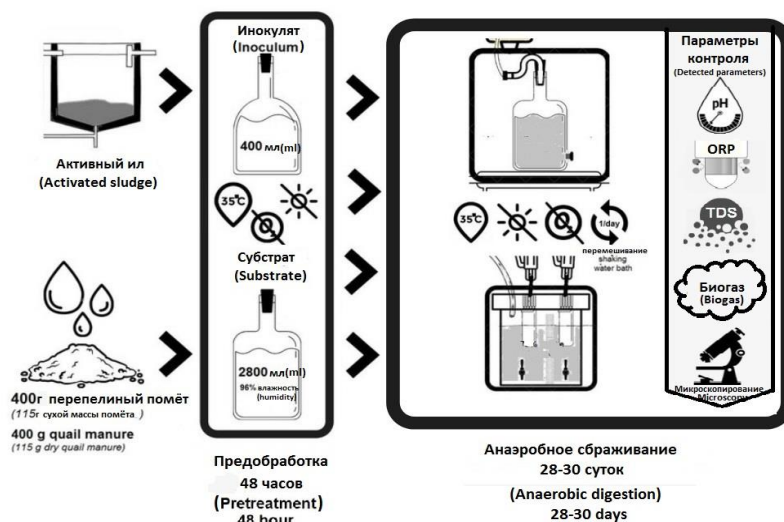


Рис. 5. Параметры контроля процесса анаэробного сбраживания в комбинации с электролизной обработкой.

Fig. 5. Anaerobic digestion process control parameters in combination with electrolysis.⁵

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлопья активного ила (рис. 5) образуются в результате биофлокуляции бактерий. В перемешиваемой среде хлопья ила являются динамическими структурами: крупные хлопья разрушаются в турбулентном жидкостном потоке, мелкие хлопья при соударении слипаются в более крупные.

Как видно из рис. 6, структура анаэробного ила изменяется, под воздействием электрического тока токсичные или неразлагаемые вещества окисляются до

биоразлагаемых или полностью окисляются до CO_2 и H_2O . Об этом свидетельствует повышение выхода углекислого газа по сравнению с контрольным экспериментом (рис. 7). Следует отметить явные изменения в структуре жидкофазной среды развития эколого-трофических групп микроорганизмов и формированием новых структур кристаллической природы, что четко видно при увеличении 40x как в катодной, так и анодной зонах биореактора-электролизера (рис. 6).

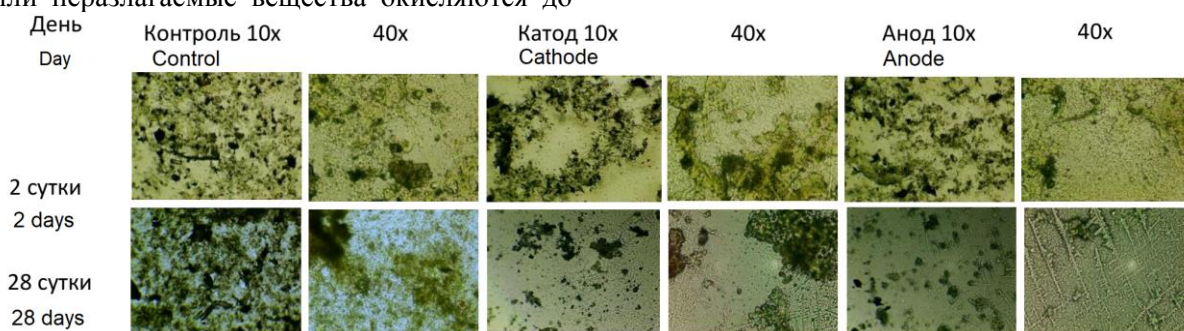


Рис. 6. Анаэробный активный ил в процессе сбраживания птичьего помета, световая микроскопия.

