

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ МЕТАНОГЕНЕЗУ ПІД ВПЛИВОМ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ

М. М. Заблодський, доктор технічних наук, професор

Національний університет біоресурсів і природокористування України

П. Б. Клендій, кандидат технічних наук, доцент

ВП НУБіП України «Бережанський агротехнічний інститут»

О. П. Дудар, викладач

ВСП «Бережанський фаховий коледж НУБіП України»

E-mail: [pklen @i.ua](mailto:pklen@i.ua)

Анотація. Нині утилізація відходів суворо регулюється урядами, щоб зменшити забруднення ґрунту, води та повітря, спричинене похованням та прямим скиданням відходів у воду. Анаеробне зброджування рекламувалося як засіб боротьби з органічними відходами, що водночас задовольняє енергетичні потреби людства. Процес включає виробництво біогазу шляхом мікробного розкладання органічних сполук без кисню, зменшує обсяг органічної речовини, що підлягає видаленню. Анаеробне зброджування виробляє дигестат, багатий на поживні речовини, які можуть мати сільськогосподарську цінність, і виробляє біогаз, багатий метаном, які можуть використовуватися як паливо безпосередньо або можуть бути перетворені на стиснений природний газ і скраплений природний газ.

Мета дослідження - визначити вплив магнітних полів на фізико-хімічні процеси метаногенезу та вихід біогазу при ферментації гною свиней.

У роботі висвітлюється питання впливу низькочастотного електромагнітного поля на фізико-хімічні процеси анаеробного бродіння гною свиней. Розглянуто кінетику хімічних реакцій у субстратах під дією магнітного поля та вплив його на розчинність солей, кислот і лугів в розчинах, а також на окислювально-відновний потенціал, значення рН та електрофізичні параметри субстрату в процесі метаногенезу. Досліджено вихід біогазу при впливі низькочастотного електромагнітного поля на процес анаеробного зброджування субстрату і без впливу.

Ключові слова: метаногенез, електромагнітне поле, фізико-хімічні процеси, субстрат, біогаз

Актуальність. За останні кілька десятиліть управління відходами стало однією з найголовніших проблем у всьому світі. Утилізація відходів суворо

регулюється урядами, щоб зменшити забруднення ґрунту, води та повітря, спричинене похованням та прямим скиданням відходів у воду. Анаеробне зброджування (АЗ) рекламувалося як засіб боротьби з органічними відходами, що водночас задовольняє енергетичні потреби людства. Процес включає виробництво біогазу шляхом мікробного розкладання органічних сполук без кисню. АЗ зменшує обсяг органічної речовини, що підлягає видаленню, виробляє дигестат, багатий на поживні речовини, які можуть мати сільськогосподарську цінність, і виробляє біогаз, багатий метаном, які можуть використовуватися як паливо безпосередньо або можуть бути перетворені на стиснений природний газ і скраплений природний газ.

Якість біогазу та дигестату сильно залежить від балансу чотирьох стадій процесу АЗ, а саме: гідролізу, ацидогенезу, ацетогенезу та метаногенезу. Біохімічні реакції, які протікають на цих чотирьох стадіях, регулюються мікробним співтовариством в реакторі АЗ, при цьому продукти та побічні продукти, що утворюються на кожній стадії, впливають на попередню та наступні стадії. Це означає, що в системі необхідний збалансований мікробний консорціум бактерій гідролізу, ацидогенних бактерій, ацетогенів і метаногенів. Так само склад сировини або суміші вихідних матеріалів у системі АЗ впливатиме на хід та ефективність кожної з чотирьох стадій.

На першому етапі гідролізу складні вуглеводи, білки та жири гідролізуються до цукрів, амінокислот та жирних кислот відповідно. Потім ці мономери перетворюються на леткі жирні кислоти (ЛЖК), спирти та гази на другій стадії (ацидогенез). Концентрація ЛЖК істотно впливає на метаногенез і є одним із ключових показників процесу. На третій стадії ацетогенезу кислоти та спирти перетворюються на оцтову кислоту, водень, вуглекислий газ та інші гази. На четвертій та останній стадії, метаногенезі, гідрогенотрофні метаногени використовують водень і двоокис вуглецю або форміат для виробництва метану, в той час як ацетокластичні метаногени виробляють метан з ацетату, отриманого на другій та третій стадіях.

