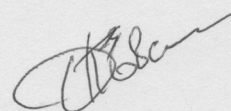


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Саратовский государственный аграрный университет им. Н. И. Вавилова»**

**На правах рукописи**

**ЕВСТАФЬЕВ Денис Петрович**



**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ АНАЭРОБНОЙ  
ПЕРЕРАБОТКИ БИООТХОДОВ ПРИМЕНЕНИЕМ  
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ pH**

**Специальность 05.20.02 –**

**«Электротехнологии и электрооборудование в сельском хозяйстве»**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Научный руководитель:**

**кандидат технических наук,**

**доцент Шаруев Н.К.**

**Саратов 2014**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ОГЛАВЛЕНИЕ.....</b>	<b>2</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Обоснование основного контролируемого параметра.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Особенности технологии анаэробной переработки биоотходов.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3. Анализ физико-механических свойств и химического состава биоотходов.....</b>	<b>27</b>
<b>1.4. Обзор существующих способов измерения рН.....</b>	<b>35</b>
<b>1.5. Постановка задач исследования.....</b>	<b>56</b>
<b>2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ рН.....</b>	<b>58</b>
<b>2.1. Методика исследования.....</b>	<b>58</b>
<b>2.2. Основы дисперсного анализа.....</b>	<b>62</b>
<b>2.3. Модель измерительной ячейки.....</b>	<b>69</b>
<b>2.4. Теоретическое обоснование параметров электротехнического устройства контроля рН биоотходов.....</b>	<b>76</b>
<b>2.4.1. Теоретическое обоснование параметров первичного преобразователя при диэлькометрическом контроле рН биоотходов...</b>	<b>79</b>
<b>2.4.2. Теоретическое обоснование параметров вторичного преобразователя и выбор электрической схемы электротехнического устройства контроля рН биоотходов.....</b>	<b>86</b>
<b>2.5. Выводы по главе.....</b>	<b>94</b>
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ рН В ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....</b>	<b>96</b>

<b>3.1. Методика исследования.....</b>	<b>96</b>
<b>3.2. Разработка электротехнического устройства контроля рН биотходов.....</b>	<b>102</b>
<b>3.3. Испытание электротехнического устройства контроля рН биотходов в лабораторных и производственных условиях .....</b>	<b>112</b>
<b>3.3.1. Испытание электротехнического устройства контроля рН биотходов в лабораторных условиях.....</b>	<b>112</b>
<b>3.3.2. Результаты экспериментальных исследований на 4-реакторной БГУ.....</b>	<b>114</b>
<b>3.3.3. Испытание ЭУК рН биотходов в БГУ-1,25 м<sup>3</sup> в производственных условиях.....</b>	<b>122</b>
<b>Выводы по главе.....</b>	<b>131</b>
<b>4. ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ.....</b>	<b>132</b>
<b>Выводы по главе.....</b>	<b>138</b>
<b>ОЩИЕ ВЫВОДЫ.....</b>	<b>139</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>141</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>158</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследований.** Всё большее внимание в мире уделяется использованию биоотходов для производства биогаза и эффлюента путем анаэробного сбраживания. По оценкам аналитиков, рынок биогаза продолжает стремительно развиваться, замещая другие энергоносители в общей структуре энергетического баланса ряда стран. Актуальность развития данной технологии не подлежит сомнению, так как потребление энергии к 2030 г. возрастет на 60 %, что потребует увеличения производства различных видов энергоносителей [43]. Так, страны ЕС уже к 2020 г. планируют выйти на объемы производства биогаза, эквивалентные 36,29 млрд м<sup>3</sup> природного газа.

Объемы выхода биоотходов в РФ составляют 250 млн т, из которых 150 млн т приходится на животноводство и птицеводство, а 100 млн т – на растениеводство. Если весь вырабатываемый из биоотходов биогаз будет перерабатываться в когенерационных установках, то это позволит на четверть обеспечить суммарные потребности экономики в электроэнергии, на 15 % – в тепловой энергии, на 14 % – в природном газе или же полностью обеспечить сельские районы газом и тепловой энергией.

В РФ, владеющей достаточным количеством сравнительно дешевых природных энергоносителей, потребителями биогаза могут стать удаленные сельхозтоваропроизводители, имеющие естественную сырьевую базу и крайне низкую доступность к централизованным энергосетям [74], а также испытывающие большую потребность в экологически чистых дешевых биоудобрениях.

Эффективность использования технологии анаэробного сбраживания оценивается тремя параметрами: энергетическим, производством удобрения и экологическим [18]. Наиболее требовательным к совершенству технологии является энергетический параметр, который определяется удельным (общим) объёмным выходом биогаза из различных видов биоотходов при определённых значениях параметров технологического процесса (ТП). Для достижения

максимальной интенсивности ТП сбраживания биоотходов в реакторе необходимо создать наиболее благоприятные условия для групп микроорганизмов, соответствующих каждому из этапов сбраживания, в том числе и на стадии их подготовки до загрузки в реактор.

Современное производство биогаза немыслимо без строгого контроля и регулирования ТП. Быстрое и точное определение и регулирование основных параметров среды являются залогом получения максимального объемного выхода биогаза надлежащего качества. Исследователи технологии анаэробного сбраживания в результате многочисленных экспериментов установили, что основные параметры, гарантирующие стабильную интенсивность его протекания (физико-химический состав, температурный режим, химический состав разбавителя, дисперсность твёрдой фракции, гидродинамические процессы при загрузке, перемешивании и разгрузке) подконтрольны, и могут быть заданы. Параметром, связывающим вышеперечисленные параметры ТП анаэробной технологии, является показатель кислотности (щёлочности) среды. При этом изменение перечисленных параметров приводит к колебаниям уровня рН ( $5,2 \leq 7 \leq 8,4$ ) [8, 18, 163], что угнетающе влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, замедляя процесс выделения биогаза.

Оптимальное значение рН предварительно подготовленных к ферментации биоотходов обеспечивает начало процесса сбраживания сразу после его загрузки в метантенк, но не является гарантией его неизменности в процессе сбраживания. Поэтому практический интерес представляют не только возможные пределы колебаний рН в ходе процесса распада биоотходов, но и влияние этого показателя на конечный результат биопроцесса. Исследователи едины во мнении, что наиболее благоприятными условиями для размножения метанопродуцирующих микроорганизмов является нейтральная среда [8, 18, 33, 126, 163].

Для увеличения выхода биогаза используют различные способы и электротехнологии [34, 36, 37, 78, 82, 89, 101, 108, 117, 119, 120], воздействующие на биомассу и жизнедеятельность бактерий за счет различных способов нагрева, добавления различных субстратов, сбраживания в несколько этапов и т.п. Интенсифицировать процесс оказалось возможным также в результате применения более активных метаногенных микроорганизмов: исследователями японской фирмы «Мацусита электрик индастриал К°» получена массовая культура

обнаруженной ими бактерии *Methanobacterium kadomensis* St. 23, которая завершает процесс сбраживания и метаногенеза не за 18–25, а за 8 сут. Однако производство таких бактерий в промышленных масштабах ограничивается высокой стоимостью технологического оборудования [19, 20]. Известны электроимпульсные технологии, способствующие увеличению диффузии и разрушению корки [101], задерживающей выход биогаза, которые целесообразнее адаптировать на стадии подготовки биоотходов для ускорения измельчения, увеличения площади поверхности разлагаемых веществ. Таким образом, существующие технологии не исчерпывают реального потенциала относительно объема выхода биогаза.

Исследователи (Баадер В., Сассон А., Шпаар Д., Эдер Б., Шульц Х. и др.) считают, что ТП анаэробного сбраживания протекает в несколько этапов, каждому из которых соответствует своё оптимальное значение рН (для гидролизных и кислотообразующих бактерий – рН = 5,2–6,3, кислотоокисляющих – рН = 5,2–5,5, метанообразующих – рН = 6,6–7,0) [8, 33, 163]. При этом отклонение показателя от нормы ( $\pm 0,3$ ) замедляет процесс образования биогаза, и даже останавливает его. Таким образом, контроль и поддержание необходимой концентрации ионов водорода при анаэробном сбраживании биоотходов стабилизируют выход биогаза, т.е. рН становится управляющим параметром биогазовой технологии (БТ).

Использование промышленных рН-метров для оценки кислотности/щелочности среды сбраживания ограничивается рядом существенных недостатков [124]: необходимостью взятия проб, что невозможно в анаэробной среде; повышенной засоряемостью электродов вследствие необходимости их размещения непосредственно в ферментаторе; большой погрешностью измерения мутных и окрашенных растворов; сложностью в обслуживании из-за постоянных калибровочных мероприятий, что прерывает ТП и увеличивает время контроля.

Изучение особенностей процесса анаэробного сбраживания с целью создания нового электротехнического устройства контроля рН биоотходов, позволяющего дистанционно с точностью не хуже  $\pm 0,1$  ед. с необходимым быстродействием оценить уровень кислотности/щелочности среды, является актуальной научно-технической задачей.

Работа проводилась по приоритетному научному направлению развития ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова» в рамках модернизации инженерно-технического обеспечения АПК «Разработка ресурсосберегающих технологий энергообеспечения и электрификации систем и технических средств для энергоемких процессов на предприятиях АПК» и входит в перечень приоритетных направлений развития науки, технологий и техники, утвержденных Указом Президента РФ от 07.07.2011 № 899 «Технологии новых и возобновляемых источников энергии...».

Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью разработки электротехнического устройства контроля рН, позволяющего дистанционно и непрерывно измерять рН биоотходов с точностью не хуже  $\pm 0,1$  ед.

**Степень разработанности темы.** На основании фундаментальных трудов по электрохимии С.П.Л. Сёренсена, Б.П. Никольского, М.М. Шульца, А.А. Белюстина, Р.Г. Бейтса и др. разработаны теории стеклянного электрода и созданы первые рН-метры.

Проблемы разработки и исследования системы автоматического регулирования концентрации ионов водорода в питательном растворе рассмотрены в работах Е.Н. Живописцева.

Аналитическим и экспериментальным исследованиям электротехнических преобразователей, имеющих различное исполнение и вид конденсатора, посвящены работы М.М. Горбова, Ю. К. Зыбцева, Э. В. Кузьмина, П. П. Гришина и др.

Вопросы исследования основных параметров сельскохозяйственных продуктов с помощью автогенераторных самобалансирующихся трансформаторных мостов раскрыты в трудах В.П. Парусова, Г.П. Ерошенко, Н.К. Шаруева и др.

**Цель** – повышение эффективности технологии анаэробной переработки биоотходов за счет непрерывного и дистанционного измерения рН применением электротехнического устройства контроля с целью своевременной стабилизации его уровня добавлением раствора нейтрализатора.

**Задачи исследования:**

провести анализ существующих способов определения рН и обосновать применение диэлькометрического метода при контроле рН биоотходов;

разработать модель измерительной ячейки для контроля рН биоотходов;

обосновать параметры, разработать измерительную схему электротехнического устройства контроля рН и провести тарировочные испытания его опытного образца;

выполнить испытания электротехнического устройства контроля рН в лабораторных и производственных условиях и оценить технико-экономическую эффективность его применения в биогазовых установках.

**Научная новизна** заключается в следующем:

разработана модель измерительной ячейки, позволяющая контролировать рН биоотходов;

разработаны конструкции первичного преобразователя с оптимальным геометрическим параметром, и электрической схемы вторичного преобразователя электротехнического устройства контроля рН на частотах от 1 до 5 МГц;

разработана методика контроля рН при подготовке и анаэробном сбраживании биоотходов, позволяющая получать стабильный выход биогаза и эффлюент с улучшенными агрохимическими показателями.

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в: разработке модели измерительной ячейки с графическим отображением электрофизических процессов, происходящих в биомассе при воздействии электрического поля и её схемы замещения, которые позволяют аналитически выразить связь рН с составляющими биомассы; определении аналитических зависимостей рН от проводимости среды; разработке промышленной установки для переработки органических отходов на биогаз и биогумус (патент RU 104286 U1); создании нового электротехнического устройства контроля рН биоотходов, обеспечивающего погрешность измерения не более 0,1 ед. и повышенную стабильность показаний; разработке методики измерений рН с помощью электротехнического устройства, позволяющая за счёт непрерывного и дистанционного контроля за его уровнем своевременно добавлять раствор нейтрализатора в реактор биогазовой установки, что способствует повышению удельного выхода биогаза на 6–12 % с 1 м<sup>3</sup> его объёма при одновременном получении эффлюента с улучшенными агрохимическими показателями; сокращении продолжительности цикла с 25 до 18 сут. по сравнению с использованием потенциометрического метода; разработке первичного



преобразователя, который из-за оригинального технического исполнения подвержен засорению в меньшей степени.

Производственные испытания электротехнического устройства контроля рН в БГУ с объёмом реактора  $1,25 \text{ м}^3$  в ЗАО «Агрофирма «Волга» Марковского района Саратовской области показали, что предлагаемый способ интенсификации биопроцесса позволяет получать стабильный биогаз в диапазоне  $3,55\text{--}3,96 \text{ м}^3/\text{м}^3$  объема реактора при использовании смеси навоза КРС и отходов свиноводства. Испытание полученного эффлюента в УНПК «Агроцентр» Заводского района г. Саратова показали, что по сравнению с использованием минеральных удобрений срезка цветов увеличилась на 30 %.

**Методология и методы исследования.** В работе использованы аналитические и экспериментальные методы исследования для раскрытия закономерностей поведения ионов водорода и гидроксид-ионов в электрическом поле рабочей зоны первичного преобразователя. При решении поставленных задач использованы законы и положения электротехники, тепло- и массообмена, электротехнологии, автоматизации технологических процессов, современные средства измерительной техники.

**Положения, выносимые на защиту:**

модель измерительной ячейки, позволяющая измерять рН на фоне проводимости за счет других растворённых в дисперсионной среде химических веществ;

параметры электротехнического устройства контроля рН, его схема измерения и тарировочные испытания;

экспериментальные зависимости рН от проводимости среды с учетом температурных режимов;

оценка влияния способа дистанционного непрерывного контроля уровня рН биоотходов применением разработанного устройства с целью своевременной нейтрализации его колебаний на показатели эффективности работы биогазовой установки.

**Степень достоверности и апробация результатов** обеспечена достаточной сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтверждаются экспериментальными исследованиями, выполненными на действующей биогазовой установке.

Содержание работы и основные результаты были доложены и получили одобрение на отчетных НПК ППС СГАУ им. Н. И. Вавилова (г. Саратов 2009–2012 гг.); МНПК «Вавиловские чтения» (г. Саратов, 2009 г.); МНПК «Энергетика предприятий АПК и сельских территорий: состояние, проблемы и пути решения» (г. Санкт-Петербург, 2010 г.); I и II МНПК «Актуальные проблемы энергетики АПК» (г. Саратов, 2010–2011 гг.); Конкурсе научно-исследовательских проектов молодых ученых СГАУ им. Н. И. Вавилова «Инновационная наука – молодой взгляд в будущее» (г. Саратов, 2011 г.); II этапе Всероссийского конкурса на лучшую научную работу среди студентов, аспирантов и молодых учёных вузов Минсельхоза России ПФО (г. Уфа, 2011–2012 гг.) – 2-е и 1-е места, соответственно; Всероссийской конференции «Разработки молодых учёных в области повышения энергоэффективности использования топливно-энергетических ресурсов» в рамках XIII специализированной выставки «Энергетика. Энергоэффективность. 2011» (г. Саратов); III этапе Всероссийского конкурса на лучшую научную работу среди студентов, аспирантов и молодых учёных вузов Минсельхоза России (г. Саратов, 2011 г.) – 4-е место; МНПК II специализированной агропромышленной выставки «САРАТОВ-АГРО. 2011»; VI Саратовском Салоне изобретений, инноваций и инвестиций (г. Саратов, 2011 г.), где экспериментальный образец ЭУК рН был удостоен бронзовой медали и дипломом III степени; Конкурсе научно-инновационных работ молодых ученых ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», посвященном 125-летию со дня рождения Н.И. Вавилова (г. Саратов, 2012 г.); Выставке научно-технического творчества молодых ученых Саратовской области в рамках Всероссийского фестиваля науки – 2012 (г. Саратов, 2012 г.); VIII Саратовском Салоне изобретений, инноваций и инвестиций (г. Саратов, 2013 г.), где ЭУК рН был удостоен грамоты.

По результатам исследования опубликовано 14 печатных работ, в т. ч. 4 в рецензируемых научных изданиях; патент на полезную модель РФ № 104286. Общий объём публикаций – 3,84 п. л., из которых 1,81 п. л. принадлежат лично соискателю.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 36 рисунков, 11 приложений. Список используемой литературы включает в себя 178 наименований, в том числе 6 на иностранном языке.

# 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

## 1.1 Обоснование основного контролируемого параметра

Анализируя европейские источники [8], где при описании технологии метанового сбраживания (в частности, этапы ТП), В. Баадер приводит рисунок с 3-этапным последовательным разложением сырого шлама под действием бактерий и образованием в конечном счете метана. Также авторами были отмечены значения рН, при которых бактерии достигают оптимума своей активности [163]. С учётом российских условий содержания животных (птиц) и удаления навозных стоков мы пришли к выводу, что целесообразнее соединить первые два источника, добавив этап предварительной подготовки с уточнением времени каждого этапа и цикла в целом (рисунок 1). Сложный процесс анаэробного сбраживания протекает в несколько этапов, каждому из которых соответствует свое значение рН, при этом продукты обмена веществ одной группы бактерий выступают питательными веществами для следующей группы бактерий.

Для всех бактерий характерным является следующее: если уровень рН отличается от оптимального для данного этапа, то происходит их угнетение, их жизнедеятельность замедляется и, как следствие, замедляется образование биогаза [163].

Данные [8, 19, 163] показывают, что оптимумом для различных бактерий является:

1. Гидролизные бактерии рН = 5,2–6,3;
2. Кислотообразующие бактерии рН = 5,2–6,3;
3. Кислотоокисляющие бактерии рН = 5,2–5,5;
4. Метанообразующие бактерии рН = 6,6–7,0.