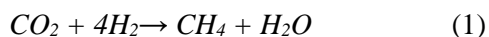
Fig. 6. Anaerobic activated sludge in poultry manure digestion process, light microscopy.⁶

Одним из наиболее значимых результатов, выявленным во время микропирования анаэробного активного ила после воздействия электролизной обработки является изменения в самом процессе агрегирования с

формирования ячеек скопления колоний микроорганизмов с ответвлениями четкой очерченной формы. Это напрямую связано с реализацией цели данной работы, а именно с изучением эффектов электролизного

воздействия в процессе анаэробного сбраживания, на примере птичьего помета с инокулятом активного ила с городских очистных сооружений. Соответственно, определение изменения в структуре активного ила подтверждает качественные изменения в инокуляте как одного из эффектов в процессе обработки.

Наиболее существенным результатом при сравнении динамики выхода биогаза в процессе анаэробного сбраживания с электролизной обработкой и без нее является подтверждение положительного эффекта обработки на количественные показатели биогенного газообразования, что связано с интродукцией экзогенного водорода. Следовательно, электрический разряд, воздействуя на рост метанообразующих микроорганизмов позволяет получить энергию за счет восстановления CO₂ до метана, при этом как акцептор электронов выступает экзогенный H₂ по реакции:



В частности, на гидролитической стадии на 6 сутки 8,3% в биореакторе-электролизере была доля метана в биогазе, а на 8 сутки она возросла до 15,3%, при этом при стандартных условиях на 8 сутки % метана в биогазе не превышал 0,6%. Следует отметить, что на метаногенной стадии при стандартных условиях увеличился выход метана в биогазе до 68,7%, а при электролизной обработки он не превышал 53% (рис. 7).

Однако объем биогаза, который выходил из биореактора-электролизера, составил на 28 сутки 1525 мл из 640,5 мл метана, а в стандартных условиях уже на 28 сутки выход биогаза значительно упал до 50 мл, из которых 33,4 мл был метан.

Таким образом, на 28 сутки продуцирование биогаза в контрольном эксперименте практически приостановилось в связи исчерпанием ресурсов легкодоступных органических веществ для сбраживания. Существенным результатом экспериментов также является выявление значительного уменьшения H₂S в биогазе при воздействии электролиза, чем при стандартных (контрольных) условиях анаэробного сбраживания.

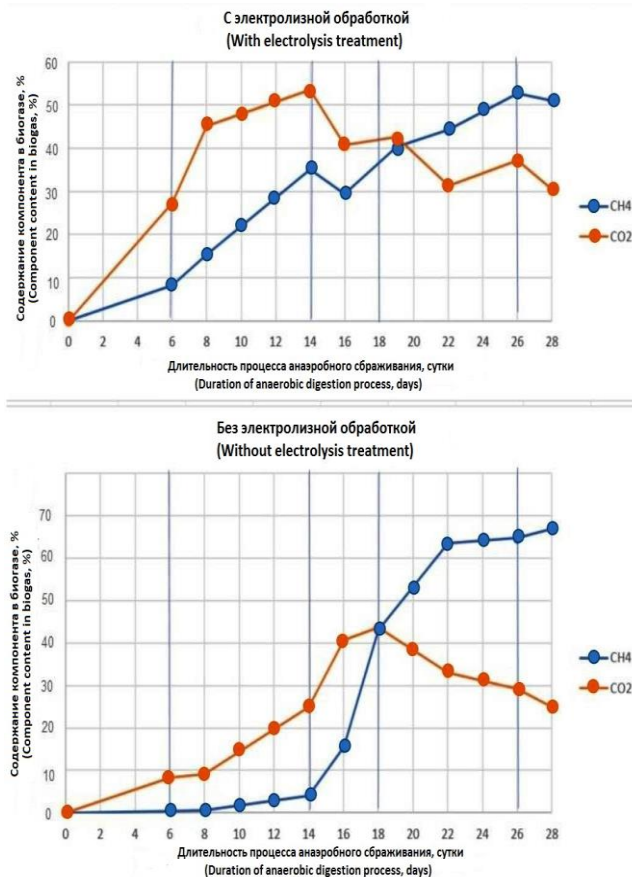


Рис. 7. Содержание метана и углекислого газа в составе биогаза.