У системах АЗ, що добре керуються, всі чотири етапи ідеально синхронізовані, наприклад, концентрація ЛЖК контролюється активними

метаногенними бактеріями. Однак більш висока швидкість утворення кислоти в порівнянні з утворенням метану призведе до накопичення кислот з часом і призведе до виходу з ладу метантенка, явище, відомому як «кислотний збій». Така ситуація зазвичай виникає, коли в сировині присутні високі концентрації цукрів, що легко розкладаються. Інші проблеми можуть виникнути, коли в сировині багато азоту, тому що це може призвести до утворення високих концентрацій аміаку, який токсичний для метаногенів, що утворюються на третій стадії (ацетогенез).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Колонії мікроорганізмів – анізотропні, тому їх гідратація також є анізотропною. Клітини мають негативний заряд, отже, взаємодіють із молекулами води, утворюючи водневі зв'язки [1]. Анаеробні процеси здійснюються через фізичні взаємодії, у тому числі необхідний безпосередній контакт гідролітичних бактерій з твердим субстратом гідролізується і просторовий симбіоз ацетатогенів і метаногенів з субстратом. Молекули води та оцтової кислоти полярні. На Рис..1 показані схеми взаємодії молекулярних та іонних структур субстрату під час генерації метану. Два різні процеси переробки фракцій субстрату метаногенними бактеріями (рис.1, а) представляються такими рівняннями:



На рис.1, б показано розподіл складових вектора швидкості в момент зіткнення рухомих сферичних заряджених частинок.

Необхідно відзначити, що зазначені процеси здійснюються двома різними видами метаногенних бактерій. Анаеробна деградація біополімерів здійснюється багатовидовою мікробною асоціацією, яка об'єднується міцними трофічними зв'язками. Обов'язковими компонентами спільноти є первинні анаероби гідролітичної мікрофлори (гідролізують біополімери), бродильної мікрофлори (зброджують молекули мономерів), ацетогенної мікрофлори (перетворюють різноманітні продукти бродіння в субстрати метаногенезу) і вторинні анаероби – метаноутворюючі археї.

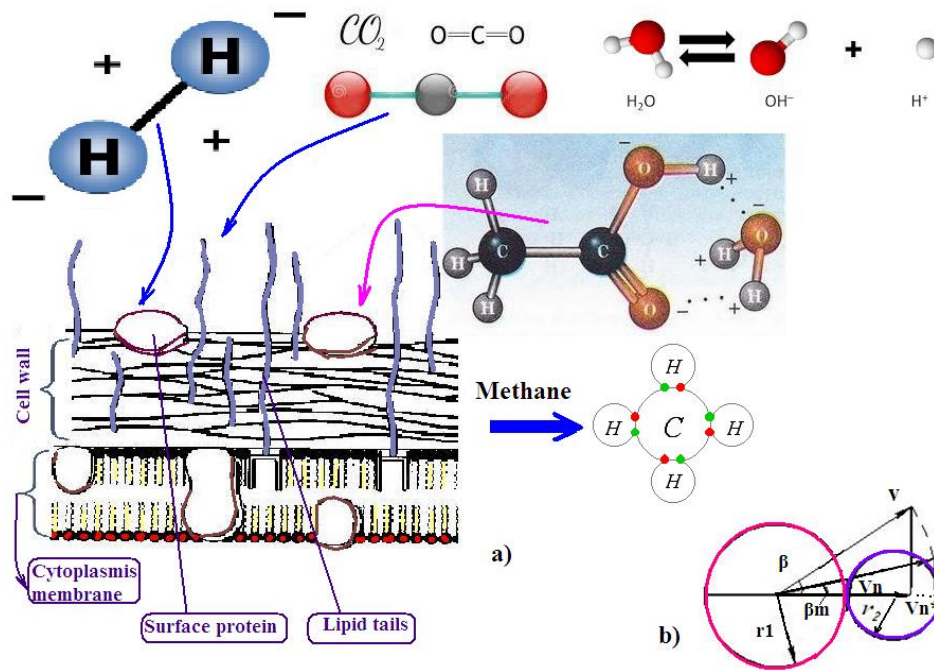


Рис.1. Схема взаємодії молекулярних та іонних структур субстрату з метаногенними бактеріями при генерації метану

Перш за все проаналізуємо механізм взаємодії заряджених часток (іонів), полярних молекул і можливості впливу магнітного поля на кінетику хімічних реакцій в субстраті.