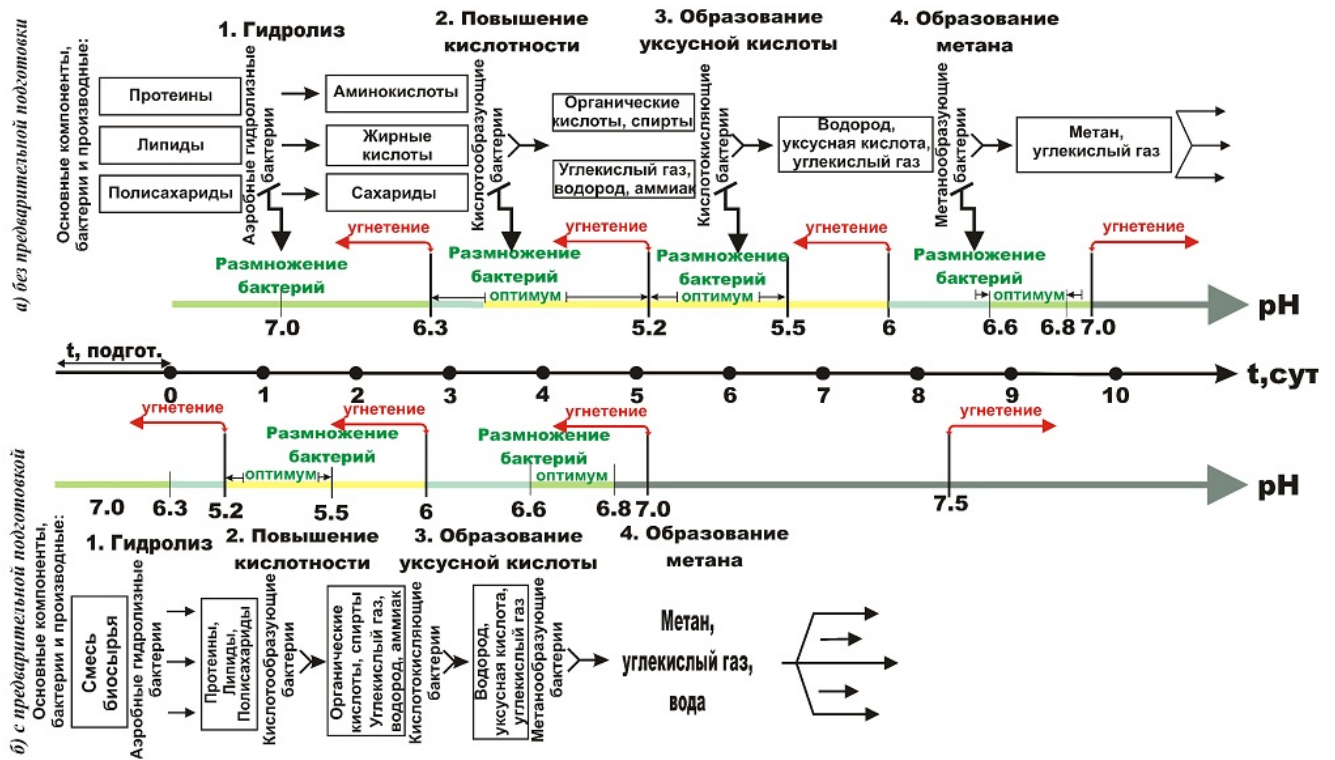


Рисунок 1 – Функционально-временная схема этапов ТП анаэробного сбраживания биоотходов

Затрачивая на предварительную подготовку около 4–6 часов (в зависимости от вида биоотходов, температурного режима и объема реактора), загружая в метантенк подготовленные биоотходы с нейтральной рН, мы ускоряем образование необходимой питательной среды для жизнедеятельности бактерий.

Рассмотрим влияние основных параметров на характер протекания ТП, а также то, насколько они связаны с рН. Для установления влияния температурного режима сбраживания на удельный выход биогаза при различных видах биоотходов и одинаковом химическом составе воды (за исключением смеси биоотходов) были выбраны следующие основные температурные режимы сбраживания  $t_{сбр}$ : 18...22 °С (без подогрева); 35...37 °С, 42...43 °С и 55...57 °С [18]. Биоотходы отбирали из одних и тех же источников. Воду для навоза КРС, птичьего помета и отходов свиноводства использовали из открытого проточного источника (речная вода), для смеси биоотходов – из водопровода. Биоотходы приготавливали к сбраживанию по частям примерно одинаковой дисперсности, т. е. заведомо очищенные от механических включений навоз КРС, отходы

свиноводства и птичий помет перемешивали в электромеханической дробилке (мешалке) с использованием определенной доли воды в течение 15 мин, затем влажность ( $W$ , %) доводили для навоза КРС до 89–90 %; птичьего помета 82–84 %; отходов свиноводства 92–93 % и смеси биомасс 85–86 %. Еще раз биоотходы диспергировали, и процеживали через сетку с размерами ячеек 10×10 мм и накапливали в емкости предварительной подготовки (ЕПП). Показатель рН среды до загрузки составлял: навоз КРС – 8,15; птичий помет – 7,85; отходы свиноводства – 6,68; смесь биоотходов – 7,28, т.е. для трех видов биоотходов показатель рН был нейтральным, для отходов свиноводства – слегка кислым. Продолжительность цикла сбраживания  $T_{ц}$  была принята для навоза КРС и отходов свиноводства – 18 сут, птичьего помета – 14 сут, смеси биоотходов – 12 сут [116].

В процессе сбраживания установлены некоторые изменения рН среды, особенно к концу ТП. При скорости перемешивания биоотходов 10–12 мин<sup>-1</sup>, т. е. 0,4–0,5 м/с за 12 ч работы без перемешивания коркообразование на поверхности биоотходов практически отсутствовало. Дисперсность биоотходов до загрузки в реакторы не контролировали. Таблица 1 составлена на полный цикл, кроме режима без подогрева (18...22 °С), где цикл может продолжаться несколько месяцев, поэтому она составлена только на 26 дней. Сравнение данных табл. 1 показало, что при других идентичных условиях влияние температурного режима на выход биогаза для различных видов исходных биоотходов неодинаковое. Также здесь приведены опытные среднесуточные выходы биогаза из навоза КРС, птичьего помета, отходов свиноводства и смеси биоотходов, а также основные характеристики циклов сбраживания при различных температурных режимах [18].

При одинаковых энергозатратах на ТП удельный выход биогаза из смеси биоотходов при термофильном и мезофильном режимах оказался в 3,2–3 раза выше, чем из биоотходов (навоз КРС) и в 1,77–1,55 раза выше, чем из птичьего помета. Следовательно, качественный состав биоотходов и температурный режим осуществления анаэробного процесса сбраживания являются определяющими факторами экономического обоснования выбора технологической схемы и объема реактора биогазовой установки.

Таблица 1 – Влияние основных параметров на удельный выход биогаза

№ п/п	Вид сырья	Наименование параметра	УВБ м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сутки
I. Температурный режим: а – 18...22 °С; б – 35...37 °С; в – 42...43 °С; г – 55...57 °С			
1	Навоз КРС	<i>а / б / в / г</i>	0,07 / 1,276 / 1,215 / 1,494
2	Отходы свиноводства	<i>а / б / в / г</i>	0,050 / 1,146 / 1,105 / 1,307
3	Птичий помет	<i>а / б / в / г</i>	0,095 / 2,941 / 2,96 / 3,17
4	Смесь биоотходов	<i>а / б / в / г</i>	0,191 / 3,89 / 4,08 / 4,82
II. Качество воды при $t_{сбр} = 55...57$ °С: <i>а</i> – речная; <i>б</i> – водопроводная; <i>в</i> – артезианская; <i>г</i> – отфильтрованная водопроводная			
1	Навоз КРС	<i>а / б / в / г</i>	1,728 / 1,707 / 1,756 / 1,963
2	Смесь биоотходов	<i>а / б / в / г</i>	3,04 / 2,99 / 2,97 / 3,24
III. Параметр рН при $t_{сбр} = 35...37$ °С, вода речная			
1	Навоз КРС	7,1 / 8,25 / 9,7	1,634 / 1,538 / 1,444
2	Отходы свиноводства	6,5 / 6,1 / 5,6	1,468 / 1,388 / 1,292
IV. Влияние дисперсности твердой фракции в сбразиваемой среде смеси биоотходов при $t_{сбр} = 55...57$ °С			
1	Недиспергированная	1-й вариант	2,491
2	Диспергированная 15 мин	2-й вариант	4,454
3	Диспергированная 30 мин	3-й вариант	4,811

Из табл. 1 следует, что влияние температурного режима на среднесуточный выход биогаза значительный. Если УВБ при термофильном режиме (55...57 °С) принять за 100 %, то при мезофильном режиме сбразивания, т. е. при 35...37 °С для навоза КРС и отходов свиноводства и 42...43 °С для птичьего помета и смеси биоотходов снижение выхода биогаза составляет соответственно 14,6–12,3 % и 6,7–15,4 %. При температуре 35...37 °С для смеси

биоотходов среднесуточный выход снижается до 19,3 %. Следовательно, оптимальными температурами мезофильного режима для навоза КРС, птичьего помета и отходов свиноводства можно считать 35...37 °С, для смеси биоотходов 42...43 °С [18].

Исследования влияния рН воды на среднесуточный выход биогаза проводились только для двух видов биоотходов: навоза КРС и смеси биоотходов [18, 54, 116]. Воду для опытов использовали речную, водопроводную, артезианскую водопроводную, отфильтрованную через стандартные бытовые фильтры. Температурный режим был выбран 56 °С, рН среды в процессе сбраживания для навоза КРС – числитель, смеси биоотходов – знаменатель:

речная вода –  $\text{pH} = (6,91-7,82) / (7,1-7,7)$ ;

водопроводная –  $\text{pH} = (7,15-7,55) / (7,3-7,85)$ ;

артезианская –  $\text{pH} = (7,78-8,12) / (7,95-8,26)$ ;

отфильтрованная водопроводная –  $\text{pH} = (7,1-7,4) / (7,18-7,45)$ .

За исключением варианта с артезианской воды рН в остальных случаях практически были нейтральными. Результаты анализа (см. табл. 1) показывают, что только при отфильтрованной водопроводной воде удельный выход биогаза из навоза КРС и смеси биоотходов увеличивается на 8–9 % по сравнению с использованием воды из остальных источников. При использовании речной воды повышение УВБ по сравнению с водопроводной и артезианской для смеси биоотходов – 6–8 %, навоза КРС – 4–5 %. Учитывая значительную стоимость отфильтрованной водопроводной воды, можно сделать вывод о том, что повышение УВБ не компенсирует эти затраты [18, 116]. К тому же качество эффлюента от состава воды практически не зависит. Поэтому наиболее дешевым, экономически выгодным и доступным следует считать использование для ТП проточной речной воды.

Для определения влияния рН среды на среднесуточный УВБ при наиболее широко используемом на практике температурном режиме  $t_{\text{сбр}} = 35...37$  °С были использованы два вида сырья – навоз КРС и отходы свиноводства, так как первый в основном дает щелочную среду, а отходы свиноводства – кислую. При этом при обогреве биомассы рН среды навоза КРС обычно увеличивается, а отходов свиноводства – имеет тенденцию к снижению [18, 54, 116, 163].

Здесь уместно отметить, что на практике часто встречаются колебания рН среды в реакторе в процессе сбраживания в широком диапазоне. Это происходит при кратковременных перемешиваниях биоотходов через большие промежутки времени (10–12 ч и более), при недиспергированной биомассе, склонной к коркообразованию, особенно первые несколько дней после запуска реактора. При малых скоростях перемешивания и частых коркообразованиях, рН для расслоившейся в реакторе биомассы изменяется от минимального значения для донного ила до максимального – под образовавшейся коркой. Такой процесс приводит к значительному снижению газовыделения с единицы биомассы и скачкообразному его изменению.

Зная динамику влияния рН среды на УВБ, эксперимент ставили с соблюдением всех условий: дисперсность биоотходов была идентичной на всех вариантах опыта, температурный режим соблюдался  $36 \pm 1$  °С; скорость перемешивания биомассы по всему объему составляла 0,52 м/с периодичностью через каждые 4 ч. Показатель рН свежих биоотходов для навоза КРС рН = 7,1; 8,25; 9,7; для отходов свиноводства – рН = 6,5; 6,1; 5,6. При необходимости величину рН регулировали до загрузки биоотходов в реактор. Изменение рН в процессе сбраживания не превышало  $\pm(0,1 \dots 0,15)$ , что существенно не влияло на результат. Более значительные изменения рН как в сторону увеличения (щелочная среда), так и уменьшения (кислая среда) одинаково влияет на характер изменения выхода биогаза, т. е. его удельная величина снижается на 6–12 % (см. табл. 1). При других видах биоотходов и температурных режимах результаты могут быть другими [18, 54, 116].

Для определения влияния дисперсности твердой фракции в сбраживаемой среде (сухие биоотходы) на УВБ были выбраны три варианта смеси биоотходов [18, 116]. На начальном этапе (первый вариант) смесь биоотходов была составлена из естественных компонентов без диспергирования: свежий навоз КРС с отходами кормов и подстилки, доля навоза в смеси составляла 52 %, кормовые отходы и солома  $\approx 18$  %; свежий птичий помет из птичника с клеточным содержанием и сухой уборкой отходов – 26 % (отходы кормов – примерно 12–15 % от общей



массы); свежие отходы свиноводства – 15 % с примесью подстилки из соломы (18–20 %); зеленой травы дробленной до 10–15 мм и смятой на вальцах (7 %). Смешанные с водой биоотходы загружали в реактор и подвергали анаэробному сбраживанию при температуре 35...37 °С.

Второй вариант биомассы состоял из навоза КРС (53 %) без примесей соломы и кормов влажностью 78 %; птичьего помета с кормоотходами, очищенного от перьев – 18 % (влажность 70 %); отходы свиноводства без соломы – 11 % (влажность 85 %); зеленой травяной массы – 8 %; соломы пшеницы – 10 %, дробленной на кормодробилке до размеров 1–15 мм.

После перемешивания с водой биомассу подвергали диспергированию в течение 15 мин с помощью роторной (самодельной) дробилки с частотой вращения вала 920 мин<sup>-1</sup>. Дисперсность биоотходов определялась микроскопом, имеющим подвижный предметный стол с измерительной сеткой и микрометрическими ходовыми винтами. Усредненные размеры твердых фракций: навозная масса (каогулянты и зерноотходы) с размерами частиц до 0,5 мм – 38 %; 0,5–1,0 мм – 26,5 %; больше 1 мм – 35,5 %; солома 0,5–5 мм – 35 %; 6–15 мм – 65 %; зеленая масса 5–15 мм – 100 %.

Третий вариант состава биомассы совпадал со вторым, но продолжительность диспергирования была увеличена в два раза (30 мин). Дисперсность биоотходов в данном случае: навозная масса с размерами частиц до 0,5 мм – 63 %; 0,5–1,0 мм – 28 %; >1 мм – 9%; солома – 0,5–5 мм – 66 %; > 5 мм – 34 %; зеленая масса – до 5 мм – 53 %; > 5 мм – 47 %.

Влажность биомассы при загрузке в реактор составляла 84 % (второй и третий варианты), температурный режим – 55...57 °С. Продолжительность сбраживания биоотходов в первом варианте – 13 сут., во втором и третьем – 10 сут.

Объемный выход биогаза при анаэробном сбраживании недиспергированной смеси биоотходов оказался достаточно высоким (см. табл. 1). Однако отдельное диспергирование компонентов смеси и окончательное совместное скоростное диспергирование в течение 15 мин при других идентичных условиях приводило к увеличению УВБ на 78,8 %. Дальнейшее увеличение продолжительности диспергирования в два раза обеспечивало рост

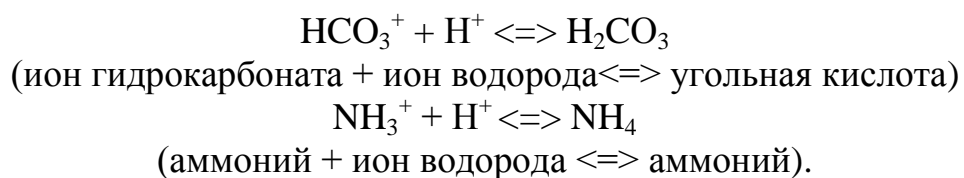
УВБ еще на 15,3 %. Таким образом, получасовое скоростное диспергирование смеси биоотходов и термофильный режим сбраживания при нейтральной среде и влажности 84 % позволяют почти в два раза увеличить производительность по биогазу при одновременном сокращении продолжительности цикла на 5 дней [18, 116].

Из приведенного анализа следует, что при анаэробной переработке биоотходов образование биогаза требует создания благоприятных физиологических условий среды для развития микроорганизмов, создающих среду, и соединения для его образования. В качестве основных параметров, характеризующих среду, были рассмотрены концентрация, качество и состав биоотходов, температурный режим, рН биоотходов и степень их предварительной подготовки (дисперсность органической сухой массы) к сбраживанию. В работе [163] указывается на то, что процесс ферментации нарушается при токсических концентрациях хлорированных углеводов, бактерицидов, инсектицидов, растворителей и тяжелых металлов в биоотходах, особенно при содержании в повышенных концентрациях кормовых аддитивов (составляющих кормов), антибиотиков и средств дезинфекции в жидком навозе. Однозначно установлена недопустимость наличия поверхностно-активных веществ [116], мыльного раствора и любых видов нефтепродуктов в биоотходах. Кроме ингибиторов, существует ещё ряд веществ и явлений, возникающих в процессе сбраживания биоотходов и тормозящих процесс выделения биогаза.

По данным [8], с точки зрения питательных потребностей бактерий избыток азота (например, при использовании жидкого навоза) способствует накоплению аммиака, который подавляет рост бактерий. Для оптимальной переработки биоотходов соотношение C/N (углерода к азоту) должно быть около 30/1 (по весу). Это соотношение можно регулировать, смешивая биоотходы, богатые азотом, с биоотходами, богатыми углеродом. Например, для повышения C/N навоза можно добавить солому, силос, жом сахарной свёклы. В случае перегонки свёклы на 1 литр биоотходов (барда) приходится до 50 г углерода. Биоотходы характеризуются высоким содержанием углерода, поэтому они лучше всего подходят для анаэробного сбраживания, тем более что некоторые из них получают при температуре, наиболее благоприятной для этого процесса.

При анаэробном сбраживании биоотходов образуются продукты разложения (протеины или неорганические соединения серы) выделяются аммиак и сероводород. Они также отрицательно могут влиять на образование биогаза. Аммиак тормозит образование биогаза при высокощелочной среде ( $\text{pH} > 8,5$ ), особенно при повышенной температуре. Критическая концентрация сероводорода составляет  $\geq 100$  мг сульфида на 1 л или  $\geq 1$  %  $\text{H}_2\text{S}$  от общего объёма биогаза. При такой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в сбраживаемых биоотходах важные для жизнедеятельности метанпродуцирующих бактерий микроэлементы Ni, Co, Mo и Fe образуют нерастворимые и не усваиваемые бактериями сульфиды, что значительно сокращает выделение метана [163].

Таким образом использование параметра pH в качестве контрольного показателя, характеризующего зависимость УВБ от кислотности (щелочности) среды ( $B_{\text{б.г.}} = f(\text{pH})$ ) позволит оценить состояние и характер протекания ТП, определить динамику УВБ, предотвратить закисание или защелачивание среды. На уровень pH можно повлиять количеством добавляемых биоотходов и их видами. Быстроокисляемые биоотходы приводят к резкому падению уровня pH, поэтому их следует добавлять постепенно и только в ограниченном количестве. Так биоотходы отличаются друг от друга способностью амортизировать уровень pH: если концентрация ионов водорода  $\text{H}^+$  возрастает, то биоотходы могут выровнять pH в ограниченном количестве и привязать к себе свободные ионы. Такими механизмами обладают буферные системы – растворы, сохраняющие постоянство концентрации водородных ионов при добавлении некоторого количества кислоты или щелочи, при разбавлении и концентрировании [163]. Благодаря такому буферному свойству уровень pH в общем остается стабильным, лишь когда связывающая и выравнивающая способность исчерпывается, уровень pH начинает расти. Для буферного эффекта в первую очередь важными являются карбонатные и аммонийные буферы:



Если карбонатный буфер активизируется в кислой среде, то при высоком уровне рН будет задействован аммонийный буфер. В навозе КРС буферные вещества представлены в большом количестве. Таким образом, он может сглаживать большие колебания уровня рН, и хорошо уменьшает чрезмерную кислотность. При неконтролируемом ТП устанавливается более высокий уровень рН, так что буфер аммония играет важную роль [163]. В любом случае такое изменение содержания  $\text{H}^+$  приводит к задержкам в развитии бактерий и, следовательно, к нарушению процесса газообразования, а значения рН, полученные методом пробоподготовки с последующим измерением, дают необъективную картину состояния среды в реакторе. Здесь существуют определенные трудности технологического и приборного осуществления контроля в режиме реального времени в связи с особенностями анаэробной среды и отсутствием надежных быстродействующих измерителей рН, которые необходимо решить в данной работе.