Fig. 7. Methane and carbon dioxide content of biogas.⁷

Так, в биореакторе-электролизере первоначально концентрация сероводорода составляла более 5000 ppm, как и в контрольных условиях. Но в процессе ежедневной электролизной обработки концентрация H₂S снизилась на 14-й день до 487 ppm с дальнейшим понижением до 97 ppm на 26 сутки. В то же время, в контрольных условиях (без электролизной обработки) сероводород во все периоды анаэробного сбраживания превышал 5000 ppm.

Во время электролизной обработки происходит лизис накопленной микробной биомассы и труднорастворимых органических соединений, что допускаем могла способствовать сохранению продуктивности системы за биогазом (табл. 1).

⁷ Appendix 1

Таблица 1.⁸

Объем выхода биогаза и метана⁹

| Время, сут./ Time, days | Биогаз (с электролизной обработкой)/ Biogas (with electrolysis treatment) | Биогаз (без электролизной обработки)/ Biogas (without electrolysis treatment) | CH ₄ (с электролизной обработкой)/ CH ₄ (with electrolysis treatment) | CH ₄ (без электролизной обработки)/ CH ₄ (without electrolysis treatment) |
|--|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 800 | 12 | 66,4 | 0,054 |
| 8 | 825 | 15 | 126 | 0,09 |
| 14 | 625 | 900 | 219,4 | 36,9 |
| 16 | 900 | 200 | 264,6 | 31 |
| 18 | 1100 | 2000 | 442,2 | 862 |
| 22 | 750 | 900 | 331,5 | 571,5 |
| 26 | 1000 | 700 | 527 | 452,9 |
| 28 | 1525 | 50 | 640,5 | 33,4 |
| Суммарные значения, мл/ Total values, ml | 6725 | 4777 | 2551,2 | 1987,944 |

На рис. 8 представлено сравнительный анализ объема выхода метана в биогазе с обработкой и без обработки электролизом.

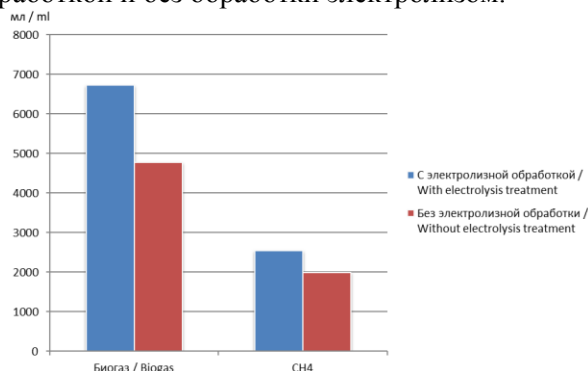


Рис.8. Сравнительная характеристика суммарного объема выхода биогаза и в нем метана за весь период сбраживания в экспериментах с комбинацией биореактора с электролизной обработкой (на катоде и аноде) и без обработки (контроль).

Fig.8. Comparative characteristics of the total yield of biogas and methane in it for the complete digestion period in the experiments with a combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control).¹⁰

На стадии гидролитической деструкции в факультативно анаэробных условиях увеличивается выход CO₂, было изначальное смещение в щелочную сторону pH и дальнейшая стабилизация на 4-6 сутки на нейтральном уровне, что было характерно,

как и в стандартных условиях, так и при проведении электролизной обработки во время анаэробной ферментации (рис. 9).

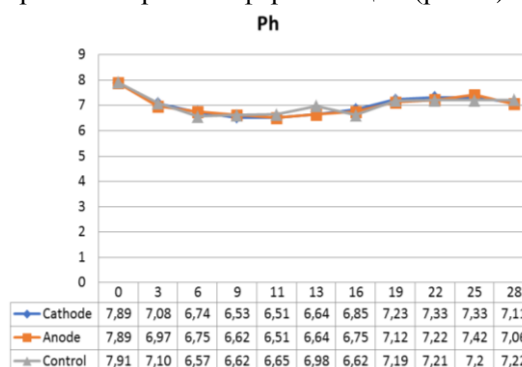


Рис.9. Сравнительная характеристика изменения значений pH в экспериментах с комбинацией биореактора с электролизной обработкой (на катоде и аноде) и без обработки (контроль).