Розглянемо пару сферичних часток (іонів) з радіусами r_1 і r_2 , які попередньо рухались зі швидкостями $\vec{v}_1$ і $\vec{v}_2$. Тоді, у момент співударяння вектор відносної швидкості становить: $\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$, а центри часток будуть знаходитися на відстані $(r_1 + r_2)$ (рис..1.,б). Нормальна складова відносної швидкості визначається як: $v_n = v \cos \beta$. Швидкість хімічної реакції ω залежить від багатьох чинників і визначається за формулою [2]:

$$\omega = p \frac{n_i n_j}{\sigma_{ij}} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}} (r_1 + r_2)^2 \exp(-mv_n^2 N_a / 2RT), \quad (1)$$

де v_n^* – мінімальне значення нормальної складової швидкості частки, при якому відбувається хімічна реакція, м/с; N_a – число Авогадро, молекул/моль; R –

універсальна газова стала, Дж/моль·К, n_i, n_j – кількість часток i - та j -го сорту в одиниці об'єму, p – стеричний множник, що характеризує ймовірність хімічного перетворення при зіткненні, σ_{ij} – фактор симетрії, $\sigma_{ij} = 1$ для пар, які утворені частками i та j ; $\sigma_{ij} = 2$ для пар, які утворені частками i .

Відмітимо, що швидкість хімічної реакції залежить перш за все від кінетичної енергії відносного руху вздовж лінії центрів, яка визначається нормальною складовою швидкості. При потраплянні іона в магнітне поле на нього діє сила Лоренца, яка діє як відцентрова сила, що змінює тільки напрям руху іона і не змінює його кінетичну енергію та швидкість за модулем, при цьому рух іона відбувається колом радіуса r [3]:

$$F = \frac{m_i v^2}{r} = qBv \sin \alpha, \quad (2)$$

де q – заряд іона, Кл; B – магнітна індукція, Тл; v – швидкість руху іона, м/с; α – кут між напрямом поля і рухом іона, град., m_i – маса іона.

Нормальна складова швидкості іона, при якій відбувається хімічна реакція (рис.1.,б) [2]:

$$v_{n*} = v \cos \beta_m, \quad (3)$$

де β_m – кут між вектором швидкості і лінією, яка з'єднує центри часток, при магнітній обробці, град.

При магнітній обробці субстрату ($\alpha=90^\circ$) внаслідок дії сили Лоренца змінюється нормальна складова швидкості іона:

$$\Delta v_n = r q_i B (\cos \beta_m - \cos \beta) / m_i, \quad (4)$$

Як випливає з виразу (4), зміна нормальної складової швидкості іона залежить від магнітної індукції та виду іонів (їх маси і заряду). Формула (4) дає також пояснення необхідності переманічування, оскільки при певній орієнтації іонів різниця косинусів кутів може бути від'ємною, то зміна напрямку вектора магнітної індукції B буде сприяти зміні орієнтації іонів і, відповідно, зростанню приросту швидкості вздовж лінії центрів іонів. При обробці розчинів у магнітному полі зміна

нормальної складової швидкості іона: $\Delta v_n = KB$, де K – коефіцієнт, який залежить від концентрації та виду іонів, а також кількості перемагнічувань, м/с·Тл.

Внаслідок зміни нормальної складової швидкості іонів при магнітній обробці зміниться кінетична енергія відносного руху іонів вздовж лінії центрів:

$$E_{nm} = \frac{mv_{n*}^2}{2} = \frac{m(v_{n*} + \Delta v_n)^2}{2}, \quad (5)$$

Тому в хімічну реакцію будуть вступати іони зі швидкістю v , меншою за критичне значення v^* , що призводить до зростання швидкості хімічної реакції ω_m [2]:

$$\omega_m = pn_i n_j (8\pi kT/m)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 \exp(-m(v_{n*} - \Delta v_n)^2 N_a / 2RT), \quad (6)$$

$$\omega_m = \omega \exp(mN_a (K^2 B^2 + 2KBv) / 2RT). \quad (7)$$

Таким чином, швидкість хімічних реакцій у субстратах під дією магнітного поля зростає і визначається квадратом магнітної індукції і швидкістю руху іонів.