Соблюдение и поддержание оптимальных значений рН – условие нормальной жизнедеятельности участвующих в технологическом процессе анаэробной переработки биоотходов микроорганизмов на каждом этапе. Оно позволит интенсифицировать процесс выхода биогаза, одновременно повысив процентное содержание метана в общем объеме. Следовательно, улучшится химический состав эффлюента, а также появится возможность прогнозировать начало и продолжительность выхода биогаза в условиях проектирования и эксплуатации биогазовых установок с минимальными затратами.

Таким образом, мы пришли к выводу:

1. Показатель рН среды сбраживания существенно влияет на удельный выход биогаза.
2. Этот параметр может быть использован для контроля и управления биопроцессами, происходящими в реакторе, его текущие значения следует контролировать экспресс-электрическими методами.
3. Экспресс-контроль рН на всех этапах анаэробного сбраживания в режиме реального времени, при условии применения простых нейтрализаторов сбраживаемой среды, позволит управлять технологическим процессом.

## 1.2 Особенности технологии анаэробной переработки биоотходов

Под биомассой понимают все виды веществ растительного и животного происхождения, продукты жизнедеятельности организмов и органические отходы, образующиеся в процессах производства, потребления продукции и на этапах технологического цикла отходов. Отходы – остатки продуктов или дополнительный продукт, образующийся в процессе или по завершении определенной деятельности и не используемый в непосредственной связи с этой деятельностью. Биоотходы – отходы, содержащие органические вещества биологического происхождения [43]: экскременты животных и растительные материалы, особенно зеленая масса, свекольная и картофельная ботва, а также другие растительные остатки, если они не используются непосредственно в качестве корма. Биологическое разложение органических соединений, а также наличие в свежих экскрементах животных легколетучих веществ с резким запахом приводят к выделению газов. Помимо этого, биоотходы в зависимости от вида, состава, сроков и места поступления могут вызвать неблагоприятные последствия: снижение урожайности и качества продукции растениеводства или загрязнение грунтовых вод. Кроме того, в биоотходах содержатся возбудители болезней, что представляет потенциальную опасность для людей и животных. Таким образом, подход к проблеме переработки отходов сельскохозяйственного производства должен базироваться на требованиях защиты окружающей среды, куда входят [8]:

ограничение распространения неприятных запахов при получении и хранении отходов;

предотвращение загрязнения продукции, заражения людей и животных возбудителями болезней;

предотвращение перегрузки почвы, воды и растений вредными веществами.

Один из способов утилизации биоотходов – биогазовая технология (БТ), основанная на метановом сбраживании – процессе превращения органических и других биоразлагаемых веществ в результате жизнедеятельности взаимосвязанной совокупности различных сообществ микроорганизмов в биогаз и клеточную массу в анаэробных условиях [43]. Данная технология позволяет получать биогаз с высоким содержанием метана, обладающим относительно высокой теплотой сгорания (таблица 2) [8].

Таблица 2 – Теплота сгорания топлива

Вид топлива	Источник получения	Теплота сгорания
Биогаз	Экскременты животных с добавлением растительных остатков или без них	20...28, МДж/м <sup>3</sup>
Генераторный газ	Дерево, солома	5...7, МДж/м <sup>3</sup>
Пиролизный газ	Экскременты животных	18...20, МДж/м <sup>3</sup>
Светильный газ	–	18...20, МДж/м <sup>3</sup>
Природный газ	–	33...38, МДж/м <sup>3</sup>
Метан	–	36, МДж/м <sup>3</sup>
Пропан (газообразный)	–	93, МДж/м <sup>3</sup>
Дизельное топливо, котельное топливо, бензин	–	41...45, МДж/кг
Пропан (сжиженный)	–	46, МДж/м <sup>3</sup>
Каменный уголь	–	30...33, МДж/кг
Дрова	–	14...19, МДж/кг

Применение анаэробного метода сбраживания сулит дополнительные преимущества с точки зрения производства сельскохозяйственной продукции и экономии энергии, так как при известных условиях он позволяет сэкономить на приобретении удобрений благодаря использованию агротехнических свойств

продукта сбраживания (эффлюента), а также получить первичную энергию путем реализации энергетического потенциала биоотходов. Те или иные цели процесса переработки биоотходов, определяемые перечисленными требованиями, могут быть достигнуты в результате использования как аэробного, так и анаэробного способов сбраживания. Решающими факторами при выборе конкретного способа служат [8, 29, 30, 163]:

- первоначальные и эксплуатационные расходы;
- надежность эксплуатации;
- требования к техническому обслуживанию и эксплуатации;
- эффективность использования получаемой продукции.

Технологически анаэробное сбраживание подразделяют на два этапа: созревание метанового биоценоза (подготовка) и ферментация (рисунок 2).

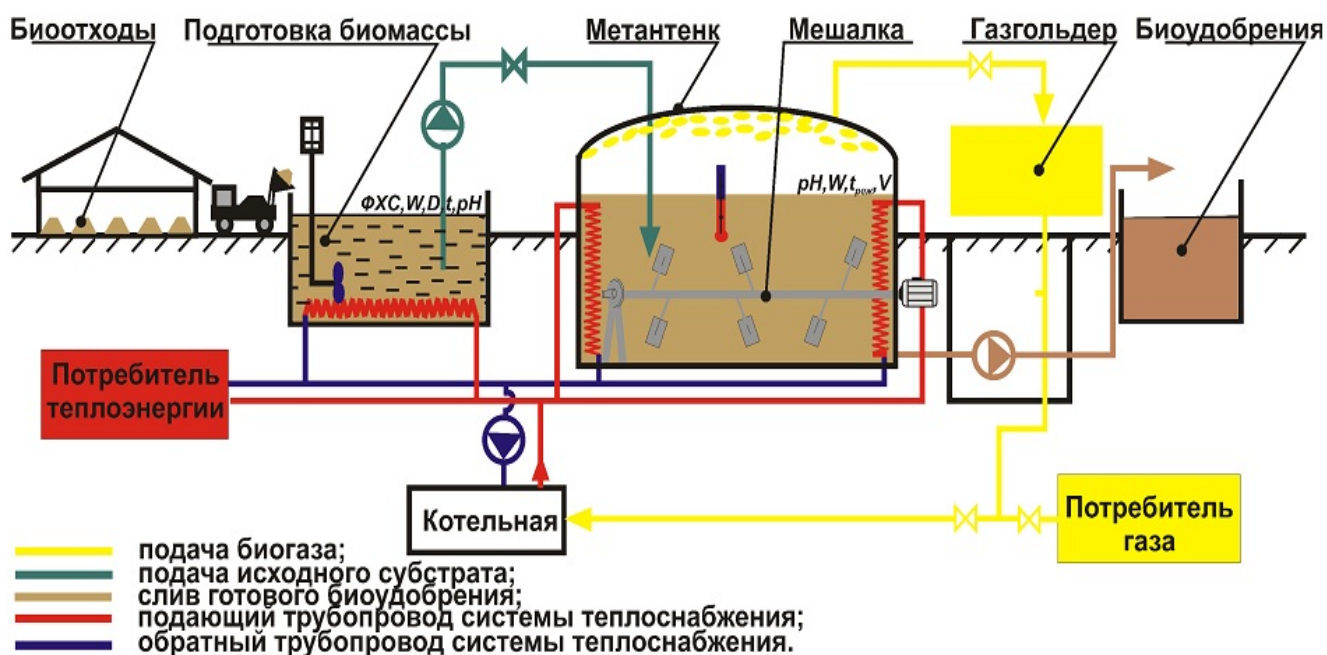


Рисунок 2 – Технологическая схема биогазовой технологии

В ГОСТ Р 52808–2007 определены стадии превращения сложного органического вещества в биогаз [43]:

а) стадия гидролиза метанового брожения: расщепление сложных биополимерных молекул на более простые олиго- и мономеры, например аминокислоты, углеводы, жирные кислоты;

б) стадия ферментации: ферментативное брожение образовавшихся мономеров до их разложения на еще более простые вещества – низшие кислоты и спирты с образованием углекислоты и водорода;

в) кислотообразующая стадия метанового брожения: образование непосредственных предшественников метана: ацетата, водорода, углекислоты;

г) стадия метанообразования: образование конечного продукта деградации сложных органических веществ.

Биоотходы, имеющие определенные физико-химические свойства и состав (ФХС), а также кислотно-щелочной уровень (рН), сначала попадают в емкость предварительной подготовки (емкость гомогенизации), где исходное сырье при помощи теплообменника подогревается до выбранного температурного режима ( $t_{сбр}$ ), доводится до необходимой влажности ( $W$ , %), дисперсности ( $D$ , мм) и рН, а затем подается в метантенк. На первом этапе развиваются бактерии, участвующие в анаэробном разложении исходных органических веществ и продуктов их распада. В результате деятельности этих микроорганизмов создаются оптимальные условия для активного биосинтеза метана. Сам процесс разложения, в свою очередь, можно разделить на несколько этапов, в каждом из которых принимают участие различные группы бактерий при строго определенных значениях рН [58, 163] (см. п. 1.1).

Процессы, протекающие при метановом сбраживании, эндотермичны и требуют подвода энергии в виде тепла извне. Существует три типичных температурных режима, в которых себя хорошо чувствуют соответствующие штаммы бактерий [8, 18, 163]:

психрофильные штаммы – при температуре 15...20 °С;

мезофильные штаммы – при температуре 35...37 °С;

термофильные штаммы – при температуре 55...57 °С.

Большинство биогазовых установок работают в мезофильном режиме. Психрофильный режим работы из-за длительного времени сбраживания и небольшой производительности биогаза в умеренных широтах не нашел применения [161, 163]. Ферментацию проводят в реакторах (метантенках)



объемом от одного до нескольких тысяч кубических метров. Метантенки изготавливают из железобетона или металла, они могут иметь разную форму и конструкцию, от кубической до цилиндрической, расположены горизонтально или вертикально, подземные или поверхностные. Загрузка может осуществляться непрерывно, полупериодически и периодически. Место введения биоотходов в реактор и выгрузки эффлюента зависят от конструкции метантенка. Реакторы снабжают мешалками для обеспечения перемешивания сбраживаемых биоотходов ( $\omega$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ) с целью выравнивания температуры по всему объему и удаления биогаза, который, поднимаясь в верхнюю часть метантенка, выводится через газовый колпак [18].

С единицы объема биомассы можно получить ограниченное количество биогаза, объемный выход которого зависит лишь от соблюдения требуемых параметров в нормативных пределах для обеспечения благоприятных условий жизнедеятельности соответствующих микроорганизмов. Определяющими в процессе получения биогаза среди участвующих групп микроорганизмов являются метанобразующие бактерии (метаногены) [20]. Срок полной переработки однокомпонентных биоотходов (например, жидкий навоз) по данным составляет [8]:

при психрофильном режиме сбраживания – 60–80 сут.;

при мезофильном режиме – 30–50 сут.;

при термофильном режиме – около 25 сут.

Для растений, выращиваемых специально для БТ, время сбраживания примерно пять недель. Биоотходы животного происхождения, как правило, имеют более короткий период брожения – 20 до 35 дней [8].

В основном проблема сокращения продолжительности технологического процесса БТ и повышения УВБ связана с несовершенством технологических средств контроля. Перспективным для повышения эффективности ТП с точки зрения электротехнологии – обеспечение дистанционного контроля рН с целью его корректировки в режиме реального времени.

Основные микробиологические и технологические проблемы этой технологии и перспективы ее применения в развивающихся странах были рассмотрены на Первой международной конференции по анаэробному разложению, состоявшейся в Кардиффе в 1979 г. [18, 20]. Однако массовое использование БГУ с малыми объемами реакторов в целях получения газообразного топлива сдерживается отсутствием доступных, точных и дистанционных средств контроля указанных параметров. Поэтому основные усилия в области совершенствования БТ должны быть направлены на создание способов и средств, ускоряющих скорость ТП производства биогаза и увеличения его объемного выхода.

Как следует из [18], существуют ряд технических, природно-климатических и водно-почвенных условий осуществления БТ в РФ, связанных с качеством кормов и способами содержания и кормления животных или птиц, периодичностью уборки отходов и технологией их хранения, которые должны лежать в основе выбора схемы ТП биогазовой технологии и средств ее обеспечения [161]. Эти особенности также обуславливают технико-экономическую эффективность применения этой технологии в конкретных регионах России. Установив техническую возможность её осуществления в любых региональных условиях, прямые и косвенные причины, определяющие динамику этого процесса, следует выбрать основные, доминирующие параметры, влияющие на технологический процесс, которые далее будут подробно рассмотрены.

### **1.3 Анализ физико-механических свойств и химического состава биоотходов**

Свойства биоотходов определяются химическим составом их компонентов. В настоящее время в качестве биоотходов для БГУ выделяют птичий помет, конский и овечий навоз, зеленую массу, а также навоз крупного рогатого скота (КРС) и отходы свиноводства. При этом два последних получили свое максимальное распространение в биогазовой технологии на территории РФ, а птичий помет применяется для стабилизации кислотно-щелочного баланса как при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию, так и во время него. Биоотходы животного происхождения являются продуктами, образующимися в пищеварительном тракте при воздействии химических процессов, протекающих в тканях и крови животных. Их общий выход и состав зависят от качества и количества потребляемого корма, вида и возраста животных, условий их содержания, направления хозяйственной деятельности предприятия и способов удаления навоза. Выход экскрементов свиней и КРС варьируется также в зависимости от половозрастных групп [76, 77].

Так как корма, поглощаемые животными, состоят из усвояемых и неусвояемых веществ, последние выходят из организма в виде каловых масс (твердых экскрементов). Навоз также содержит мочу животных, в виде которой выделяется множество отбросов, образованных кроветворной системой и тканями животных. Кроме этого отходы свиноводства включают в себя щетину, остатки кормов и технологическую воду, а с репродуктивной фермы в небольшом количестве поступают используемые в качестве подстилки стружка, опилки и др.

Химический состав животных биоотходов в большей степени зависит от состава потребляемых кормов: все пищевые вещества, попавшие в организм животного, расщепляются на химические элементы, некоторые вещества из

нерастворимого состояния переходят в растворимое (например, белок и крахмал), они проходят сквозь животные перепонки либо преобразуются из комков в эмульсию (в случае с жирами). Остальная часть пищевых элементов почти не меняет своего состава после прохождения пищеварительного канала животных (например, роговая и эластическая ткань). Именно эти не подвергнувшиеся воздействию организма вещества животные выделяют в виде кала. Таким образом, нормальное кормление животного подразумевает последующую переработку в его организме сухого вещества, примерно 50 % которого переходит в навоз в виде твердых и жидких экскрементов – животных биоотходов.

Твердая часть отходов свиноводства имеет влажность 86–91 % в зависимости от половозрастной группы животных и не разделяется на фракции путем отстаивания. Средняя плотность сухого вещества экскрементов составляет 1800 кг/м<sup>3</sup>. При разбавлении их водой в соотношении 1:6 около 20 % сухого вещества находится в растворенном состоянии (в растворе или в виде коллоидов). Жидкая часть расслаивается при влажности более 92 %, а при влажности более 96,5 % этот процесс становится более интенсивным, и выпавший осадок хорошо уплотняется, что вызывает необходимость его постоянного перемешивания и удаления части влаги во время подготовки биоотходов к сбраживанию. Гранулометрический состав полужидких отходов свиноводства и гидравлическая крупность их твердых частиц при кормлении свиней многокомпонентными кормами имеют определенные достаточно постоянные значения [76, 77].

В жидком навозе КРС в зависимости от степени его разбавления водой содержание сухого вещества в растворенном виде и в виде коллоидов варьируется от 3 до 8 %, а при влажности 92 % он практически не расслаивается. Плотность сухого вещества навоза КРС составляет 1250 кг/м<sup>3</sup>. Расслоение жидкого навоза КРС при влажности более 93 % заканчивается через 30–40 сут. При этом часть сухого вещества всплывает, образуя корку, а более тяжелая часть выпадает в осадок влажностью 90–93 %. Между коркой и осадком находится слой жидкости, количество которой обычно соответствует количеству добавленной воды. При хранении полужидкого и жидкого навоза его объем увеличивается пропорционально содержанию сухого вещества [76].

С точки зрения анализа дисперсных систем, определяющими будут сдвиговые свойства и плотность, которые зависят от степени дисперсности, плотности компонентов фазы и среды (таблица 3).

Таблица 3 – Вязкость, предельное напряжение сдвига и плотность жидких отходов свиноводства и навоза КРС

W навоза, %	Отходы свиноводства			Навоз дойных коров		
	плотность, кг/м <sup>3</sup>	вязкость, Н·с/м <sup>2</sup>	пред. напряж. сдвига, Н/м <sup>2</sup>	плотность, кг/м <sup>3</sup>	вязкость, Н*с/м <sup>2</sup>	пред. напряж. сдвига, Н/м <sup>2</sup>
86	1054,4	0,70	50,0	1034,2	1,30	75,0
87	1050,4	0,52	30,0	1032,2	1,20	60,0
88	1046,4	0,40	20,0	1029,6	1,00	50,0
89	1042,4	0,32	15,0	1026,9	0,80	40,0
90	1038,4	0,28	9,0	1024,4	0,60	37,0
91	1034,4	0,22	5,0	1021,8	0,30	14,0
92	1030,3	0,20	1,8	1019,1	0,45	5,0
93	1026,3	0,15	1,6	1016,5	0,10	2,5
94	1022,3	0,10	0,9	1013,9	0,08	1,0
95	1018,5	0,02	–	1011,3	0,05	–
96	1014,3	–	–	1008,7	0,035	–
97	1010,1	–	–	1006,1	0,03	–

Классическими объектами инженерной физико-химической механики являются дисперсные системы, состоящие из двух или более фаз. В них дисперсионной средой является непрерывная фаза, а дисперсной фазой – раздробленная фаза, состоящая из частиц, не контактирующих друг с другом. При этом под фазой понимается совокупность гомогенных частей системы, ограниченных от других частей физическими поверхностями раздела. Структуру

навоза, т. е. его внутреннее строение и характер взаимодействия между отдельными элементами (частицами), определяют химический состав, биохимические показатели, температура и дисперсность [77].

Характеристики жидкообразных систем описываются вязкостью или эффективной вязкостью. Эти системы обладают слабой структурной сеткой, которая разрушается при изменении температуры. Вязкость навоза обусловлена вязкостью дисперсионной среды (воды), приращением вязкости за счет наличия дисперсной фазы (микроэлементы, сырая клетчатка, сырой жир или лигнин) и образованием слабой структурной сетки, которая при повышении температуры самопроизвольно разрушается [77].

Плотность навоза дойных коров при температуре 18...20 °С и влажности 86–92 % составляет 989–996 кг/м<sup>3</sup> (за счет образования пузырьков газа). В навозе КРС и отходах свиноводства содержатся микроэлементы, а также до 25 % сырого протеина по отношению к абсолютно сухому веществу [81].

Биоотходы, как и многие дисперсные системы, в большом количестве содержат воду, плотность которой зависит от температуры и коэффициента температурного расширения (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость физических свойств воды от температуры

Температура, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость $\eta \cdot 10^3$ , Па·с	Коэффициент температурного расширения $\beta \cdot 10^5$ 1/К	Интервал температур, К
0	999,8	1,792		
4	1000,0	–	5,0	от 4 до 10
10	999,7	1,308	15	от 10 до 20
20	998,7	1,005	30,2	от 20 до 50
30	995,7	0,801		
40	992,2	0,656		
50	988,1	0,549		
60	983,2	0,469	55,6	от 60 до 80

Также в навозе содержится большое количество патогенных микроорганизмов, личинок и яиц гельминтов, которые являются источниками различных заболеваний. Наиболее действенным для избавления от патогенной микрофлоры и эффективным в разрезе агрохимических свойств конечных удобрений и является применение БТ [59].