Fig. 9. Comparative characterization of changes in pH values in experiments with a combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control).¹¹

ОВП измерялось раз в сутки до электролизной обработки с двух зон – анодной и катодной. Стоит отметить, что в контрольном эксперименте достигалось низкое значение ОВП до -495 мВ, в биореакторе-электролизире, ОВП постепенно возрастало в течении всех этапов

сбраживания и на 28 сутки приобрело значения -53 мВ (рис. 10).

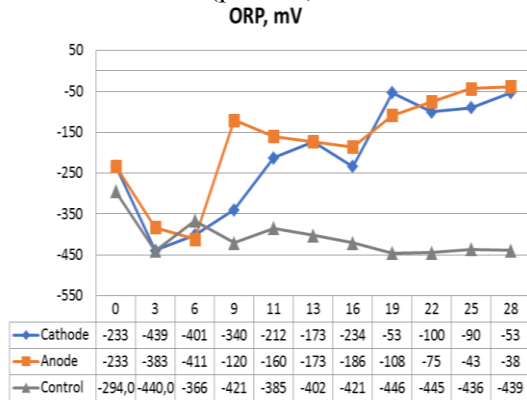


Рис. 10. Сравнительная характеристика изменения значений ОВП в экспериментах с комбинацией биореактора с электролизной обработкой (на катоде и аноде) и без обработки (контроль).

Fig. 10. Comparative characterization of changes in ORP values in experiments with a combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control). ¹²

Предположительно такому увеличению ОВП способствовала метаболическая активность микроорганизмов метаногенной ассоциации, что также является значительным показателем при реализации электролизной обработки.

Важным результатом, полученным в нашем исследовании, при характеристике образцов после обработки является то, что большое количество органического материала было высвобождено в жидкую фазу, что указывает на потенциал сокращения времени пребывания в анаэробных метантенках и получения большего выхода биогаза. Возможность удаления патогенов и получения биотвердого осадка для безопасного захоронения на полигонах или применения в сельском хозяйстве в качестве удобрений имеет важное значение для эффективной утилизации отходов, что изучалось в [20,23], где представлены были результаты электрохимической обработки осадка сточных вод и инактивация патогенов. Однако автора не рассматривали возможность анаэробного сбраживания с получением биогаза. Значимость полученных результатов нашего исследования заключается в выявлении влияния электролизной обработки во время начальной гидролитической фазы анаэробного сбраживания раствора птичьего помета совместно с активным илом очистных

сооружений в соотношении 2:1, что способствует уменьшению латентной фазы развития микроорганизмом.

В нашей работе для реализации поставленной цели исследования было изучено направление индуцирования экзогенного водорода по средствам электролизной обработки, при силе тока 20 А в течении 5 минут 1 раза в день, в биологические процессы для производства биогаза для увеличения в нем доли метана, в отличии от исследований по темновой ферментации, представленных в [21]. Стоит отметить, что коммерциализация биологического процесса зависит от усовершенствования конструкции биореакторов наряду с пониманием природы эколого-трофических связей в ассоциациях микроорганизмов, продуцирующих водород и метан, и оптимизации технологических параметров процесса производства биогаза.

Принимая во внимание сложность биодигрируемого субстрата, предварительная обработка сильным окислением представляется перспективной для улучшения производства биогаза и стимулирования роста микроорганизмов на териманльной стадии, т.е. усиления метаногенеза, что согласуется с результатами исследований в [24], проводимых на другом виде субстрата, а именно при анаэробном сбраживании жидких отходов винодельческой промышленности и с различным конструкционным и режимным решением электроокислительной обработки. Следует отметить, что все более актуально предотвращение негативного воздействия современных поллютантов на процесс анаэробного сбраживания, таких как фармацевтические препараты, в частности антибиотиков, и АОР технологии могут эффективно при этом использоваться, что было подтверждено предыдущим нашими исследованиями [22].