Модель впливу магнітного поля на розчинність кислот і мінеральних речовин

Для утворення своїх клітин бактерії потребують поживних речовин (вітаміни, мікроелементи та мінеральні речовини), які надходять до біореактора разом з відходами тваринного та рослинного походження. Взаємодія електролітів з водою є хімічною реакцією, яка призводить до руйнування іонних або молекулярних кристалів або молекул та утворення гідратованих іонів. Тому як і для будь-якої хімічної реакції внаслідок дії магнітного поля на розчин прискорюється хімічна реакція утворення іонів і зростає ступінь електролітичної дисоціації [2]:

$$\alpha_m = \alpha e^{\frac{mN_a (K_i^2 B^2 + 2K_i Bv)}{2RT}}. \quad (8)$$

де α_m і α – ступінь електролітичної дисоціації речовини після і до обробки у магнітному полі, v – швидкість руху субстрату в магнітному полі, м/с.

Пікові значення зростання швидкості хімічної реакції, утворення іонів і ступені електролітичної дисоціації встановлені експериментально і спостерігаються при

встановленні рівнів магнітної індукції, які не перевищують 500 мТ. Подальше зростання магнітної індукції веде до пригнічення означених процесів.

При дисоціації із однієї молекули утворюється $\zeta +$ катіонів із валентністю $Z +$ та $\zeta -$ аніонів із валентністю $Z -$. Позначимо через β добуток цих величин. Таким чином, дія магнітного поля на розчини сприяє кращій розчинності солей, кислот та лугів. Оскільки бактерії споживають мінеральні елементи у дисоційованому стані, у вигляді іонів, то це сприяє стимуляції їх росту.

Модель впливу магнітного поля на окислювально-відновний потенціал та pH субстрату

Під дією магнітного поля на розчини зростає швидкість хімічних реакцій, внаслідок чого збільшується концентрація продуктів реакції [2,4]. Зміну pH можна представити як [2]

$$\Delta pH = -\frac{mN_a K}{2,3RT} \left(\frac{KB^2}{2} + vB \right), \quad (9)$$

Зміна окислювально-відновного потенціалу (ОВП) розчину визначається за рівнянням Нернста [2]:

$$\Delta RP = \frac{mN_a K}{zF} \left(\frac{KB^2}{2} + vB \right). \quad (10)$$

Модель впливу магнітного поля на питому електропровідність субстрату

При русі іона на нього діють сили електричного поля, тертя і взаємодії між іонами та молекулами розчинника. Під дією дифузійного потенціалу іони починають упорядкований рух, створюючи при цьому електричний струм I . Сила струму буде дорівнювати сумарному заряду позитивно і негативно заряджених іонів, у тому числі тих, які проходять через пори в мембрані [2]

$$I = \frac{a^2 \varphi}{L} \sum_{i=1}^k f_i \alpha_i \beta_i C_i (\lambda_{i+}^0 + \lambda_{i-}^0) = \frac{a^2 \varphi}{L} \sum_{i=1}^k f_i \alpha_i \beta_i \lambda_i^0 C_i, \quad (11)$$

де λ_i^0 - рухливість іона, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, a – розмір пори, м, f_i – коефіцієнт електропровідності; C_+ , C_- – концентрації відповідно катіонів і аніонів, $\text{моль} / \text{м}^3$

За законом Ома густина струму

$$j = \gamma E = \gamma \frac{\Phi}{L}, \quad (12)$$

де j – густина струму, А/м²; γ – електролітична провідність, См/м; E – напруженість електричного поля, В/м.

Із рівнянь (11) і (12) отримаємо вираз для густини струму:

$$j = \frac{I}{S} = \frac{a^2 \Phi}{SL} \sum_{i=1}^k f_i \alpha_i \beta_i \lambda_i^0 C_i, \quad (13)$$

де S – площа мембрани, м².