Отходы свиноводства не уступают по своему составу навозу КРС – главное их сходство заключается в большом содержании жидких выделений. Однако рацион свиней включает в себя не только растительный, но и животный корм, поэтому химический состав выделений иногда сильно отличается от навоза КРС.

Если рассматривать биоотходы не как навоз, а как исходное сырьё для производства биогаза и эффлюента, то подстилка без предварительного измельчения при подготовке к загрузке в реактор является сдерживающим фактором скорости протекания процесса анаэробного сбраживания из-за наличия лигнина и клетчатки. Поэтому более целесообразно как с экономической (во избежание дополнительных затрат на измельчение, перемешивание и т. д.), так и с энергетической точек зрения (биогаз получается только из легкоразлагаемого субстрата, не содержащего лигнин) использовать бесподстилочный навоз.

В результате многочисленных исследований, проведенных в различных зонах России и за рубежом, установлено, что влажность бесподстилочного навоза КРС и свиных отходов зависит от вида, возраста и пола животных, способов их содержания, кормления и составляет 70–91,5 % [81].

Согласно [76], влажность отходов свиноводства свиней, содержащихся на откорме, составляет 89–90 %, свиноматок – 74–79 % [77]. Многочисленными исследованиями установлено, что плотность свиного навоза [75, 76, 84] изменяется в зависимости от влажности в пределах 1013–1400 кг/м<sup>3</sup>. Результаты исследований плотности бесподстилочного навоза КРС и отходов свиноводства, проведенные Капустиным, представлены на рисунке 3 [76, 77]. Из графика следует, что плотность с увеличением температуры уменьшается [76]. Это изменение формализуется следующим образом:

$$\rho_2 = \rho_1 / [1 + \beta(T_2 - T_1)], \quad (1.2.1)$$

где  $\rho_2$  – плотность навоза при конечной температуре  $T_1$ , кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_1$  – плотность навоза при начальной температуре  $T_2$ , кг/м<sup>3</sup>;  $\beta$  – коэффициент объемного расширения,  $\beta = 3,5 \cdot 10^{-4}$ .

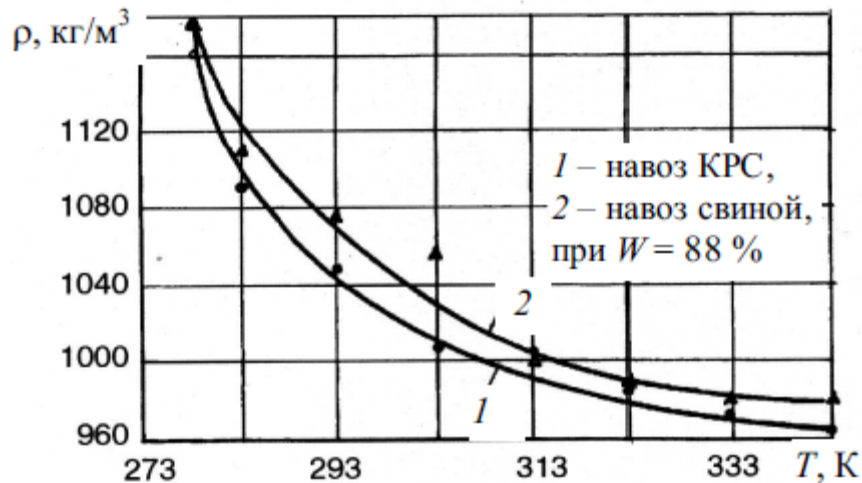


Рисунок 3 – Изменение плотности в зависимости от температуры навоза

Уменьшение плотности с повышением температуры объясняется тем, что при нагревании из навоза выделяется большое количество газов, плотность которых меньше плотности навоза. Двухфакторный дисперсионный анализ показал, что доля влажности при этом составляет 93–95 %, а доля температуры – 7 % [76, 77].

Результаты исследований, проведенных на различных фермах и комплексах КРС, дали основание установить следующую закономерность: при изменении влажности с 86 до 96 % вязкость изменяется с 7,5 до 0,002 Па·с, напряжение сдвига – с 239 до 2,0 Па, а вязкость отходов свиноводства при увеличении влажности с 79 до 94 % – от 7,6 до 0,02 Па·с, напряжение сдвига – от 7,3 до 0,01 Па [76, 77, 81].

Исследованиями многих ученых установлено [76, 77, 81], что гранулометрический состав отходов свиноводства зависит от рациона и места приготовления корма (таблица 5).



Таблица 5 – Гранулометрический состав свиного навоза, % [76, 77]

Авторы	Размеры частиц, мм			
	до 1 мм	1–2	2–5	5
И. И. Лукьяненко	42,3	29,7	21,5	6,5
С. В. Мельников и др.	30...35	35...40	15...20	6,5
Р. Лер	35,77	36,69	25,09	2,45
И. Н. Бацанов и др.	52,7	23,8	16,7	6,75
С. И. Вороневский и др.	70,9	16,6	8,38	4,12
В. П. Капустин и др.	60,2	26,6	7,4	5,8
Н. К. Линник и др.	54,6	38,9	6,58	–

Результаты ситового анализа, проведенные В.П. Капустиным, показали, что в отходах свиноводства при концентратном типе кормления частиц размером 0,5 мм и меньше содержится более 50 %, в навозе КРС – столько же, частиц размером от 3 до 10 мм – около 30 % [76]. В работах А.И. Николаенкова [76] доказано, что осаждение твердых частиц в отходах свиноводства начинается при влажности выше 88 %. Наибольшая скорость осаждения происходит в первые 15–20 мин и заканчивается через 3–6 сут. [76]. Скорость осаждения зависит только от влажности исходного навоза и времени осаждения [76, 77, 81]. Исследования, проведенные в Тамбовском филиале ВИЭСХ показали, что на скорость осаждения частиц влияют их размеры, влажность и температура. Интенсивное осаждение частиц происходит в течение часа и заканчивается через 4 ч (рисунок 4).

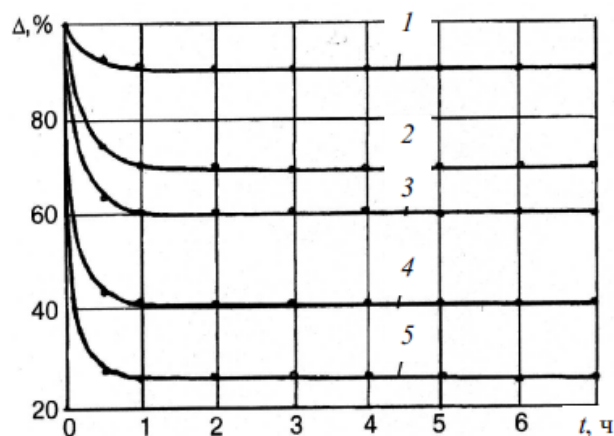


Рисунок 4 – Графики осаждения твердой фракции отходов свиноводства при различной влажности и  $T = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
 1 – при  $W = 90 \%$ ; 2 –  $W = 92 \%$ ; 3 –  $W = 94 \%$ ; 4 –  $W = 96 \%$ ; 5 –  $W = 98 \%$ .

С повышением влажности, температуры и увеличением размеров частиц скорость осаждения повышается. В зависимости от размеров частиц скорость их осаждения составляет  $(1,5...5,2) \cdot 10^{-2}$  м/с. Исследованиями В.И. Якубаускаса установлено, что жидкий бесподстилочный навоз во время длительного хранения расслаивается на верхний слой влажностью 73–78 % (при высоте до 0,7 м), средний слой влажностью 92–96,5 % (высота до 1 м) и нижний слой – осадок – влажностью 87–88,9 % (высота до 0,5 м) [76, 776, 81].

Исследованиями теплофизических свойств жидкого навоза КРС влажностью 86–98 %, проведенными А.А. Ковалевым и др., установлены значения теплопроводности и теплоемкости равные  $(1,13...1,67) \cdot 10^{-7}$  Вт/(м·К) и 3984...4160 Дж/кг соответственно [77].

В.Н. Письменовым [81] определена теплоемкость навоза, изменяющаяся от 0,77 до 0,41 кал/г·<sup>0</sup>С в зависимости от содержания в нем сухого вещества.

Несмотря на представленные в литературных источниках сведения о многих физико-механических и реологических свойствах биоотходов, в них очень мало сведений об удельном электрическом сопротивлении и реакции среды рН [75], необходимые для оптимизации контроля этих параметров с целью создания электротехнического устройства.

## 1.4 Анализ существующих способов измерения рН

Современное производство немислимо без строгого контроля и регулирования технологических процессов. Быстрое и точное определение параметров анализируемой среды является залогом получения максимального количества конечного продукта надлежащего качества. Практически нет такой области промышленности, где не требовался бы контроль рН [40, 41, 42, 44, 45]. Концентрация ионов водорода в растворе – один из важнейших технологических показателей, учитываемых при контроле в бродильных производствах, анаэробной технологии получения биогаза и эффлюента из биоотходов, так как от него зависят скорость и эффективность процессов сбраживания, активность и жизнедеятельность микроорганизмов, влияющих на выход и качество вырабатываемой продукции. Оптимум действия всех микроорганизмов проявляется при строго определенном значении рН, а при отклонении от него скорость всех биохимических процессов значительно уменьшается [58, 163]. Для этого широко применяются различные методы измерения.

Все методы определения рН можно разделить на две большие группы: химические и инструментальные (электрометрические) (рисунок 5) [55, 97, 92, 100, 168].

По способу применения методы подразделяют на прямые, позволяющие определить количество ионов путем выделения их из раствора, и косвенные, основанные на изучении зависимости изменения каких-либо физических величин от изменения содержания различных компонентов в растворе. К прямым методам относятся химические, предполагающие использование химических реактивов, а к косвенным – инструментальные, среди которых можно выделить электрические. По природе источника электрической энергии электрические методы делятся на методы без наложения внешнего потенциала (потенциометрия и ионометрия) и методы с наложением внешнего потенциала (кондуктометрия и диэлькометрия) [97]. Рассмотрим каждый метод подробнее.

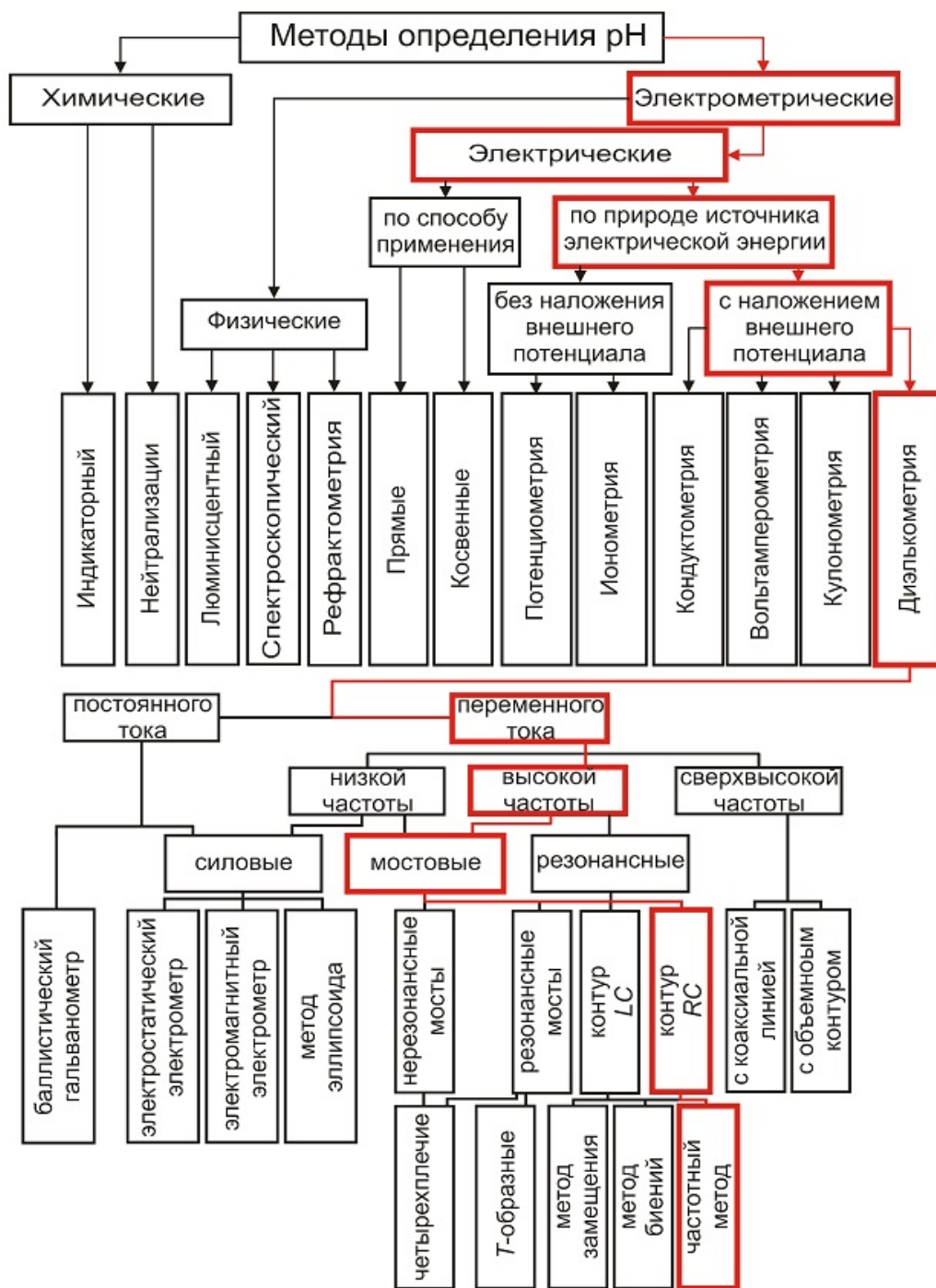


Рисунок 5 – Классификация методов определения рН

К химическим методам относятся методы нейтрализации, позволяющие определять кислоты, гидроксиды и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси. Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение рН титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании

кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации. Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1–2 капли которого добавляют в титруемый раствор. Резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности называется скачком титрования [10, 15]. Как правило, для определения рН достаточно от одной до трех капель 0,1–0,5%-го раствора индикатора на 10 мл исследуемого раствора или вспомогательного буферного раствора [15].

Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и доступность. Методика измерений настолько проста, что доступна даже неквалифицированному персоналу.

К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения, недостаточно широкий выбор индикаторных бумаг и ограничение в их использовании при наличии слабозабуференной среды, солевого эффекта и эффекта среды, а также белковые ошибки, низкая точность, не превышающая  $\pm 0,5$  ед. рН [15]. Поэтому колориметрия с применением кислотно-основных индикаторов не отвечает требованиям, предъявляемым к БТ.

К физическим методам можно отнести фотометрию. Определение рН в растворе оптическими методами основано на применении закона Бугера – Ламберта – Бера для монохроматического света [15]. Оптическая плотность может быть непосредственно измерена с помощью фотометра. Коэффициент экстинкции является мерой способности раствора поглощать свет с определенной длиной волны. В связи с тем, что некоторое количество света может быть поглощено растворителем и другими веществами, обычно вводят поправку, получаемую путем измерения оптической плотности раствора без индикатора в тех же условиях, при которых измеряется оптическая плотность раствора, содержащего индикатор. С помощью спектрофотометра для каждого вида индикатора могут быть получены кривые поглощения, отражающие зависимость оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от длины волны. Для этой цели готовят растворы, содержащие равные концентрации индикатора соответственно в кислоте или в

щелочи, что обеспечивает переход всего индикатора в окрашенную кислую форму или окрашенную основную форму. В растворах, рН которых соответствуют области перехода индикатора, присутствуют обе формы, поэтому кривая поглощения, отвечающая этой области, соответствует переходному состоянию. Вследствие присутствия двух поглощающих форм оптическая плотность на данной длине волны представляет собой сумму поглощения отдельных форм индикатора. Для измерения рН необходимо знать отношение концентраций основной и кислотной форм. Для большей точности надо выбрать такую длину волны, чтобы поглощения кислотной и основной форм сильно отличались друг от друга. Применение фотоэлектрического спектрофотометра с кварцевой оптикой позволяет исследовать неокрашенные вещества при условии, что они поглощают в ультрафиолетовой области спектра. Для того, чтобы удостовериться в том, что система подчиняется данному закону, следует построить кривые поглощения для растворов обеих предельных форм и растворов промежуточных рН, которые должны пересекаться в хорошо обозначенных изобестических точках [15]. Спектрофотометр выделяет почти монохроматический пучок света, интенсивность которого измеряют посредством фотоэлектрического устройства.

Визуальные колориметры и фотоэлектрические фотометры (абсорбциометры) обеспечивают удовлетворительные результаты. В этих приборах применяют белый (полихроматический) свет. Фотометрия, хотя и имеет преимущества, заключающиеся в простоте измерений и относительном быстродействии, обладает существенными недостатками, в связи с чем применение этих методов не эффективно для контроля рН в БТ: низкая точность 0,5–1,0 ед. рН, усугубляющаяся грубодисперсной средой биоотходов, и необходимость взятия проб.

**Электрометрические методы.** В Российской Федерации анализ состава и качества продукции производится электрометрическими инструментальными методами [168]. Наибольшее распространение среди методов определения концентрации водородных ионов получил потенциометрический – использование рН-метров с

электродной системой и их калибровка буферными растворами [40, 41, 42, 44, 45]. Он основан на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов. Различают прямую потенциометрию (ионометрию) – непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и косвенную – потенциометрическое титрование - регистрация изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом, который выбирают в зависимости от типа химической реакции и природы потенциалопределяющих ионов.

Применяемый в потенциометрических определениях гальванический элемент содержит два электрода, которые погружают в один раствор (гальванический элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, соединенных жидкостным контактом (цепь с переносом) [15, 97]. Для получения точных результатов методом потенциометрии, учитывая особенности анализируемого объекта, более тщательно выбирают индикаторный электрод, чем электрод сравнения.

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе, называется индикаторным. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод – электрод сравнения, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Индикаторным электродом является полуэлемент, состоящий из соответствующего электрода и потенциалопределяющего компонента, активность которого следует измерить либо проследить за изменением в процессе химической реакции концентрации вещества, участвующего в электрохимической реакции. Индикаторные электроды систематизируются в зависимости от механизма происходящих процессов. В потенциометрии применяют электронообменные (металлические) и мембранные (ионоселективные) индикаторные электроды.

Металлические индикаторные электроды изготавливают из плоской металлической пластинки, скрученной проволоки или металлизированного стекла, поверхность которых очень важно перед работой тщательно очистить быстрым погружением электрода в концентрированную азотную кислоту и последующим многократным промыванием дистиллированной водой.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на применении ионоселективных мембранных электродов, функционирующих по механизму переноса ионов, т.е. обладающих ионной проводимостью. Поскольку мембрана проницаема для одного или нескольких видов ионов, то это свойство обеспечивает достаточно высокую селективность электрода (рисунок 6) [97].

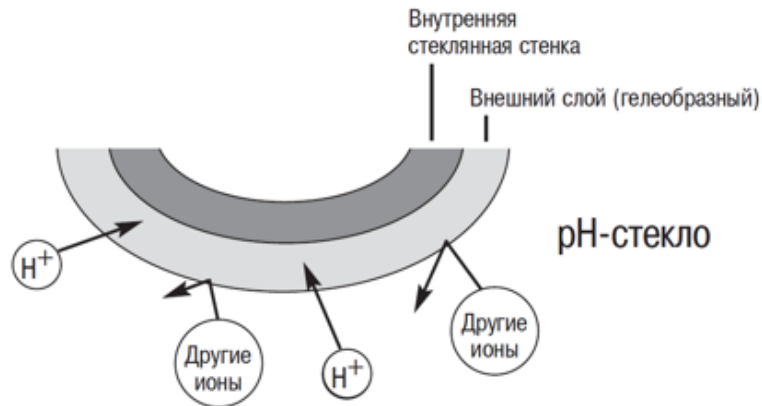


Рисунок 6 – Структура pH-мембраны

Все приемы ионометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода (обычно ионоселективного – ИСЭ). Однако расчет концентрации по активности иона не всегда можно сделать с необходимой точностью, так как ионная сила анализируемого раствора, от которой зависят коэффициенты активности, обычно неизвестна. На практике используется метод градуировочного графика и метод постоянной ионной силы [15].