Таким образом, необходимы дальнейшие исследования, чтобы детально изучить условия эксплуатации комбинированной системы электролизной ячейки и анаэробного биореактора для обеспечения стабильного производства биогенного водорода и метана и оценки энергетических потребностей, связанных с конфигурацией и периодами электро-окисляющего воздействия силы и плотности тока на разных этапах анаэробного сбраживания (гидролитической, ацидогенной,

¹² Appendix 1

ацетатогенной и метаногенной стадиях), так и в течении всего процесса сбраживания. При этом возможно два направления внедрения процесса электролиза для получения биоводорода при темновой ферментации и биометана во время метаногенеза. Так как в наших исследованиях является важным проверить и оптимизировать режим работы при комбинации анаэробного биореактора с электролизной ячейкой, то мы придерживались одного варианта комбинации субстрата (птичьего помета) с инокулятом.

ВЫВОДЫ

Во время комбинированной обработки происходят электроокислительные и электровосстановительные реакции в процессе анаэробного сбраживания с генерацией водорода и его вовлечением в автотрофный метаногенез, а также лизисом клеток и гидролизом сложных органических соединений.

Увеличение выхода биогаза и стимулирования роста микроорганизмов на терминальной стадии определено проведенным экспериментом. Так, объем биогаза, который выходил из биореактора-электролизера составил на 28 сутки 1525 мл из 640,5 мл метана, а в стандартных условиях (без обработки) уже на 28 сутки выход биогаза значительно упал до 50 мл, из которых 33,4 мл был метан. А также замечен потенциал в сокращении времени пребывания в анаэробных биореакторах и выходе большего количества биогаза. Дальнейшие исследования будут направлены на изучения разных режимов обработки в биореакторе-электролизере для оптимизации процесса выхода биогаза.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данный исследовательский проект выполнялся в рамках плановых научно-исследовательских работ кафедры экологии и природозащитных технологий Сумского государственного университета по темам «Оценка техногенной нагрузки региона при изменении промышленной инфраструктуры» согласно научно-технической программе Министерства образования и науки Украины (№ государственной регистрации 0121U114478).

APPENDIX 1 (ПРИЛОЖЕНИЕ 1)

¹**Fig. 1.** Publication frequency, keywords "bigas" and "electrolysis": (a) Scopus database; (b) Web of Science database

²**Fig. 2.** Samples of quail manure: a - raw; b - after dilution to a moisture content of 85%

³**Fig. 3.** Diagram of the laboratory bench-scale design of the classical bioreactor.

⁴**Fig. 4.** Schematic diagram of laboratory bioreactor-electrolyser

⁵**Fig. 5.** Anaerobic digestion process control parameters in combination with electrolysis

⁶**Fig. 6.** Anaerobic activated sludge in poultry manure digestion process, light microscopy

⁷**Fig. 7.** Methane and carbon dioxide content of biogas

^{8,9}**Table 1.** Biogas and methane yields

¹⁰**Fig. 8.** Comparative characteristics of the total yield of biogas and methane in it for the complete digestion period in the experiments with a combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control).

¹¹**Fig. 8.** Comparative characterization of changes in pH values in experiments with a combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control).

¹²**Fig. 9.** Comparative characteristic of changes in ORP values in experiments with the combination of bioreactor with electrolysis treatment (at the cathode and anode) and without treatment (control).

Литература (References)