Тоді, порівнявши вирази (12) і (13), можна зробити висновок, що питома електропровідність клітини бактерії

$$\gamma = \frac{a^2}{S} \sum_{i=1}^k f_i \alpha_i \beta_i \lambda_i^0 C_i. \quad (14)$$

Під дією магнітного поля питома електропровідність клітини становитиме [2]:

$$\gamma = \frac{(a + K_M B/\tau)(a + K_M B/\tau + K_K K_\theta Bv)}{S} \sum_{i=1}^k f_i \alpha_i \beta_i \lambda_i^0 C_i e^{\frac{mN_a(K_i^2 B^2 - 2K_i Bv)}{2RT}}. \quad (15)$$

Мета дослідження - визначити вплив магнітних полів на фізико-хімічні процеси метаногенезу та вихід біогазу при ферментації гною свиней.

Матеріали та методи дослідження. У дві ємності заливалися однакові порції субстрату по 225 г, що складається з 200 мл затравки діючого біореактора і додатково внесеної порції 25 г гною свиней. На рис.2 показано розміщення ємностей із субстратом на платформі експериментальної установки, що забезпечує мезофільний температурний режим бродіння та періодичне перемішування

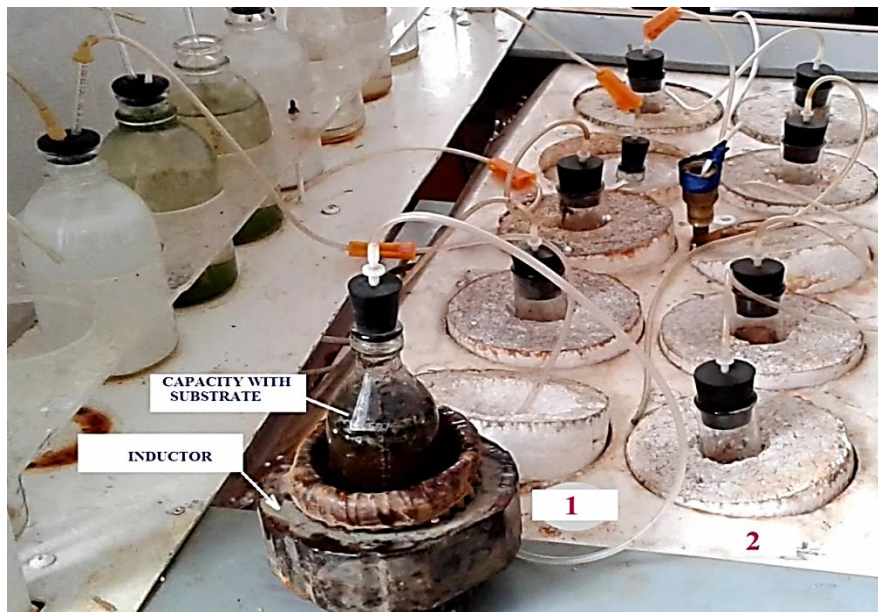


Рис.2. Схема розміщення ємностей із субстратом

Ємність під номером 1 розміщена в індукторі електромагнітного випромінювання, що створює магнітне поле, яке обертається, частотою 50 Гц і діючим значенням магнітної індукції 3,5 мТл. Електрична компонента електромагнітного випромінювання (напруженість електричного поля) виражена дуже слабо і під час експериментів не враховувалася. Після цього комплект ємність - індуктор закладається у відповідну комірку платформи. Субстрат в ємності під номером 2 (контрольний зразок) не підлягав впливу магнітного поля. Установку електромагнітного випромінювання вмикали двічі на день протягом 15 хв. Вимірювання значень рН, ЕРС та електричного опору проводили відповідно приладами рН-301 і Р 577 через кожні 5 днів ферментації протягом 25 днів.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати досліджень (рис.3., рис.4, рис.5) вказують на те, що ефекти зміни ОВП і рН повторюються вже для іншого субстрату і під впливом обертового електромагнітного поля з рівнем магнітної індукції 0,0035 Тл максимуму виходу біогазу та біометану, який припадає на 9-11 день бродіння (рис.6), що співпадає з початком періоду стабілізації рН.