Наибольшее практическое применение для измерения pH раствора нашел индикаторный стеклянный электрод, являющийся разновидностью мембранных электродов с твердой мембраной (рисунок 7).



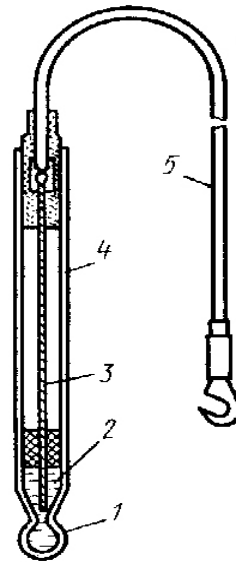


Рисунок 7 – Устройство индикаторного стеклянного электрода: 1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1М раствор HCl; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – стеклянная трубка; 5 – контакт для подключения к рН-метру

Чувствительным элементом стеклянного электрода является шарик (мембрана) диаметром 15–20 мм с толщиной стенок 0,06–0,1 мм, изготовленной из стекла особого состава, расположенной на конце стеклянной трубки (см. рис. 7). Внутри шарика находится раствор с определенным значением рН (чаще 0,1М HCl), в который погружен хлорсеребряный электрод сравнения. Измеряемая рН зависят от температуры, поэтому следует корректировать показания с помощью температурного компенсатора.

Точность показаний стеклянного электрода снижается в присутствии белков и других органических соединений с большими молекулами (частички биоотходов, оСВ), способных адсорбироваться на поверхности стекла, что сильно снижает его метрологические характеристики при многократных заборах и измерениях проб биоотходов при мезофильном и термофильном температурных режимах сбраживания. Стоит отметить, что при использовании этого метода искажается картина динамики изменения рН в реакторе из-за долгих калибровочных мероприятий, изменений температуры биоотходов при взятии проб. Кроме того, этот метод требует наличия лабораторного оборудования и специалистов для его выполнения, что увеличивает эксплуатационные затраты и повышает стоимость конечных продуктов – биогаза и эффлюента.

Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, то прибор называется рН-метром (рисунок 8).



Рисунок 8 – Общий вид рН-метра (рН-метр-милливольтметр рН-410)

Конструктивно рН-метр/иономер представляет собой портативный прибор с сетевым и автономным питанием, предназначенный для измерения рН, окислительно-восстановительного потенциала (Eh) электродных систем и температуры. Визуальный отсчет значений измеряемой величины (рН, мВ, °С) производится в цифровой форме по ЖК-дисплею.

Прибор рассчитан для работы с серийно выпускаемыми электродами, в т.ч. комбинированными. Применяется при аналитическом контроле воды, пищевых продуктов и сырья в стационарных и передвижных лабораториях, в производственных системах непрерывного контроля технологических процессов, а также в полевых условиях. Эксплуатация рН-410 с комбинированными электродами специального назначения позволяет использовать приборы при контроле ТП и продукции мясомолочной и хлебопекарной промышленности. Параметры контролируемой среды (условия работы электродной системы) следующие [124]:

1. Анализируемая среда – водные растворы неорганических и органических соединений, технологические растворы.

2. Температура анализируемой среды при измерении активности ионов водорода – от  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (для растворов с температурой кристаллизации ниже  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; образование пленок и осадков не допускается.

3. Температура анализируемой среды при измерении окислительно-восстановительного потенциала  $-(25\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; образование пленок и осадков не допускается.

Измерение величины водородного показателя (рН) и концентрации анионов и катионов (рХ) проводится методом прямой потенциометрии, который основан на измерении равновесного потенциала измерительного электрода ( $E$ ) относительно потенциала электрода сравнения в анализируемом растворе. Потенциал измерительного электрода зависит от концентрации определяемого иона в растворе в соответствии с уравнением Нернста [15]:

$$E = E_0 - S \lg \alpha, \quad (1.4.1)$$

где  $E$  – равновесный потенциал измерительного электрода (разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами), В;  $E_0$  – стандартный электродный потенциал определяемого иона, В;  $S$  – крутизна градуировочной характеристики измерительного электрода для катионов ( $S < 0$ ) и анионов ( $S > 0$ );  $\alpha$  – эффективная концентрация свободных ионов определяемого компонента в растворе (активность), моль/дм<sup>3</sup>.

В качестве характеристики концентрации ионов в растворах при потенциометрии принято применять величину рХ (для ионов водорода – рН), которая равна отрицательному десятичному логарифму эффективной концентрации иона в растворе ( $-\lg \alpha$ ). В соответствии с этим уравнение (1.4.1) принимает вид:

$$E = E_0 + SpX; \quad (1.4.2)$$

при измерении концентрации ионов водорода (рН):

$$E = E_0 + SpH. \quad (1.4.3)$$

Концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе устанавливают по градуировочному графику, построенному в соответствии с зависимостью (1.4.1) при определении мольной концентрации ионов; в соответствии с зависимостью (1.4.2) – при определении рХ и с зависимостью (1.4.3) – при определении рН.

Для минимизации погрешности измерений рН в приборе предусмотрена автоматическая температурная компенсация, так как крутизна градуировочной характеристики  $S$  измерительного электрода зависит от температуры.

Измерение рН начинают с определения концентрации водородных ионов в исходных биоотходах и в воде, которую в последующем (после определения влажности) добавляют (если она не превышает нормативных параметров) к исходному сырью, доводя его влажность до оптимальных технологических параметров (моносубстраты: для навоза КРС  $W = 90 \%$ ; для отходов свиноводства –  $W = 85 \%$ ; для птичьего помёта –  $W = 78 \%$ ; смеси: навоз КРС и отходы свиноводства –  $W = 90 \%$ ) [18, 163].

Для рН-метров влажность 20–60 % при комнатной температуре является оптимальной. При более низких значениях этой величины на устойчивость показаний прибора может оказать влияние статическое электричество. При высокой влажности заметно увеличивается его утечка. Когда влажность достигает 90 % (25 °С), большинство рН-метров перестает работать. Как правило, самые чувствительные рН-метры больше всего боятся повышенной влажности. Ошибки, обусловленные повышенной влажностью, устраняют путем изоляции электродных проводников, как внешних, так и в схеме рН-метра. Стекло, кварц, янтарь, глазированный фарфор, некоторые сорта бакелита, метилметакрилат и полистирол являются хорошими изоляторами. Резиновая изоляция проводников должна быть плотной. Покрытие изоляционных материалов силиконовыми водоотталкивающими веществами повышает их эффективность [15].

Применение современных технологий позволило значительно снизить стоимость прибора и улучшить его технические, эксплуатационные и метрологические характеристики. Однако, как показала практика, срок службы

стеклянного электрода – основного измерительного преобразователя в условиях сильной загрязненности среды (частицы биоотходов с водой) и повышенных температур – значительно сокращается от нормативного (около 1 года) [123]. Помимо того, что электрод приходится периодически промывать и выдерживать в дистиллированной воде, а при долговременных измерениях при  $t = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит срыв данных [116], контроль прекращается из-за необходимости проведения калибровочных мероприятий (1 калибровка действует на 40 ч работы при постоянно включенном в сеть блоке питания) [123], занимающих до 1 ч рабочего времени. По завершении измерения электрод следует хранить в растворе KCl. Всё это ограничивает использование рН-метров для контроля и управления ТП в БТ [109].

**Кондуктометрия.** Ячейку, состоящую из двух платиновых электродов в растворе электролита, можно представить в виде электрического эквивалента из сопротивлений и емкостей, как это показано на рисунке 9 [97, 150].

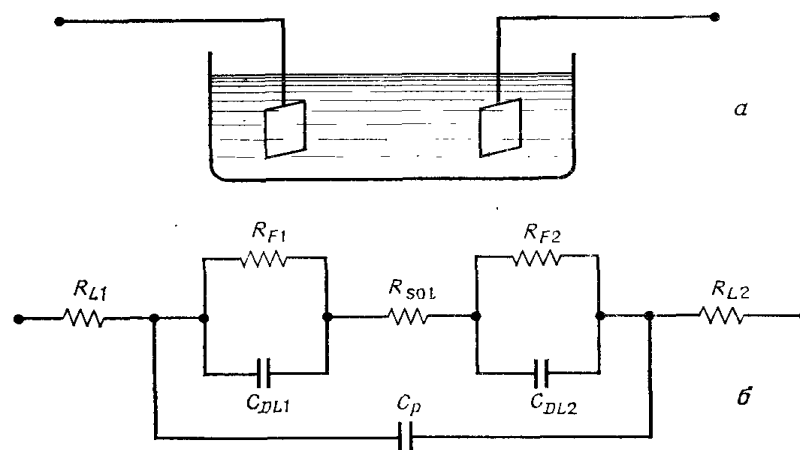


Рисунок 9 – Ячейка для измерения электропроводности (а) и эквивалентная схема (б)

На этой схеме  $R_{L1}$  и  $R_{L2}$  – сопротивления электрических проводников (обычно они пренебрежимо малы),  $C_{DL1}$  и  $C_{DL2}$  – емкости двойного слоя на электродах,  $C_p$  – межэлектродная емкость,  $R_{SO1}$  – сопротивление раствора между электродами. Компоненты, обозначенные  $R_{F1}$  и  $R_{F2}$  представляют собой фарадеевские сопротивления на обоих электродах, т. е. электрические эквиваленты какой-либо электродной реакции [97].

Согласно теории, ионной электропроводностью раствора  $L$ , выражаемой в сименсах (См), называют величину, обратно пропорциональную сопротивлению. Электропроводность связана с отношением площади поверхности электродов к расстоянию между ними и с общей концентрацией ионов выражением:

$$L = 10^{-3} (a/d) \sum_i z_i C_i \lambda_i. \quad (1.4.4)$$

Отношение  $a/d$  определяется геометрией ячейки, и ее обратную величину называют константой ячейки, обозначая символом  $\theta$  [см<sup>-1</sup>]. Величина  $C_i$  в уравнении (1.4.4) – молярная концентрация  $i$ -го иона с зарядом  $z_i$ , а  $\lambda_i$  – соответствующая эквивалентная электропроводность. Суммирование проводят по всем ионам обоих знаков. Величина  $\lambda$  дает количественную информацию о вкладе иона в электропроводность раствора. Она до некоторой степени зависит от общей концентрации ионов в растворе, возрастая с увеличением степени его разбавления [168]. Величину  $\lambda_0$  при концентрации, приближающейся к нулю (предельное разбавление), удобно регулировать. Они отличаются от подвижности ионов на множитель  $F$  (константа Фарадея).

Для измерения электропроводности служит модифицированный мост Уитстона (рисунок 10).

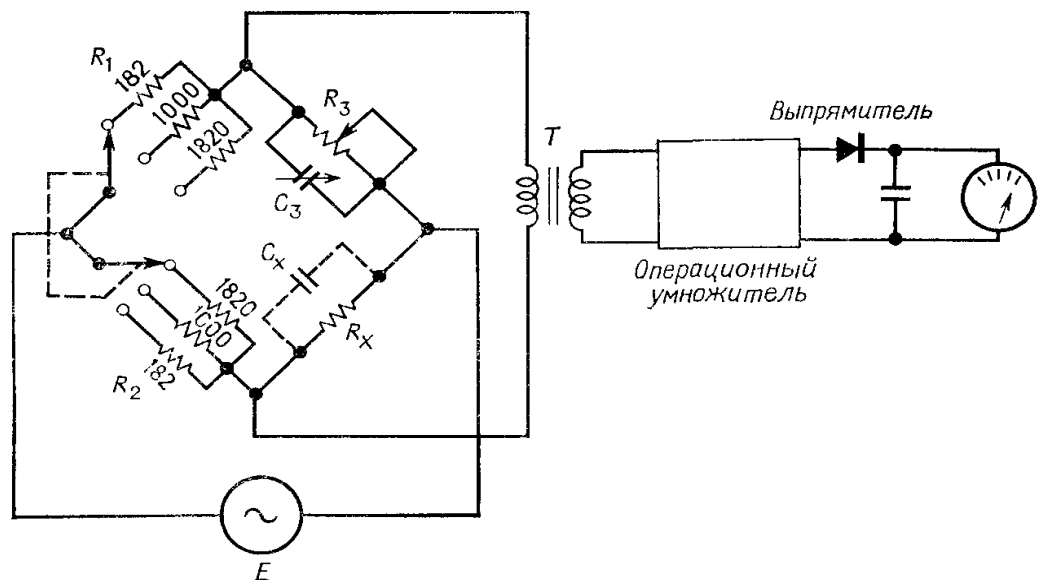


Рисунок 10 – Мост Уитстона для измерения электропроводности

Мост питается от источника  $E$  с частотой 1 кГц или частотой сети переменного тока. Плечи  $R_1$  и  $R_2$  с помощью переключателя можно подобрать так,

чтобы соотношение сопротивлений было равно 0,1; 1 или 10;  $R_x$  – сопротивление кондуктометрической ячейки, шунтированное емкостью  $C_x$ . В действительности  $C_x$  представляет собой комбинацию нескольких емкостей.  $R_3$  – прецизионное калиброванное переменное сопротивление, шунтированное малой переменной емкостью  $C_3$  для балансирования емкости ячейки  $C_x$ . Переменное напряжение, возникающее по диагонали моста, усиливают, выпрямляют и измеряют. При проведении измерений подбирают такое положение переключателя и величину калибровочного сопротивления  $R_3$ , чтобы измерительное устройство показывало нулевое отклонение. В этот момент сопротивление ячейки определяется выражением:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3, \quad (1.4.5)$$

а ее электропроводность:

$$L_x = \frac{R_2}{R_1 R_3}. \quad (1.4.6)$$

Иной подход в измерении электропроводности основан на использовании цепи, контролируемой операционным усилителем (рисунок 11).

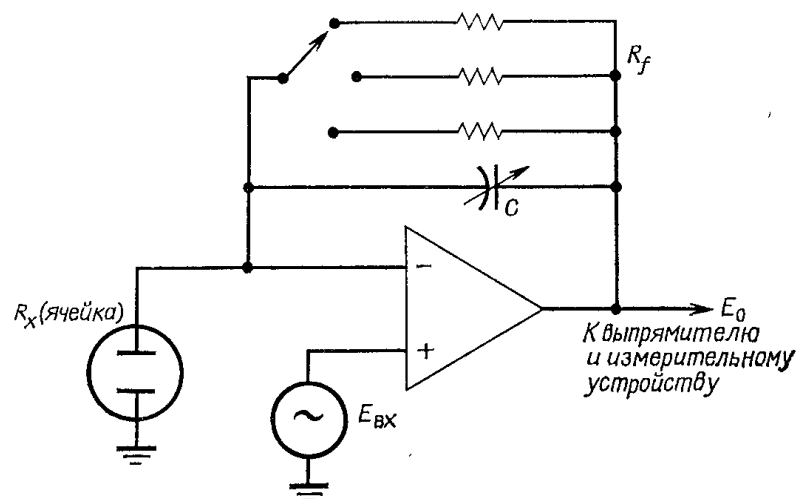


Рисунок 11 – Цепь операционного усилителя для измерения электропроводности

Поскольку усилитель может поддерживать одинаковые напряжения на обоих выходах, переменное напряжение  $E_{вх}$  появляется непосредственно на

концах ячейки, но возникающий при этом в ячейке ток компенсируется равным током с выхода усилителя через подобранное сопротивление  $R_f$ . Напряжение на выходе  $E_0$  можно представить следующим образом [97]:

$$E_0 = E_{\text{вх}} \left( \frac{R_f}{R} + 1 \right) = E_{\text{вх}} (R_f L_f + 1). \quad (1.4.7)$$

Если  $R_f$  имеет достаточно большую величину, то единицей в выражении (1.4.1) можно пренебречь, и выходное переменное напряжение будет прямо пропорционально электропроводности раствора. Этот прибор не требует балансировки, как при использовании моста, а позволяет проводить непрерывное считывание. На рисунке 12 представлены соотношения удельных сопротивлений и электропроводностей некоторых материалов.

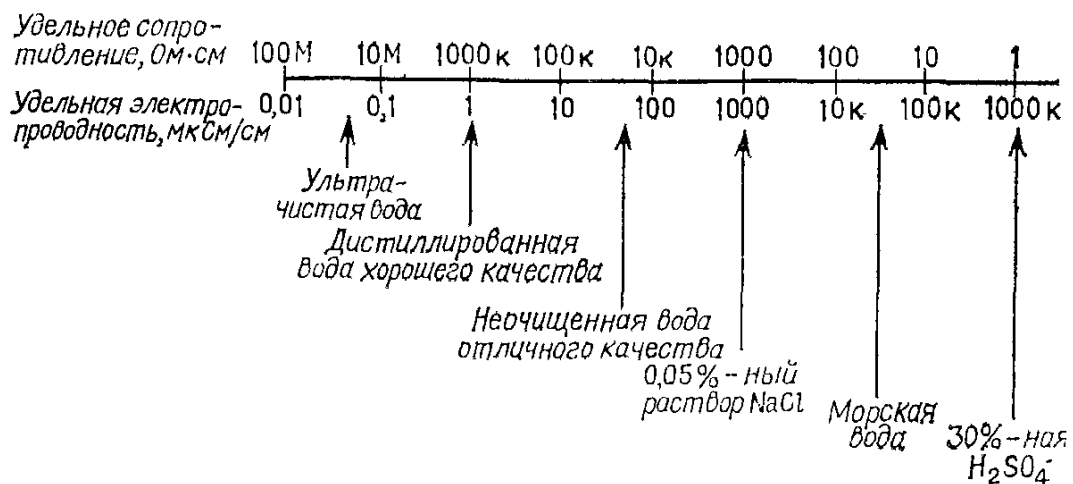


Рисунок 12 – Удельное сопротивление и удельная электропроводность некоторых жидкостей

В настоящее время в развитых странах для контроля и управления технологическим процессом анаэробной переработки биоотходов на биогаз и эффлюент применяют различные измерительные устройства. Каждое из них, помимо общих элементов и метрологических свойств, в зависимости от точек и технологического параметра контроля, вида биоотходов, способа загрузки (выгрузки), температурного режима имеет и индивидуальные признаки: вид преобразования сигнала, род контакта с исследуемой средой, род рабочего тока (напряжения), применяемого для измерения, метод, который положен в основу измерительного устройства и т.п.



Так, распространенными средствами контроля БТ за рубежом, основанным на кондуктометрическом методе, являются универсальные измерительные преобразователи/регуляторы величины рН, редокс-потенциала, концентрации аммиака и температуры JUMO AQUIS 500 рН и dTrans рН 02 (рисунок 13).



Рисунок 13 – Измерители немецкой фирмы JUMO: а – AQUIS; б – dTrans

В зависимости от измеряемой величины к ним могут быть подключены комбинированные сенсоры; имеется возможность автоматической температурной компенсации при измерении величины рН и концентрации  $\text{NH}_3$ . Настройку приборов осуществляют с помощью клавиш на панели. Значение измеряемой величины отображается на ЖК-экране. Текстовые комментарии на экране делают удобным процесс конфигурирования и помогают корректно запрограммировать прибор. Для настройки прибора с ним поставляется setup-программа. С помощью интерфейса RS422/485 или Profibus DP приборы могут быть интегрированы в сеть.