- [1] Nuhu S.K., James Gyang J.A., Kwarbak J.J. Production and optimization of biomethane from chicken, food, and sewage wastes: The domestic pilot biodigester performance. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021, vol. 5, no. 100298. doi: 10.1016/j.clet.2021.100298.
- [2] Bouallagui H., Torrijos M., Godon J.J., Moletta R., Ben Cheikh R., Touhami Y., Delgenes J.P., Hamdi M. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. *Biochemical Engineering Journal*. 2004, vol. 21, no. 2, pp. 193–197. doi:10.1016/j.bej.2004.05.001
- [3] Leme R. M., Seabra J.E.A. Technical-economic assessment of different biogas upgrading routes from vinasse anaerobic digestion in the Brazilian bioethanol industry. *Energy*. 2017, vol. 119(C), pp. 754-766. doi:10.1016/j.energy.2016.11.029
- [4] Piñas J. A. V., Venturini O.J., Lora E. E. S., Roalcaba O. D. C. Technical assessment of mono-digestion and co-digestion systems for the production of biogas from anaerobic digestion in Brazil. *Renewable Energy*, 2017, vol. 117, pp. 447-458. doi:10.1016/j.renene.2017.10.085
- [5] Kuznetsova N. V., Drapalyuk N. A., Shchukina T. V. Anaerobic digestion technology improving by biogas production safety development. *IOP Conference Series: Materials Science and*

- Engineering*, vol. 687, no. 6. doi:10.1088/1757-899X/687/6/066076
- [6] Yang H. G., Chun H. Y., Pak D. Improvement of sludge anaerobic degradability by combined electro-flotation and electro-oxidation treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 90, pp. 44-48. doi:10.1016/j.bej.2014.05.010
- [7] Feki E., Khoufi S., Loukil S., Sayadi S. Improvement of anaerobic digestion of waste-activated sludge by using H₂O₂ oxidation, electrolysis, electro-oxidation and thermo-alkaline pretreatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, no. 19, pp. 14717–14726. doi:10.1007/s11356-015-4677-2
- [8] Zeng, Q., Huang, H., Tan, Y., Chen, G., Hao, T. Emerging electrochemistry-based process for sludge treatment and resources recovery: A review. *Water Research*, 2022, vol. 209, no. 117939. doi:10.1016/j.watres.2021.117939
- [9] Barrios J.A., Cano A., Rivera F.F., Cisneros M. E., Durán U. Efficiency of integrated electrooxidation and anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biotechnology for Biofuels*. 2021, vol. 14, no. 81. doi:10.1186/s13068-021-01929-7
- [10] Xu X. J., Wang W. Q., Chen C., Xie P., Liu W. Z., Zhou X., Wang X. T., Yuan Y., Wang A. J., Lee D. J., Yuan Y. X., Ren N. Q. Bioelectrochemical system for the enhancement of methane production by anaerobic digestion of alkaline pretreated sludge. *Bioresource technology*, 2020, vol. 304, no. 123000. doi:10.1016/j.biortech.2020.123000
- [11] Heng G.C., Isa M.H., Lock S.S.M., Ng C.A. Process optimization of waste activated sludge in anaerobic digestion and biogas production by electrochemical pre-treatment using ruthenium oxide coated titanium electrodes. *Sustainability*, 2021, vol. 13(9), no. 4874. doi:10.3390/su13094874
- [12] Hou H., Li Z., Liu B., Liang S., Xiao K., Zhu Q., Hu S., Yang J., Hu J., Biogas and phosphorus recovery from waste activated sludge with protocatechuic acid enhanced fenton pretreatment, anaerobic digestion and microbial electrolysis cell. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 704, no. 135274. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135274>
- [13] Arenas, C. B., González, R., González, J., Cara, J., Papaharalabos, G., Gómez, X., & Martínez, E. J. Assessment of electrooxidation as pre- and post-treatments for improving anaerobic digestion and stabilisation of waste activated sludge. *Journal of Environmental Management*, 2021, vol. 288, no. 112365. doi:10.1016/j.jenvman.2021.112365
- [14] Heng G. C., Isa M. H., Lock S. S. M., Ng C. A. Process optimization of waste activated sludge in anaerobic digestion and biogas production by electrochemical pre-treatment using ruthenium oxide coated titanium electrodes. *Sustainability*, 2021, vol. 13, no. 9, 4874. doi:10.3390/su13094874
- [15] Gao L, Liu W, Cui M, Y. Zhu, L. Wang, A. Wang, C. Huang. Enhanced methane production in an up-flow microbial electrolysis assisted reactors: Hydrodynamics characteristics and electron balance under different spatial distributions of bioelectrodes. *Water Research*, 2021, vol. 191, no. 116813. doi:10.1016/j.watres.2021.116813
- [16] Hassanein A., Witarasa F., Lansing S., Qiu L., Liang Y. Bio-electrochemical enhancement of hydrogen and methane production in a combined anaerobic digester (AD) and microbial electrolysis cell (MEC) from dairy manure. *Sustainability*, 2020, vol. 12, no. 20,:8491. doi:10.3390/su12208491
- [17] Cerrillo M., Viñas M., Bonmatí A. Anaerobic digestion and electromethanogenic microbial electrolysis cell integrated system: Increased stability and recovery of ammonia and methane. *Renewable Energy*, 2018, vol. 120, pp. 178–189. doi:10.1016/j.renene.2017.12.062
- [18] Li L., Cai C., Chen Y., Liu H., Liu R., Yang D., Dong B., Dai X. Secondary acidogenic fermentation of waste activated sludge via voltage supplementation: Insights from sludge structure and enzymes activity. *The Science of the total environment*, 2021, vol. 797, no. 149161. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149161
- [19] Bao H., Yang H., Zhang H., Yichen L., Su H., Shen M. Improving methane productivity of waste activated sludge by ultrasound and alkali pretreatment in microbial electrolysis cell and anaerobic digestion coupled system. *Environmental Research*, 2019, vol. 180, no. 108863. doi:10.1016/j.envres.2019.108863
- [20] Jafari M., Botte G.G. Electrochemical treatment of sewage sludge and pathogen inactivation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, vol. 51, pp. 119–130. doi:10.1007/s10800-020-01481-6
- [21] Kuppam C., Pandit S., Kadier A., Dasagrhandi C., Velpuri J. Biohydrogen production: Integrated approaches to improve the process efficiency. *Microbial Applications*, 2017, vol. 1, pp. 189-210. doi:10.1007/978-3-319-52666-9_9
- [22] Shtepa V., Balintova M., Chernysh Y., Chubur V., Demcak S., Gautier M. Rationale for the combined use of biological processes and AOPs in wastewater treatment tasks. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 16, 7551. doi:10.3390/app11167551
- [23] Zeng, Q., Zan, F., Hao, T., Biswal, B. K., Lin, S., van Loosdrecht, M. C. M., Chen, G. Electrochemical pretreatment for stabilization of waste activated sludge: Simultaneously enhancing dewaterability, inactivating pathogens