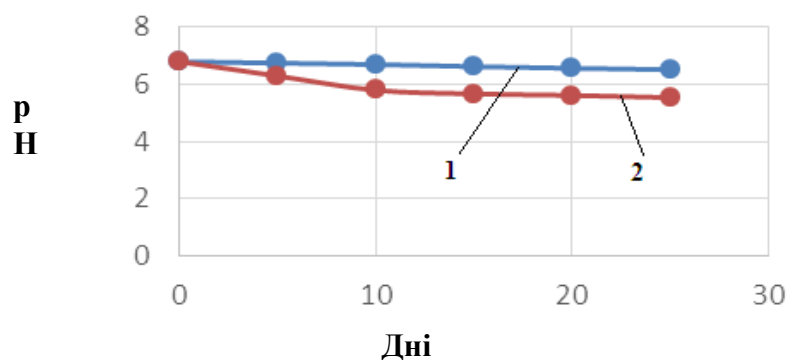


Рис.3. Зміна значення рН при анаеробному зброджуванні гною свиней:
1 – при впливі електромагнітного поля на субстрат; 2 – без впливу

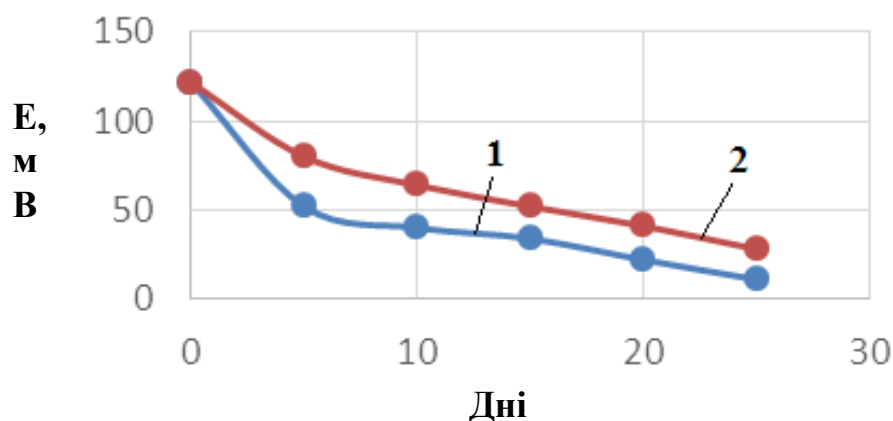


Рис. 4. Зміна значення ЕРС при анаеробному зброджуванні гною свиней:
1 – при впливі електромагнітного поля на субстрат; 2 – без впливу

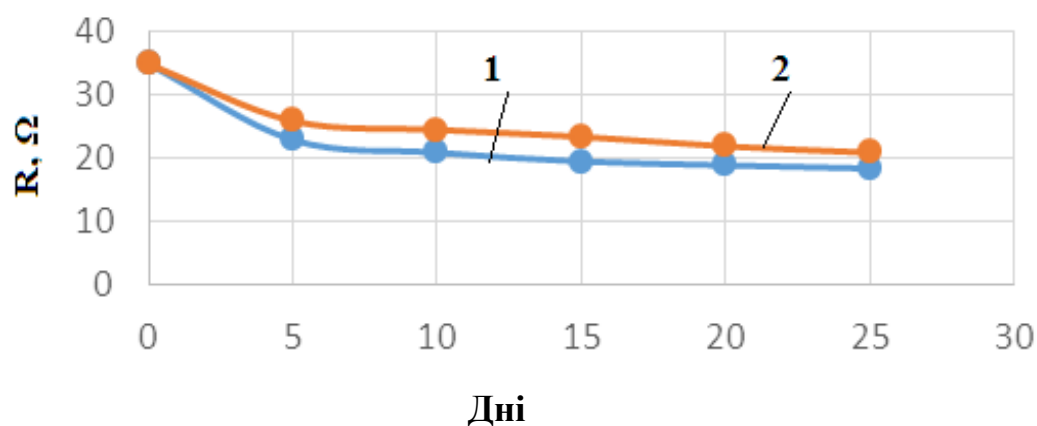


Рис. 5. Зміна значення електричного опору при анаеробному зброджуванні гною свиней:
1 – при впливі електромагнітного поля на субстрат; 2 – без впливу