Однако данные устройства работают в автоматическом режиме согласно заданному алгоритму, являясь одним из неразрывных элементов автоматике. Они характеризуются высокой стоимостью, поставляются с лицензионным программным обеспечением. В связи с этим их применение не рентабельно в БГУ с малыми объемами реакторов.

**Диэлькометрия.** Первыми работами, послужившими основой для использования методов диэлектрической проницаемости, были работы Друде (1897), в которых была установлена эмпирическая связь между строением молекул и диэлектрическими потерями, и Дебая (1925–1929), установившего связь между величинами диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь со

строением молекул [6, 52, 97]. Однако методы измерения диэлектрической проницаемости стали применяться значительно позднее, когда появились достаточно простые и удобные приборы [97].

Первым аналитическим применением измерений диэлектрической проницаемости было определение содержания влаги (Берлинер, Рютер, 1929) в органических соединениях [6, 16]. Позднее были разработаны методы определения чистоты органических соединений, методы анализа бинарных органических систем, и, наконец, в 1950–1960 гг. впервые были опубликованы методы диэлектрометрического титрования органических систем. Следует отметить, что методы диэлектротрии разработаны главным образом применительно к анализу непроводящих или плохо проводящих органических систем, что не исчерпывает всех их возможностей [6, 97].

В современных методах определения величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и проводимости  $\sigma$  используют как постоянный, так и переменный ток в широком диапазоне частот (см. рис. 5).

Главной задачей теории электрических методов является создание достаточно точных электрофизических моделей контролируемого объекта, описывающих зависимость параметров, влияющих на технологический процесс (влажность, температура, pH), от электрических параметров (проводимости  $\sigma$  или диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ) и влияющих факторов. Однако при кондуктометрических измерениях большинства сельскохозяйственных материалов имеет место существенная неоднозначность теоретических электрофизических формул [23]. Это объясняется несколькими причинами: низкая чувствительность для большинства твердых материалов при влажности более 5–8 % и наличие шунтирующих сопротивлений величиной менее  $10^{11}$ – $10^{12}$  Ом, а также влияние двойного электрического слоя [141, 159]. Кроме того, ионный характер проводимости материалов при постоянном токе приводит к поляризации и электрохимическому разрушению пластин измерительного конденсатора, поэтому электроды кондуктометрических измерителей изготавливают из платины, а их поверхность для увеличения активной поверхности покрывают платиновой чернью [97]. Для устранения эффектов поляризации и двойного электрического слоя измерения необходимо проводить при переменном токе. При

этом влияние двойного электрического слоя практически полностью устраняется при работе на частотах выше промышленной, например, при контроле высоко влажных гетерогенных продуктов на частотах выше  $\sim 100$  кГц [22, 146]. При необходимости производить измерения на низких частотах возможно применение индуктивного первичного преобразователя [14].

При повышении частоты выше промышленной явление поляризации начинает ослабляться, и все большее значение приобретают диэлектрические характеристики материала, что соответствует диэлькометрическому методу. По определению этот метод [23, 67, 95, 97] позволяет по диэлектрическим характеристикам материала изучить структуру молекул (измерение дипольных моментов), кинетику химических реакций, решить ряд задач из области качественного и количественного химического анализа (определение чистоты вещества, состава смесей) и т.д.

Основные теоретические положения и задачи диэлькометрического метода были сформулированы при измерении влажности при переменном токе на частотах до 100 МГц [67]. В рассматриваемом методе в качестве датчика использован конденсатор, который обычно заполнен исследуемым веществом. Следует особо подчеркнуть это положение, поскольку именно емкостные датчики, в отличие от резистивных и индуктивных, обеспечивают, при сравнительно простых конструктивных и схемных решениях [110] быстрые (экспресс-контроль) и точные измерения различных параметров исследуемого объекта и устранение влияющих факторов.

Взаимодействие переменного электромагнитного поля [67] и контролируемого объекта, представленного в виде многокомпонентной дисперсной структуры с проводящей дисперсионной средой, обусловлено, с одной стороны, наличием различных свободных зарядов (положительных и отрицательных ионов), которые под воздействием сил поля могут свободно перемещаться в веществе; с другой стороны, материал содержит связанные заряды, которые определяют его диэлектрические свойства, и поляризуются под воздействием внешнего поля. Если известны напряженность поля, число частиц в единице объема, их диаметр и дипольный момент, температура и вязкость

исследуемого материала, то связь между диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и диэлектрическими потерями  $\operatorname{tg} \delta$  определяется комплексной диэлектрической проницаемостью [121]:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon\epsilon_0(1 - j\operatorname{tg} \delta), \quad 1.4.8$$

где  $\epsilon' = \epsilon\epsilon_0$  и  $\epsilon'' = \sigma/\omega$  – вещественная и мнимая части комплексной абсолютной диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}$ ;  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  – электрическая постоянная для вакуума, Ф/м;  $\sigma$  – удельная проводимость (ее активная часть), См/м = 1/(Ом·м);  $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$  – тангенс угла потерь.

Известно [121], что при измерении любого параметра объекта достаточно определить одну из следующих пар величин:  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ,  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\epsilon$  и  $\sigma$ .

Зависимость (1.4.8) верна для однородного диэлектрика с одним типом поляризации. В сложном диэлектрике в самом общем виде могут иметь место электронная, ионная, структурная, дипольная и внутрислойная поляризации, которые обусловлены различными связями воды с материалом, концентрацией растворимых веществ, степенью увлажнения и температурой материала. Для биологических тканей свойства исследуемого материала в основном определяются клеточным строением. Каждая клетка может быть представлена емкостью с внутриклеточной средой с комплексным сопротивлением, окружающей клетку непроводящей мембраной, и эти емкости и сопротивления также следует ввести в схему.

Таким образом, на основании многочисленных теоретических и экспериментальных исследования определения влажности и других качественных параметров гетерогенных систем электрическими методами были составлены модели (таблица 6) [23, 49, 51, 67, 121, 122].

В таблице 6 приведены некоторые формулы с указанием ограничительных условий их применения. Такие модели хорошо работают для двухкомпонентных смесей при малой концентрации дисперсной фазы. При больших концентрациях составляющих смеси наблюдаются значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными исследованиями.

Таблица 6 – Модели двухкомпонентных смесей

№ п/п	Автор модели	Аналитическое выражение	Примечание
1	2	3	4
1	Г. Кетрис, К. Коль	$\sigma = \sigma_c \frac{(1-\delta)\sigma_c + (f+\delta)\sigma_1}{(1+f\delta)\sigma_c + f(1-\delta)\sigma}$	где $f$ – коэффициент формы частиц ( $f = 1,5$ – сферическая форма); $\sigma, \sigma_c, \sigma_1$ – объемные электропроводности биологических суспензий, дисперсной среды и фазы
2	Максвелл	$\varepsilon = \varepsilon_c \left(1 + \delta \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_c}{\varepsilon_b - 2\varepsilon_c}\right)$ $\frac{\rho_c/\rho - 1}{\rho_c/\rho + 2} = \delta \frac{\rho_c/\rho_b - 1}{\rho_c/\rho_b + 2}$	Для сферических частиц биологических систем, где $\rho, \rho_c, \rho_b$ – удельные сопротивления взвеси, проводящей среды и взвешенного материала, Ом/см <sup>3</sup>
3	Лихтенекер (универсальная)	$\Lambda^k = \sum_i^n \delta \Lambda_i^k$ $\lg \varepsilon = \delta \lg \varepsilon_b + (1-\delta) \lg \varepsilon_c$	$\Lambda = \varepsilon, \sigma, \mu$ – магнитная проницаемость, $\lambda$ – теплопроводность для двухкомпонентной смеси (в логарифмическом виде)
4	Винер, Лоренц–Лорентц, Клаузиус–Моссотти	$\varepsilon = \varepsilon_c \left[1 + 3\delta / \left(\frac{\varepsilon_b + \varepsilon_c}{\varepsilon_b - \varepsilon_c} - \delta\right)\right]$	при $\delta < 0,1$
5	Вагнер	$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2\delta(\varepsilon_b - \varepsilon_c)}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_c - \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_c)}$	Для сферических частиц

Это объясняется тем, что в представленных моделях форма частиц отдельных компонентов и их ориентация учитываются коэффициентами. Точное математическое описание не приводит к повышению достоверности и точности измерений, но может значительно усложнить формулы моделей.

Таким образом, зная структуру и состав исследуемого продукта, можно составить его эквивалентную электрическую схему. Однако при измерениях схема в таком полном виде не используется по двум причинам [121].

Во-первых, для биологических тканей (например, мясных и молочных продуктов) с увеличением частоты электрического поля наблюдается общая тенденция монотонного изменения электрофизических свойств с тремя характерными частотными диапазонами:  $\alpha$ -дисперсией при низких частотах до 100 Гц, связанной с релаксацией процессов заряда и разряда на мембране клетки;  $\beta$ -дисперсией, связанной с понижением емкостного сопротивления мембраны клетки и началом работы внутриклеточной белковой среды на частотах около 10 МГц;  $\gamma$ -дисперсией на частотах порядка 0,1–1,0 ГГц, обусловленной полярными свойствами молекул воды [67, 121, 122, 153].

Во-вторых, полную схему замещения датчика очень сложно математически анализировать. Поэтому обычно ее представляют в виде параллельного либо последовательного соединения конденсатора и сопротивления.

Из анализа таких схем замещения следует, что применение параллельной схемы более предпочтительно, так как при больших влажностях, когда  $\operatorname{tg} \delta \gg 1$ , при увеличении частоты измерений диэлектрические потери  $\operatorname{tg} \delta$  уменьшаются, что соответствует реальной характеристике датчика с материалом большой влажности. Это позволяет существенно снизить влияние высокой влажности (как мешающего фактора) при дисперсном контроле рН. Последовательная схема предпочтительна только в случае упрощения расчетов, а также, когда протекание постоянного тока через измерительную ячейку не допускается [159]. Таким образом, следует предположить, что измерение большой влажности или количественного состава непроводящих и проводящих дисперсных фаз при

большой проводимости дисперсионной среды следует производить диэлькометрическим методом. Для этого сначала определяют дисперсную частоту контролируемой дисперсной фазы, а также оценивают проводимость дисперсионной среды как мешающего фактора.

С другой стороны, известна однозначная связь между эквивалентными емкостью и сопротивлением, которые соединены между собой по параллельной схеме, и электрическими параметрами однородной проводящей среды, помещенной в рабочую зону конденсатора первичного преобразователя [17]:

$$RC = \varepsilon\varepsilon_0\rho, \quad 1.4.9$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление среды, Ом·см.

Отсюда следует, что величина постоянной времени  $T$  измерительного конденсатора определяется удельными электрическими свойствами материала. Другими словами, на разных частотах измерения мы можем определить постоянные времени дисперсных фаз исследуемых гетерогенных материалов. В области дисперсии  $\operatorname{tg} \delta(\omega)$  имеет максимумы при частотах, равных критическим частотам  $\omega_c$ , которым соответствуют точки перегиба зависимости  $\varepsilon(\omega)$ , а постоянная времени равна  $T = 1/\omega_c$ , т. е.  $\varepsilon(\omega)$  имеет максимальную крутизну  $d\varepsilon/d\omega$  на частоте  $\omega_c$ . Поэтому, производя измерения  $\varepsilon$  и  $\rho$  в разных дисперсных зонах вблизи конкретных  $\omega_c$ , можно исследовать различные качественные параметры продуктов. При этом конструкция электротехнического устройства преобразования должна обеспечивать отсутствие поверхностных утечек, краевых искажений поля во всем диапазоне изменения рабочих частот [6].

Из приведенного анализа электрометрических методов для измерения рН биоотходов с высоким содержанием влаги и органических примесей видно, что диэлькометрический метод имеет перспективу применения за счет выхода на дисперсную рабочую частоту колебаний  $H^+$  и селективного его выделения с помощью мостового высокочастотного  $RC$ -контура и применения новых специальных автоколебательных схем [6, 65, 152, 156, 158, 159, 160].

## 1.5 Постановка задач исследования

Энергетическая эффективность применения БТ оценивается удельным выходом биогаза из различных видов биоотходов при определённых значениях параметров ТП. Основным, связывающим все остальные параметры БТ, является показатель кислотности (щёлочности) среды. Изменение других параметров приводит к колебаниям его уровня, что угнетающе влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, замедляя процесс выделения биогаза. Контроль параметра рН в реальном режиме времени и его использование для стабилизации ТП анаэробного сбраживания биоотходов является актуальной проблемой.

Из-за особенностей БТ известные методы не позволяют дистанционно с необходимой точностью и быстродействием контролировать рН. Появившиеся в последнее время за рубежом и охраняемые как объекты промышленной собственности измерительные преобразователи (регуляторы) рН, в которых использован кондуктометрический способ измерения, поставляются с лицензионным программным обеспечением, имеющим высокую стоимость, и потому не доступны широкому пользователю. Вследствие этого выбор был остановлен на диэлькометрическом методе контроля, т.к. показатель рН среды характеризуется преобладанием (недостатком) ионов водорода  $H^+$  над гидроксильной группой  $OH^-$ , что открывает возможность для их селективного выделения с помощью мостового высокочастотного  $RC$ -контура и применения новых специальных автоколебательных схем на базе автогенераторных измерительных преобразователей.

В связи с этим целью настоящей работы является повышение эффективности работы БГУ за счет разработки электротехнического устройства контроля рН в технологическом процессе анаэробного сбраживания биоотходов.



Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

провести анализ существующих способов определения рН и обосновать применение диэлькометрического метода при контроле рН биоотходов;

разработать модель измерительной ячейки для контроля рН биоотходов;

обосновать параметры, разработать измерительную схему электротехнического устройства контроля рН и провести тарировочные испытания его опытного образца;

выполнить испытания электротехнического устройства контроля рН в лабораторных и производственных условиях и оценить технико-экономическую эффективность его применения в биогазовых установках.

## 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ pH

### 2.1 Методика исследований

Главной задачей электротехнических методов является обоснование достаточно точных электрофизических формул, описывающих зависимость параметров контролируемых биоотходов (дисперсность, влажность, температура, pH) от проводимости  $\sigma$  и влияющих факторов.

Преимущество электротехнических методов измерения, в том числе и диэлькометрического, заключается в том, что их результаты, в отличие от других аппаратных методов, без преобразования можно использовать непосредственно в управлении технологическими процессами. По многим процессам еще нет однозначного раскрытия сущности происходящих физических явлений, а полученные положительные результаты не нашли своего объяснения [112]. В частности, это касается переработки биоотходов. Наиболее перспективна для этих целей технология анаэробного сбраживания [116, 117], внедрение которой во многих странах обеспечивается разработкой комплексных программ и технологического оборудования для производства биогаза и эффлюента. Известны БГУ, использующие идеи замкнутых систем и образующие технологическую цепочку процессов, в которой продукты одного этапа цепи служат сырьем для следующего этапа (звена). В каждом из этих звеньев биологические превращения осуществляются при определенных оптимальных условиях специфическими бактериями.

Обзор литературных источников показал актуальность разработки новых способов подготовки биоотходов и устройств контроля их рН. Использование диэлькометрического метода для определения рН, как характеризующего критерия процесса анаэробного сбраживания биоотходов в БГУ, наиболее точно отвечает требованиям быстродействия, чувствительности, точности и дистанционности, предъявляемым к современным производствам [163]. В результате анализа особенностей БТ установлено, что наиболее перспективным в этой области является диэлькометрический метод, позволяющий по электрофизическим параметрам биосырья ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\text{tg } \delta$ ) решить ряд задач из области качественного и количественного анализа путем проведения исследований на собственных частотах их составных компонентов. По своей сути биоотходы являются дисперсионной средой с проводимостью  $\sigma$  и взвешенными в ней твердыми диэлектрическими компонентами биоотходов размерами не более 0,5–3,0 мм, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  которых известна, причем размеры взвесей в процессе сбраживания непрерывно изменяются в сторону уменьшения [109].

Ввиду недостаточной изученности электрофизических свойств навоза КРС, отходов свиноводства, птичьего помёта и особенно их смесей разработка электротехнического устройств контроля рН биоотходов весьма затруднена.

Таким образом, целью теоретического исследования является аналитическое описание технологического процесса определения рН биоотходов диэлькометрическим методом и обоснование параметров устройства, обеспечивающего необходимую точность измерений и быстродействие.

В связи со сложностью решения поставленной задачи, исследования проводились по следующему алгоритму:

1. Изучение свойств и химического состава биоотходов.
2. Рассмотрение методов их исследования.
3. Установление корреляционной связи между рН и электрической проводимостью биоотходов в рабочей зоне первичного преобразователя, а также обоснование возможности устранения влияющих факторов.
4. Обоснование и расчет параметров электротехнического устройства контроля рН биоотходов диэлькометрическим методом.

Решение общих задач складывается из решения локальных проблем, связанных со многими факторами, влияющими на электрические явления в первичном и вторичном преобразователях, а также со сложным многокомпонентным составом объекта исследования.

Для исследования процессов, протекающих в рабочей зоне первичного преобразователя, находящейся под действием электрического поля, принята обобщенная схема объекта исследования, показанная на рисунке 14.

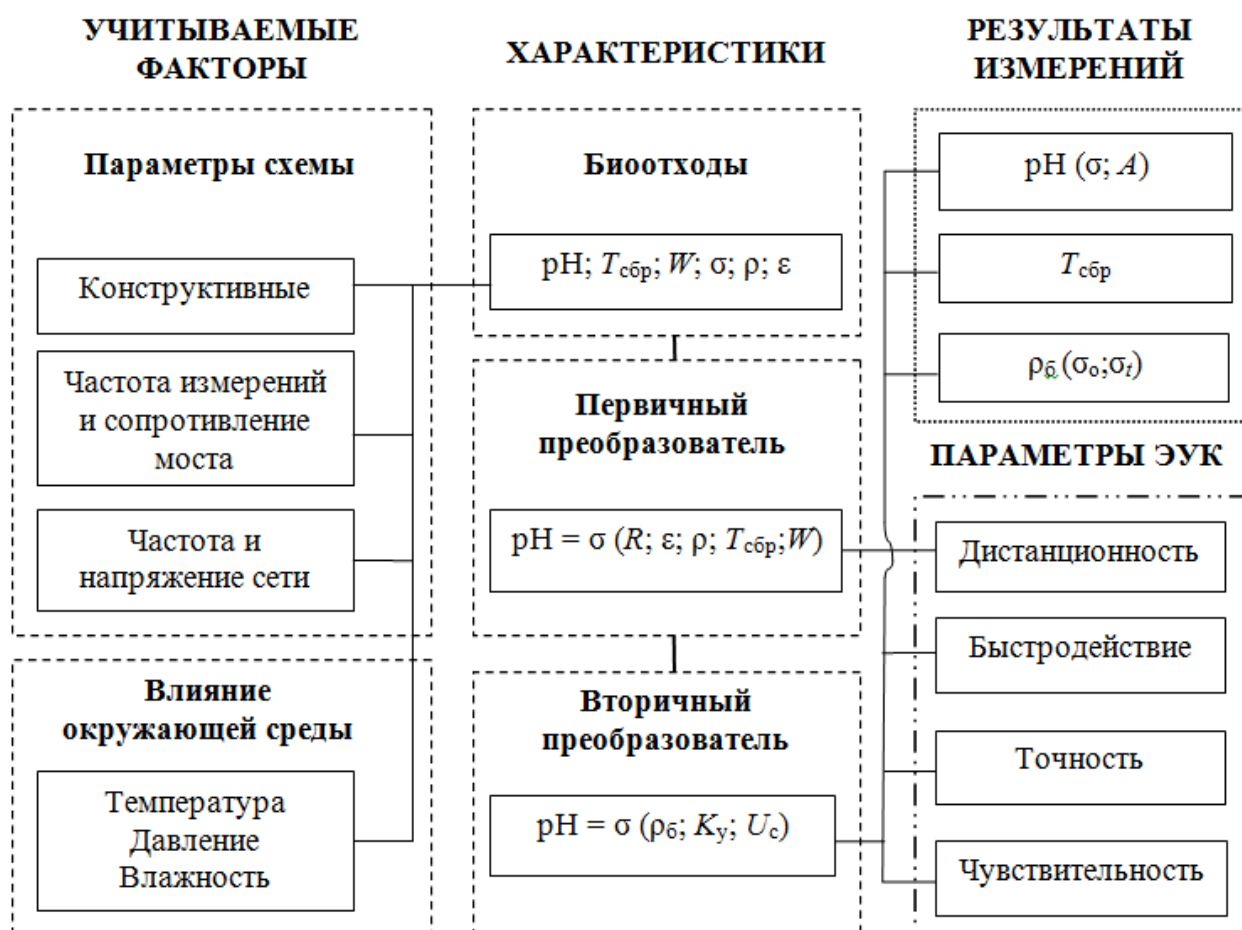


Рисунок 15 – Структурная схема объекта исследования:  $A$  – амплитуда выходного напряжения, мВ;  $\sigma$  – проводимость биомассы, См/м;  $\omega$  – частота измерений, Гц;  $T_{сбр}$  – температура сбраживания биоотходов, °С;  $\rho_б$  – удельная плотность биомассы, кг/м<sup>3</sup>;  $K_y$  – коэффициент усиления сигнала, поступающего с первичного преобразователя;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость биомассы;  $W$  – влажность биомассы, %;  $\sigma_0$  – удельная проводимость при исходных параметрах ( $W; T_{сбр}; \rho_б$ ), См/см;  $\sigma_t$  – проводимость термистора, См;  $U_c$  – напряжение питания схемы, В.