and mitigating hydrogen sulfide. *Water Research*, 2019, vol. 166, no. 115035. doi:10.1016/j.watres.2019.115035 19
 [24] Arenas Sevillano C.B.; Chiappero M.; Gomez X.; Fiore S.; Martínez E.J. Improving the anaerobic

digestion of wine-industry liquid wastes: Treatment by electro-oxidation and use of biochar as an additive. *Energies*, 2020, vol. 13, no. 22, 5971. doi:10.3390/en13225971

Сведения об авторах.



Черныш Елизавета Юрьевна, доктор технических наук, Сумской государственной области научных интересов: биотехнологические процессы защиты окружающей среды, процессы.
 E-mail: e.chernish@ssu.edu.ua



Пляцук Леонид Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, Сумской государственной области научных интересов: процессы и аппараты природозащитных технологий
 E-mail: l.plyacuk@ecolog.sumdu.edu.ua



Штепа Владимир Николаевич, доктор технических наук, Международный инновационно-прикладной центр «Водная Артерия»
 Область научных интересов: электротехнологическое оборудование и процессы защиты окружающей среды.
 E-mail: aquartery@ecolog.sumdu.edu.ua



Чубур Виктория Сергеевна, аспирантка, Сумской государственной области научных интересов: интенсификация процессов анаэробного сбраживания отходов, экологическая безопасность технологий
 E-mail: v.chubur@ecolog.sumdu.edu.ua



Данилов Дмитрий Владимирович, магистрант, Сумской государственной области научных интересов: возобновляемые источники энергии.
 E-mail: dmitr.lis2014@gmail.com