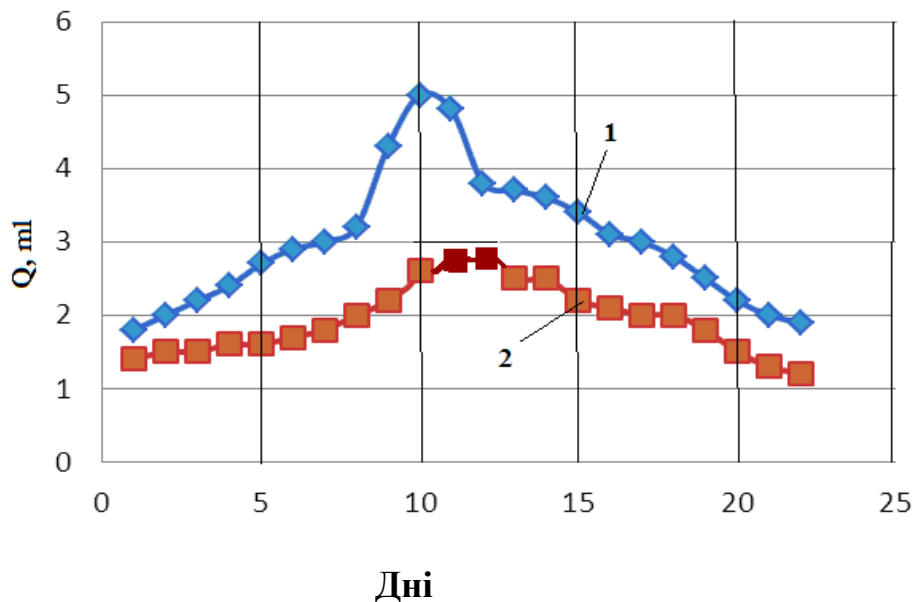


Рис.6. Вихід біометану під впливом магнітного поля на підкладку (1) і без впливу магнітного поля (2)

На біостимуляцію метановиділення впливають такі фактори: стимуляція росту та генерації метаногенних мікроорганізмів; збільшення швидкості хімічних реакцій; орієнтація та частота магнітного поля і періодичність його впливу. У композиції ферментаційного субстрату молекулярний рух координується частотою магнітного змінного поля, що призводить до збільшення ймовірності контакту полярних частин метаногенних мікроорганізмів та органічної маси. Відкриття області біохімічної ізотопії показали, що ферментативний синтез АТФ і ДНК йде через стадію утворення іон-радикальної пари, подальша еволюція якої залежить від участі ядерного спина магнітного ізоотопу ^{25}Mg і впливу зовнішнього магнітного поля. У діапазоні 0-4,5 мТл колонієутворююча здатність збільшується практично для всіх бактеріальних клітин, що пов'язано, ймовірно, із впливом зовнішнього магнітного поля на внутрішньоклітинні ферментативні іон-радикальні процеси [5]. Враховуючи високу концентрацію магнію в субстраті, у тому числі магнітного ізоотопу ^{25}Mg , можна припустити його участь у процесі інтенсифікації метаногенезу.

Висновки і перспективи. Проведені дослідження впливу низькочастотного електромагнітного поля на фізико-хімічні процеси анаеробного бродіння гною свиней показують що:

- швидкість хімічних реакцій у субстратах зростає і визначається квадратом магнітної індукції та швидкістю руху іонів;
- сприяє кращій розчинності солей, кислот та лугів. Оскільки бактерії споживають мінеральні елементи у дисоційованому стані, у вигляді іонів, то це сприяє стимуляції їх росту;
- значення рН підтримується в межах комфортних умов існування метаноутворюючих мікроорганізмів;
- змінюються електричні параметри, а саме зменшується електричний опір і ЕРС субстрату;
- збільшується вихід біогазу (при максимальному виході на 9-11 день) в середньому на 60 %.