Теория электромагнитного поля [6, 17] позволяет изучать разнообразные явления в системах с заданными геометрическими параметрами электродов. Следовательно, в первую очередь необходимо обосновать оптимальную рабочую частоту измерительной цепи и геометрию электродов, а затем определить параметры измерительной цепи электротехнического устройства контроля.

Для достижения поставленной цели были определены направления дальнейших исследований:

1. Теоретическое описание зависимости показаний электротехнического устройства контроля рН от проводимости биоотходов.
2. Исследование чувствительности и погрешности электротехнического устройства контроля рН.
3. Выделение основных параметров электротехнического устройства контроля рН и обоснование его оптимальных значений.

## 2.2 Основы дисперсного анализа биоотходов

Организмы животных и растений представляют собой вещества в раздробленном, или, как говорят, дисперсном состоянии. Подавляющее большинство биоотходов относятся к дисперсным системам [6, 12, 121, 122, 123, 151]. Такие системы состоят из двух или более фаз, одна из которых – сплошная – дисперсионная среда, а другая распределена в виде отдельных частиц в дисперсионной среде – дисперсная фаза. В отличие от истинного раствора, получаемого в результате растворения в растворителе растворяемого вещества до молекулярного уровня и являющегося гомогенной системой, в дисперсионной системе частички дисперсионной фазы состоят не только из отдельных молекул, но и их конгломератов. Поэтому основным признаком дисперсионных систем является нерастворимость или малая растворимость вещества дисперсионной фазы в дисперсионной среде. Таким образом, дисперсионные системы – это системы, в которых мелкие частицы вещества, или дисперсионная фаза, распределена в однородной среде (жидкость, газ, кристалл) или дисперсионной фазе (рисунок 15) [11, 97, 122].

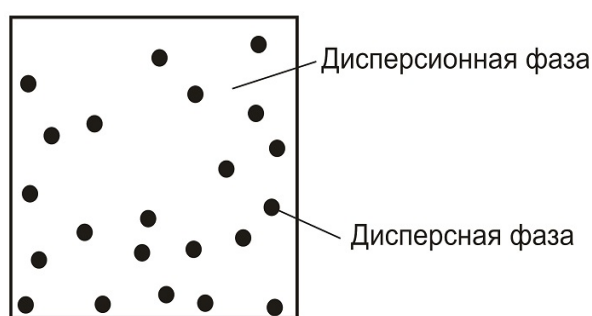


Рисунок 15 – Дисперсионная система

Существует несколько различных классификаций дисперсионных систем: по размеру частиц, по фазовому состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсионной фазы с веществом дисперсионной среды, по термодинамической и кинетической устойчивости дисперсионных систем и т.п.

Так, в зависимости от размера частиц дисперсные системы можно разделить на высокодисперсные, или собственно коллоидные, и низкодисперсные (грубодисперсные). Размер частиц низкодисперсных систем –  $10^{-3}$  мм и больше, а высокодисперсных систем –  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  мм (от 1 до 100 нм), что как минимум на порядок больше размеров частиц в истинных растворах ( $\approx 10^{-7}$  мм) [122].

Важнейшая особенность дисперсного состояния вещества состоит в том, что энергия системы главным образом сосредоточена на поверхности раздела фаз. При диспергировании (измельчении) вещества происходит значительное увеличение площади поверхности частиц при постоянном суммарном их объеме. Дисперсные системы термодинамически неустойчивы и стремятся к состоянию с наименьшей энергией, когда поверхностная энергия частиц становится минимальной, что достигается за счет уменьшения общей площади поверхности при укрупнении частиц (это может также происходить при адсорбции на поверхности частиц других веществ).

Свойства вещества в раздробленном (дисперсном состоянии) значительно отличаются от свойств того же вещества, находящегося в не дисперсном состоянии, т.е. в виде твердого тела или некоторого объема жидкости. Многие индивидуальные свойства и отличия дисперсных веществ от гомогенных определяются гетерогенностью (многофазностью) – основной качественной характеристикой дисперсных систем.

Особенности дисперсных систем могут быть отражены реологическими, электрофизическими, оптическими характеристиками, через соответствующие характеристики фаз, количество и размер частиц дисперсной фазы.

По физическому состоянию биоотходы характеризуются как микрогетерогенная полидисперсная суспензия с квазипластическими текучими свойствами. Микрогетерогенные системы – это дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  м.

По агрегатному состоянию суспензии – это микрогетерогенные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, они отличаются от коллоидных растворов большим размером частиц. Частицы суспензий видны в

микроскоп, они не способны к броуновскому движению и диффузии, склонны к седиментации, и отделяются на фильтре. Для суспензий присуща агрегативная неустойчивость, обусловленная наличием большой удельной межфазной поверхности. Некоторые суспензии могут сохранять устойчивость достаточно долго благодаря наличию двойного электрического слоя и сольватной оболочки на поверхности частиц. Электрокинетический потенциал частиц суспензий проявляется в явлениях электрофореза и электроосмоса. Под влиянием электролитов суспензии коагулируют (происходит слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового (броуновского) движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле), образуя пространственные структуры, способные к синерезису и тиксотропии.

Суспензии получают как диспергационными, так и конденсационными методами, они разрушаются при фильтрации, центрифугировании, коагуляции (при добавлении в систему коагулянтов - электролитов, вызывающих изменение поверхностного заряда частиц). Суспензии с плотностью больше, чем плотность дисперсионной среды, выпадают в осадок, если же их плотность меньше, то частицы всплывают. Любые два вещества на поверхности соприкосновения обязательно взаимодействуют. Это могут быть химическая реакция, взаимодействие, обусловленное проникновением одного вещества в другое и останавливающееся при достижении некоторого равновесного состояния, образование оболочки одного вещества вокруг частицы другого и многое другое. Дисперсная фаза и дисперсионная среда также взаимодействуют, но степень взаимодействия может быть различной. Слабое взаимодействие молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы приводит к образованию лиофобных систем. Так как дисперсионной средой в биомассе является вода, то говорят о гидрофобности системы. Частицы лиофобных веществ (инородные тела, включения) не растворяются, плохо смачиваются, и не набухают в биомассе дисперсионной среды. Способность противостоять укрупнению частиц (агрегативная устойчивость) у лиофобной системы имеет временный характер, и часто обусловлена наличием веществ (стабилизаторов), адсорбирующихся на поверхности частиц и препятствующих их слипанию (или слиянию).

Так, мутность биомассы обусловлена как тонкодисперсными примесями,



равномерно распределенными по всему объему (органическое сухое вещество – оСВ, состоящее из щетины, частичек разложения кормов, лигнина и т.п.), так и грубодисперсными примесями, выпадающими в осадок (инородные тела, песок, набухшие остатки корма, целлюлоза и др.). Поскольку размеры частиц относительно велики, суспензии кинетически неустойчивы, и при отстаивании частицы выпадают в осадок. Процесс выделения суспендированных частиц, происходящий под действием силы тяжести, называется седиментацией (осаждением). В начале седиментации выпадают самые крупные частицы, при этом скорость их осаждения зависит от соотношения плотностей фаз, вязкости жидкой фазы, радиуса частиц, степени их гидрофильности, присутствия поверхностно-активных веществ и других факторов. На гидрофильности или гидрофобности частиц основана флотация – разделение мелких частиц, обладающих различной смачиваемостью.

Методы исследования дисперсных систем (определение размера, формы и заряда частиц) основаны на изучении их особых свойств, обусловленных гетерогенностью и дисперсностью. Броуновское движение препятствует оседанию мелких частиц под действием силы тяжести, и является одной из причин устойчивости дисперсных систем. Благодаря броуновскому движению частицы в зависимости от их массы (плотности) распределяются в поле тяготения по высоте (рисунок 16).

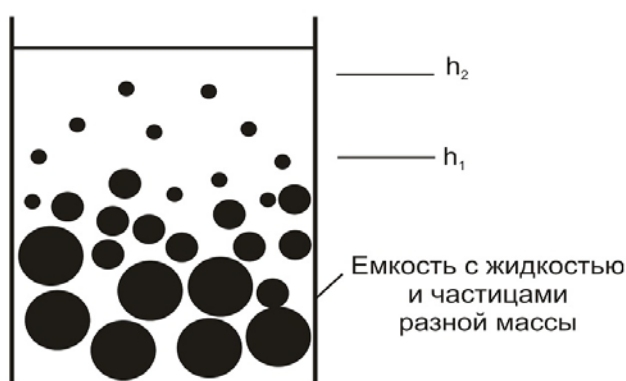


Рисунок 16 – Седиментационное равновесие

Такое распределение частиц называется седиментационным равновесием (например, внизу ферментатора скапливаются частицы большей массы). После

выведения системы из седиментационного равновесия перемешиванием через некоторое время она снова возвращается в исходное состояние. Скорость установления седиментационного равновесия невысока, оно может наступить через несколько дней, но затем будет сохраняться пока не произойдет разрушение золя. Если после установления седиментационного равновесия в химическом стакане, ёмкости гомогенизации или предварительной подготовки биомассы взять пробу из тонкого слоя среды между расстояниями  $h_2$  и  $h_1$  от дна (или от поверхности), то можно судить о числе и плотности частиц в различных слоях дисперсионной среды и выделить частицы с близкими размерами или плотностями. Большая поверхность раздела фаз вызывает сильное взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, которое приводит к тому, что частицы дисперсной фазы окружаются молекулами и ионами дисперсионной среды (растворителя) или же приобретают довольно значительный электрический заряд.

Биоотходы, растворенные в воде, включают в себя твердые частицы (дисперсная фаза) и водный раствор солей, кислот и щелочей (жидкая фаза, или дисперсионная среда). В навозе КРС доля твердой фазы составляет около 60 % массы сухого вещества, а в отходах свиноводства – 70–75 %. Плотность сухого вещества экскрементов около  $1300 \text{ кг/м}^3$ , а взвешенных частиц –  $1050\text{--}1060 \text{ кг/м}^3$ . Плотность дисперсионной среды в экскрементах КРС –  $1017 \text{ кг/м}^3$ , отходах свиноводства –  $1010 \text{ кг/м}^3$ . Из-за небольшого различия плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и высокой вязкости возможно длительное хранение смеси экскрементов без расслоения. Из-за наличия газов в смеси экскрементов кал не тонет в воде. При перемешивании кала с водой твердые частицы почти полностью выпадают в осадок [76, 77, 81].

Реологические свойства навоза зависят от содержания в нем сухого вещества и коллоидных частиц. Бесподстилочный навоз в зависимости от количества попавшей в него воды представляет собой в различной степени текучую, полидисперсную суспензию с квазипластическими текучими свойствами. В неподвижном состоянии он застывает, твердые частицы высокой плотности начинают осаждаться, навоз переходит в гелеобразное состояние, текучесть

его ухудшается, а при движении происходит разжижение до состояния золя [76, 77]. Отходы свиноводства при одинаковом содержании сухого вещества более текучи, чем навоз КРС, что объясняется меньшим содержанием в последнем коллоидных частиц. При скармливании животным кормов с высоким содержанием клетчатки и низким содержанием протеина вязкость навоза повышается [87]. Текучесть навоза ухудшается при попадании в него остатков корма. Ориентировочным показателем текучести навоза служит содержание в нем органического сухого вещества. Более точный показатель – содержание в навозе свободной воды. Текучесть навоза повышается после перемешивания. Показатели, характеризующие текучесть навоза, – предельное напряжение сдвига и вязкость. С ростом содержания воды существенно снижается вязкость и предельное напряжение сдвига жидкого навоза, растет интенсивность его расслоения [26]. При влажности навозных стоков более 98 % уже через 15 мин отстаивания в осадок выпадают до 80–85 % взвешенных частиц, через 2 ч – до 90 %. Дальнейшее отстаивание не сопровождается дополнительным осаждением, ведет к уплотнению осадка и утрате его текучести. Через 7–8 дней в осадке начинается брожение, появляются пузырьки биогаза, и он снова становится текучим. При влажности до 94 % расслоение идет медленно. Осветление жидкости в отходах свиноводства наступает на 5–6-е сутки, в коровьем – через 25–30 сут. При теплой погоде вязкость жидкой фазы уменьшается, и навоз расслаивается быстрее. Влияние влажности на изменение важнейших реологических свойств навоза представлено в таблице 7 [26].

Таблица 7 – Влияние влажности на реологические свойства бесподстильных биоотходов (Лукьяненко И.И., 1985) [76, 81]

Влажность, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предельное напряжение сдвига, Па		Вязкость, Па·с	
		КРС	свиноводства	КРС	свиноводства
90	1024	27	3,2	1,75	0,380
92	1019	11	1,7	1,30	0,230
94	1014	1,0	0,2	0,70	0,100
96	1010	–	–	0,30	0,040
98	1005	–	–	0,01	0,002

Так как в нашем случае дисперсная среда является жидкой (вода), то частицы жидкой фазы, определяющие кислотность или щелочность дисперсной среды, имеют сферическую форму, которую обретают в момент образования капельки в результате действия поверхностных сил, стремящихся свести площадь поверхности частицы к наименьшей при данном объеме.

В вакууме, при отсутствии гравитационных сил жидкость приобретает идеальную сферическую поверхность. В этом случае все геометрические параметры частицы достаточно точно характеризуются ее диаметром, который определяет размер частицы [81].

Огромное разнообразие компонентов биомассы по химическим и физическим свойствам, размеру, конфигурации и концентрации частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и т.д. затрудняют определение концентрации водородных ионов в ней. В основу определения рН биоотходов положено использование как диэлектрических частиц органического сухого вещества, так и проводящих свойств исследуемой среды, отражающих наличие, помимо ионов водорода, растворенных солей, определяющих ее сквозную проводимость, недиссоциировавших молекулы и гидроксид-ионов.

Возможность проведения дисперсного анализа с помощью диэлькометрического метода обусловлена тем, что поляризационные явления, происходящие с частицами разных размеров, осуществляются на разной частоте электромагнитного спектра [21, 38, 46, 49, 50, 51, 69, 72, 80, 88]. На основе изложенных закономерностей можно сделать вывод о том что, используя различные частоты электромагнитного спектра, имеется возможность выделять из всего объема вещества его составные компоненты с различными размерами. Рассмотренные процессы должны быть приняты во внимание при выводе электрофизической формулы контроля рН биоотходов: учет погрешностей измерений, вносимых инородными включениями, измельчения крупных частиц и поддержание исследуемой среды в однородном (гомогенном) состоянии.

### 2.3 Модель измерительной ячейки

Возможность применения электротехнического устройства контроля рН обусловлена свойствами емкостного первичного преобразователя [67, 154, 158, 160], с помощью которого можно измерить этот параметр, преобразовав его в электрический сигнал. Для этого необходимо знать проводимость  $\sigma$  контролируемого объекта измерения, по которой определяются электрический сигнал на выходе первичного преобразователя, ёмкость  $C$  и сопротивление  $R$  [67].

Наиболее близкими по электрофизическим свойствам к биоотходам, сбрасываемым анаэробным способом, относятся продукты переработки мясных и молочных продуктов, исследование которых было проведено [121, 122] в широких диапазонах изменения рабочей частоты, температуры, давления и других влияющих факторов. С точки зрения дисперсной классификации эти продукты являются сложными гетерогенными биологическими структурами. Эта теория была положена в основу составления электрофизических формул и разработки ряда устройств [67, 152, 156] определения жирности молока, влажности зерна и яичного порошка, влажности навоза КРС и отходов свиноводства. Идеальные объекты контроля здесь представлены непроводящей дисперсионной средой в виде твердого (зерновые продукты), жидкого (молоко) или газообразного (яичный порошок, мука) веществ, жидкой или твердой непроводящей дисперсной фазы (влаги в зерне, жировые шарики молока и сухие частицы биоотходов в дистиллированной воде, сухие частицы яичного порошка или муки в воздушной дисперсионной среде).

Однако в реальных контролируемых объектах вода за счет растворенных в ней солей, кислот и щелочей является проводником [67, 160] с удельной проводимостью  $\sigma$ , См/м, что существенно снижает метрологические характеристики электрических методов измерения электрофизических

параметров, если объемная доля воды составляет более 20–30 % исследуемого продукта. Поэтому в данных разработках предприняты специальные меры по снижению влияния проводимости:

- введение допустимых пределов ее изменения;
- учет при конструировании первичных преобразователей;
- подготовка проб перед загрузкой в измерительную ячейку.

Эти меры также необходимы при измерении рН. Так как качественно-количественный состав среды биоотходов характеризуется кислотной или щелочной средой, то, с точки зрения электротехнологии, на частоте измерений мы можем определить численное значение рН. Кроме того, следует селективно учитывать проводимость ионов водорода  $H^+$  на фоне проводимости за счет других химических веществ, растворенных в дисперсионной среде.

Для определения рН биоотходов диэлектрическим методом необходимо сначала смоделировать электрофизические процессы, происходящие в биоотходах, при воздействии электромагнитного поля. На рисунке 17, а представлена идеализированная модель измерительной ячейки при контроле рН биоотходов [62].