Список використаних джерел

1. Никифоров А. Ю., Никифорова Л.О., Будаева В. А. Влияние электростатического поля на биосистемы. Материалы XI Международной научно-практической конференции TRENDS OF MODERN SCIENCE - 2015 = Тенденции современной науки - 2015. С. 31-39. Editor: Michael Wilson. 2015 Издательство: Science and education LTD http://www.rusnauka.com/9_SNP_2015/Biologia/9_188565.doc.htm
2. Kozyrskiy V., Zablodskiy M., Savchenko V., Sinyavsky O. The Magnetic Treatment of Water Solutions and Seeds of Agricultural Crops. Advanced Agro-Engineering Technologies for Rural Business Development. IGI Global, 2019. P. 256 – 292 DOI: 10.4018/978-1-5225-7573-3.ch010 <https://www.igi-global.com/chapter/the-magnetic-treatment-of-water-solutions-and-seeds-of-agricultural-crops/225688>
3. Cardiac Electrophysiology: From Cell to Bedside E-Book. Douglas P. Zipes, Jose Jalife, William Gregory Stevenson Elsevier Health Sciences, 13 may 2017. 1120 p.
4. Zablodskiy M., Klendiy P., Gritsyuk V. The Influence of a Rotating Magnetic Field on the Intensity of Methane Formation in a Bioreactor, 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 507-511. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8783810>
5. Letuta, U. G. , Tikhonova, T. A. Magnetic Fields and Magnetic Isotope ²⁵Mg Effects on Biofilms Formation by Bacteria E. coli. Dokl Biochem Biophys. 2019 May; 484(1): 85–87. Published online 2019 Apr 22. doi: 10.1134/S160767291901023X

References

1. Nikiforov, A. Yu.. Nikiforova, L. O., Budaeva. V. A. (2015). Influence of the electrostatic field on biosystems./ / Materials of the XI International Scientific and Practical Conference TRENDS OF MODERN SCIENCE - 2015 = Trends of modern

science - 2015. P. 31-39. Editor: Michael Wilson. 2015 Publisher: Science and education LTD.

http://www.rusnauka.com/9_SNP_2015/Biologia/9_188565.doc.htm

2. Kozyrskiy, V., Zablodskiy, M., Savchenko, V., Sinyavsky, O. (2019). The Magnetic Treatment of Water Solutions and Seeds of Agricultural Crops. Advanced Agro-Engineering Technologies for Rural Business Development. IGI Global, 256 – 292. DOI: 10.4018/978-1-5225-7573-3.ch010 <https://www.igi-global.com/chapter/the-magnetic-treatment-of-water-solutions-and-seeds-of-agricultural-crops/225688>

3. Cardiac Electrophysiology: From Cell to Bedside (2017). E-Book. Douglas P. Zipes, Jose Jalife, William Gregory Stevenson Elsevier Health Sciences, 13 may 2017, 1120.

4. Zablodskiy, M., Klendiy, P., Gritsyuk, V. (2019). The Influence of a Rotating Magnetic Field on the Intensity of Methane Formation in a Bioreactor," 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Ukraine, 507-511. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8783810>

5. Letuta, U. G. , Tikhonova, T. A. (2019). Magnetic Fields and Magnetic Isotope ²⁵Mg Effects on Biofilms Formation by Bacteria E. coli. (2019). Dokl Biochem Biophys. 2019 May; 484(1): 85–87. Published online 2019 Apr 22. doi: 10.1134/S160767291901023X

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF METHANOGENESIS UNDER THE INFLUENCE OF THE ELECTROMAGNETIC FIELD

M. Zablodskiy, P. Klendiy, O. Dudar

Abstract. *Currently, waste disposal is strictly regulated by governments to reduce soil, water and air pollution caused by burial and direct discharge of waste into water. Anaerobic digestion has been touted as a means of dealing with organic waste while meeting humanity's energy needs. The process involves the production of biogas by microbial decomposition of organic compounds without oxygen, reducing the amount of organic matter to be removed. Anaerobic digestion produces a nutrient-rich digestate that can have agricultural value and produces methane-rich biogas that can be used as fuel directly or can be converted to compressed natural gas and liquefied natural gas.*

The purpose of the study is to determine the influence of magnetic fields on the physicochemical processes of methanogenesis and the output of biogas during the fermentation of pig manure.

The work highlights the issue of the influence of a low-frequency electromagnetic field on the physicochemical processes of anaerobic fermentation of pig manure. The kinetics of chemical reactions in substrates under the influence of a magnetic field and its effect on the solubility of salts, acids and alkalis in solutions, as well as on the redox potential, pH value and electrophysical parameters of the substrate in the process of methanogenesis are considered. The yield of biogas under the influence of a low-frequency electromagnetic field on the process of anaerobic fermentation of the substrate and without influence was studied.

Key words: *methanogenesis, electromagnetic field, physical and chemical processes, substrate, biogas*