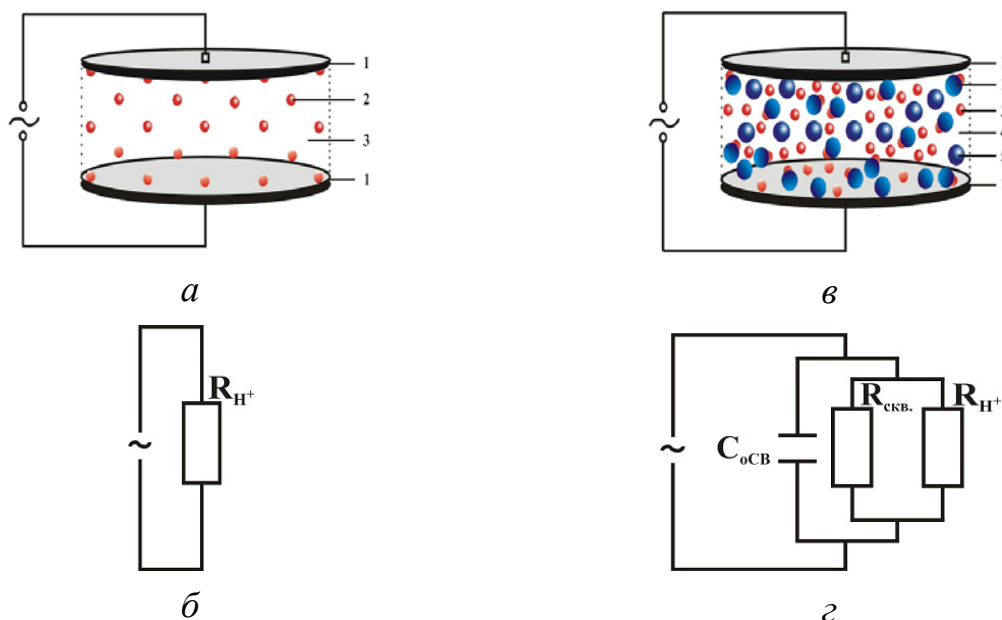


Рисунок 17 – Модели измерительной ячейки: *а* – идеализированная: 1 – обкладки конденсатора; 2 – ион водорода; 3 – дистиллированная вода; *б* – её схема замещения; *в* – реальная: 1 – обкладки конденсатора; 2 – недиссоциировавшие молекулы; 3 – ион водорода; 4 – вода с растворенными в ней солями; 5 – гидроксид-ион; *з* – её схема замещения

Дисперсионной средой принята дистиллированная вода. В качестве дисперсных фаз в этом случае нами выделены ионы водорода  $H^+$ , равномерно распределенные в воде. Таким образом, схема замещения данной модели представляет собой резистор, характеризующий проводимость  $\sigma$  ионов водорода  $R_{H^+}$  (см. рис. 17, б).

Однако в реальных условиях (см. рис. 17, в) удельная проводимость смешанных с водой сбрасываемых биоотходов  $\sigma$  обусловлена местными условиями, преимущественно составом растворимых солей, и она будет приближаться по значению к проводимости  $\sigma$  исходной воды, т. к. влажность биомассы для различных смесей находится в диапазоне  $W = 78-90 \%$ , при данном значении рН биомассы также будет стремиться к рН используемой воды. Следовательно, в качестве разбавителя необходимо применять воду с нейтральной рН. Таким образом, в полученной биомассе присутствуют: диэлектрические частицы оСВ (целлюлоза, остатки корма, щетина, лигнин и т.п.) с размерами частиц не более 0,5–3 мм; растворенные соли, определяющие сквозную проводимость биомассы  $R_{скв}$ ; недиссоциировавшие молекулы и гидроксид-ионы. Другими словами, в реальном объекте измерительной ячейки электрическая схема замещения представляет собой параллельно соединенные конденсатор, определяющий диэлектрическую проницаемость органического сухого вещества  $C_{оСВ}$ , и проводимость, обусловленная присутствием ионов водорода  $R_{H^+}$  (см. рис. 17, г).

Методика и приборы измерения диэлектрической фазы и сквозной проводимости диэлькометрическим методом достаточно подробно описаны при контроле молочных, мясных, зерновых продуктов и смеси биоотходов (навоз КРС, отходы свиноводства и птичий помет) [121, 122, 123]. Эта методика имеет перспективы применения при соответствующей доработки первичных и вторичных преобразователей с целью селективного выделения активной проводимости, обусловленной наличием ионов водорода  $H^+$ .

Удельную электропроводность  $\sigma$  биоотходов диэлькометрическим методом легче всего определить как величину, обратную сопротивлению рабочей зоны первичного преобразователя [64, 97, 121], деленную на его геометрический фактор:

$$R_{H^+} = 1/(\sigma d), \quad (2.3.2.1)$$

В нашем случае это зазор  $d$  между пластинами в рабочей зоне первичного преобразователя. Появление ионной проводимости, в том числе водородных ионов  $H^+$ , существенно меняет частотные характеристики и при большой кислотности (щелочности) исходных биоотходов играет значительную роль. Составляющая потерь ионной проводимости увеличивается с ростом температуры: при ее повышении на  $1^\circ C$  удельная проводимость увеличивается на 2–2,5 % за счет уменьшения гидратации ионов и понижении вязкости смеси. При исследовании электрофизических свойств мясных продуктов с высокой активной проводимостью [121] используют удельную комплексную проводимость:

$$\bar{\sigma} = \sigma_a + j\sigma_p, \quad (2.3.2.2)$$

где  $\sigma_a$ ,  $\sigma_p$  – активная и реактивная удельные проводимости.

Параметр  $\sigma_a$  определяется по измерению выделенной активной мощности  $P_0$  в рабочей зоне первичного преобразователя:

$$P_0 = J_a E = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 = \sigma_a E^2, \quad (2.3.2.3)$$

где  $J_a$  – плотность активного тока,  $A/m^2$ ;  $E$  – напряженность электрического поля,  $V/m$ ;  $\omega$  – угловая частота,  $s^{-1}$ ;  $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^3$ ,  $F/m$  – диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon''$  – фактор потерь (действительная часть эквивалентной) диэлектрической проницаемости;  $\sigma_a$  – активная проводимость,  $Cm/m$ ;

$$\sigma_a = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''. \quad (2.3.2.4)$$

С другой стороны:

$$\sigma_a = \sigma_{скв.} + \sigma_{a\text{ рел.}}, \quad (2.3.2.5)$$

где  $\sigma_{скв.}$  – сквозная удельная проводимость (в нашем случае удельная электропроводность биомассы), не зависящая от частоты поля;  $\sigma_{a\text{ рел.}}$  – удельная активная проводимость, обусловленная релаксационными процессами ионной поляризации, которая зависит от частоты и увеличивается с повышением температуры.



$$\sigma_{\text{скв.}} = \frac{J_{\text{скв.}}}{E}, \quad (2.3.2.6)$$

$$\sigma_{\text{а.рел.}} = \frac{\sum C_i \omega^2 \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}, \quad (2.3.2.7)$$

где  $C_i$  – емкость схемы замещения первичного преобразователя для  $i$ -го вида поляризации;  $\tau_i$  – постоянная времени  $i$ -го вида поляризации.

Исследования показали, что на малых частотах  $J_{\text{скв.}}$  определяется в основном ионным характером дисперсионной среды, при повышении температуры с 20 до 70 °С  $\sigma_{\text{скв.}}$  линейно повышается. При большей температуре поведение кривой не достоверно, так как в мясных продуктах происходят денатурационные изменения в мышечных тканях, приводящие к выделению жидкой фазы. Кроме того, в БТ применяют три типичных температурных режима, при которых хорошо себя чувствуют соответствующие штаммы бактерий [163]. Поэтому следует предположить линейную зависимость:

$$\sigma_{\text{скв.}} = f(T) \quad (2.3.2.8)$$

для всех биоотходов при анаэробном сбраживании в диапазоне изменения температур 20...57 °С, что значительно упрощает построение реальной модели измерительной ячейки.

Так как в идеализированной модели измерительной ячейки при контроле рН биоотходов мы допускаем присутствие только ионов водорода  $\text{H}^+$ , то формула (2.3.2.7) существенно упрощается, принимая вид:

$$\sigma_{\text{а.рел.}} = \frac{C_{\text{H}} \omega^2 \tau_{\text{H}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{H}}^2}, \quad (2.3.2.9)$$

где  $C_{\text{H}}$  – емкость схемы замещения ионной поляризации  $\text{H}^+$ ;  $\tau_{\text{H}}$  – постоянная времени поляризации.

Согласно теории дисперсного анализа, из формулы (2.3.2.9) следует, что на собственной частоте  $\omega=1/\tau_{\text{H}}$  существует экстремум  $\sigma_{\text{а.рел.}}$ , т.е. при работе ЭУК рН на этой частоте можно селективно определять количество  $\text{H}^+$  в исследуемых биоотходах.

Влажность исходной биомассы [116] является определяющим фактором подготовки биоотходов к сбраживанию. При этом влажность доводят постепенно до величины, которой соответствует нейтральное значение  $\text{pH} \approx 7$  ед. и, которая принята нами оптимальной.

Согласно выбранной нами модели измерительной ячейки перед сбраживанием биоотходов при фиксированной температуре воды (для выбранного температурного режима) и её исходной удельной проводимости  $\sigma_0$ , оптимальная  $\text{pH}$  – нейтральная. Она обеспечивается путем добавления такого количества воды, которое снизит (увеличит) количество  $\text{H}^+$  при кислотном (щелочном) исходном субстрате до  $\text{pH} \approx 7$  ед. При этом  $\sigma$  на стадии подготовки будет линейно зависеть от влажности в диапазоне от исходной  $W_{\text{исх.}}$  до оптимальной  $W_{\text{опт.}}$ . Если согласно идеализированной модели:

$$\sigma_{\text{скв.}} = \text{const}, \quad (2.3.2.10)$$

то проводимость  $\sigma$  будет линейно изменяться от влажности  $W$  только за счёт изменения концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$ . Следовательно, при таких допущениях и требованиях к режимным параметрам БТ будет иметь место линейная зависимость:

$$\sigma = f(\text{pH}). \quad (2.3.2.11)$$

Тогда на основании принятых допущений и полученных формул (2.3.2.8) – (2.3.2.11) теоретическая формула примет следующий параметрический вид:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha(T - T_0) + [\beta_0 + \gamma(T - T_0)](W - W_0) + [\zeta_0 + \psi(T - T_0)](\text{pH} - \text{pH}_0), \quad (2.3.2.12)$$

где  $\sigma_0$  – удельная проводимость при исходных: влажности  $W_0$ , температуре  $T_0$  и концентрации водородных ионов  $\text{pH}_0$ ;  $\beta_0$  – коэффициент, характеризующий зависимость от содержания влажности при  $T_0$ ;  $\zeta_0$  – коэффициент, характеризующий зависимость от  $\text{pH}$  при  $T_0$ ;  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\psi$  – коэффициенты, учитывающие изменения угла наклона при различных температурах.

Выразим  $\text{pH}$  из формулы (2.3.2.12):

$$\text{pH} = \text{pH}_0 + \frac{\sigma - \sigma_0 + \alpha(T - T_0) + [\beta_0 + \gamma(T - T_0)](W - W_0)}{\zeta_0 + \psi(T - T_0)}, \quad (2.3.2.13)$$

На рисунке 18 представлен график теоретической зависимости проводимости среды от рН биоотходов.



Рисунок 18 – Теоретическая зависимость проводимости среды от рН биоотходов

Учитывая, что при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию  $T = \text{const}$ , то формула (2.3.2.13) примет следующий вид:

$$\text{рН} = \frac{\sigma - A}{B} \quad (2.3.2.14)$$

где  $A = [\sigma_0 + \alpha(T - T_0)] - [\zeta_0 + \psi(T - T_0)] \cdot \text{рН}_0$ ;  $B = \zeta_0 + \psi(T - T_0)$ .

Численные значения коэффициентов А и В, вычисленные для теоретически чистой воды [99] при трех температурных режимах сбраживания представлены в приложении 11.

## 2.4 Теоретическое обоснование параметров электротехнического устройства контроля рН биоотходов

В основе всех измерений лежит принцип сравнения измеряемой величины с мерой. Существуют различные определения термина «измерение». Согласно ГОСТ 16263–70 [106], измерением называется нахождение физической величины опытным путем с помощью специальных технических средств. Различают прямые измерения, когда значения измеряемой величины находят непосредственно из опытных данных, и косвенные измерения, когда измеряемую величину определяют косвенно из результатов прямых измерений.

Параметром, определяющим выбор элементной базы ЭУК рН, является его рабочая частота. По техническим характеристикам элементной базы можно оценить возможность достижения требуемой точности и быстродействия измерения. На основе анализа свойств химического состава биоотходов (п. 2.3) был выбран диапазон частот 1–5 МГц. Электронной промышленностью выпускается широкий спектр серийных полупроводниковых приборов, работающих на такой частоте [118]. На их базе возможна разработка дешевых и надежных электрических схем. Хотя указанные частоты относятся к высокочастотному диапазону, требования к разводке печатных плат и экранировке схем здесь намного слабее, чем при частотах, близких к 100 МГц.

Главным параметром электротехнического устройства контроля рН является селективность, которая для электрических устройств определяется чувствительностью первичного и вторичного преобразователей.

Емкость измерительной ячейки целесообразно изготавливать по трехточечной схеме величиной не более 0,1–1,0 пФ. Чувствительность первичного преобразователя составила, согласно расчетам по формуле (2.4.8), 0,1 пФ на 0,1 ед. рН. Конструктивно первичный преобразователь выполнен, согласно требованиям, предъявляемым к устройствам для химической промышленности [41].

Схема вторичного преобразователя выбрана исходя из необходимости контроля комплексной составляющей  $RC$ -контура. Известные автогенераторные схемы с подключением измерительной ячейки параллельно колебательному контуру не обеспечивают необходимую чувствительность. За основу нами выбрана схема, базирующаяся на подключении рабочей зоны первичного преобразователя параллельно термистору, что обеспечивает необходимую чувствительность [153].

Результат любого измерения имеет определённую погрешность [67, 106, 107]. Оценку погрешности измерения ЭУК рН производили по методике [152, 153]. Связь между выходной величиной устройства (амплитудой) и входной величиной (рН) однозначна, и выражается номинальной статической характеристикой, которая в общем виде определяется по формуле:

$$\sigma = (\text{рН}, z_1^j, z_2^j, \dots z_n^j), \quad (2.4.1)$$

где  $z_i^j$  – номинальные значения влияющих величин, характеризующих воздействие рассматриваемого фактора.

Ввиду сложности выражения (2.4.1), по которому оценить погрешность измерения путем строго математических расчетов весьма затруднительно, поэтому была применена более простая методика [152].

При изменении влияющей величины  $z_i$  на малую величину  $\Delta z_i$  выходная величина получит приращение:

$$\Delta\sigma(z_i) = \sigma(z_i) - \sigma(z_i^j). \quad (2.4.2)$$

Приращение  $\Delta\sigma(z_i)$  может быть скомпенсировано приращением  $\Delta\sigma(\sigma)$ , связанным с изменением входной величины на  $\Delta\sigma$  при номинальных значениях влияющей величины  $z_i^0$ :

$$\Delta\sigma(\text{рН}) = \frac{d\sigma}{d\text{рН}} \Delta\text{рН}. \quad (2.4.3)$$

Так как  $\Delta\sigma(z_i) = \Delta\sigma(\text{рН})$ , то, приравняв правые части (2.4.2) и (2.4.3) и решив полученное уравнение относительно  $\Delta\text{рН}$ , найдем:

$$\text{рН} = \frac{[\sigma(z_i) - \sigma(z_i^j)] d\text{рН}}{d\sigma}, \quad (2.4.4)$$

или в относительных единицах:

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\text{pH}} = \frac{\sigma(z_i) - \sigma(z_i^0)}{\sigma(z_i^0)} \frac{d\text{pH}}{d\sigma} \frac{\sigma(z_i^j)}{\text{pH}} \quad (2.4.5)$$

Полученное выражение является относительным изменением входной величины, или относительной погрешностью устройства при отклонении влияющей величины  $z_i$  от номинального значения на малую величину  $\Delta z_i$ .

Выразим выражение (2.45) относительной погрешности в процентах %, преобразовав следующим образом:

$$\gamma(z_i) \equiv \frac{\Delta \text{pH}}{\text{pH}} 100 = \frac{\lambda(z_i)}{\eta}, \quad (2.4.6)$$

где  $\lambda(z_i)$  – относительное изменение выходной величины устройства, вызванное отклонением  $z_i$  от  $z_i^j$  на  $\Delta z_i$ :

$$\lambda(z_i) = \frac{\sigma(z_i) - \sigma(z_i^j)}{\sigma(z_i^j)} \cdot 100 \% ; \quad (2.4.7)$$

$\eta$  – относительная чувствительность ЭУК к измеряемой кислотности/щелочности биоотходов, найденная при номинальных значениях влияющих величин:

$$\eta = \frac{d\sigma}{d\text{pH}} \frac{\text{pH}_0}{\sigma(z_i^j)} \approx \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \frac{\text{pH}_0}{\Delta\text{pH}} ; \quad (2.4.8)$$

$\sigma_0$  – выходная проводимость устройства при номинальных значениях влияющих величин;  $\text{pH}$  – кислотность (щелочность) среды биоотходов.

Результирующую погрешность ЭУК  $\text{pH}$  представим в виде квадратного корня из суммы всех составляющих погрешностей рабочей зоны первичного и вторичного преобразователей:

$$\gamma = \sqrt{\sum \gamma^2(z_i)}. \quad (2.4.9)$$

Описанная методика была положена в основу оценки относительных погрешностей разработанного ЭУК  $\text{pH}$  биоотходов, его техническая характеристика, с учетом требований БТ, представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Техническая характеристика ЭУК  $\text{pH}$  для БТ

Диапазон измерения $\text{pH}$ , ед. ....	0,05–0,1
Относительная погрешность измерения, %, не более .....	1,0
Время проведения одного измерения, с, не более .....	3
Начальная емкость измерительной ячейки, пФ .....	0,1–1,0
Расстояние между электродами рабочей зоны ПП, мм .....	15
Неравномерность поля в рабочей зоне ПП, %, не более .....	0,1

### 2.4.1 Теоретическое обоснование параметров первичного преобразователя электротехнического устройства контроля рН биоотходов

Объектом настоящего исследования служит система экспресс-контроля рН сбрасываемых биоотходов, состоящая из электротехнического устройства контроля рН и первичного преобразователя. Предмет исследования заключается в раскрытии закономерностей поведения атомов водорода в электрическом поле и разработке способов повышения селективности первичного преобразователя.

Из электрохимического анализа электролитов [97] известно, что удельная электропроводность  $\sigma$  и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  являются фундаментальными характеристиками вещества [121]. Тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  определяется отношением тока проводимости  $\sigma$  к току смещения  $\omega, \varepsilon, \varepsilon_0$  в веществе [16, 121, 123]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{1}{\omega C R}, \quad (2.4.1.1)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность, См/м;  $\omega$  – круговая частота ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота, Гц);  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $C$  – электрическая емкость, Ф;  $R$  – электрическое сопротивление биоотходов, Ом.

Выражение (2.4.1.1) свидетельствует об условности подразделения веществ на проводники ( $\operatorname{tg} \delta > 1$ ) и диэлектрики ( $\operatorname{tg} \delta < 1$ ), так как величина тангенса потерь зависит не только от электропроводности и диэлектрической проницаемости вещества, но является также функцией частоты электромагнитного поля.

Из электрохимического анализа можно сделать вывод о том, что биоотходы являются проводником второго рода, а полярные растворители –

диэлектриками, причем, как это следует из уравнения (2.4.1.1), при увеличении частоты  $\omega$  величина тангенса потерь уменьшается, и проводники приобретают диэлектрические свойства [17]. Это заключение справедливо, если электропроводность и диэлектрическая проницаемость вещества не зависят от частоты электромагнитного поля.

Измерение электропроводности и диэлектрической проницаемости биомассы связано со значительными трудностями, обусловленными не только сложным аппаратным оформлением, но и необходимостью корректной трактовки и интерпретации полученных данных. Последнее вызвано необходимостью учёта вклада электропроводности при определении диэлектрической проницаемости проводящих растворов. Исследование этих факторов может быть проверено на основе анализа электрической эквивалентной схемы диэлькометрической ячейки с биоотходами (рисунок 19) [64].

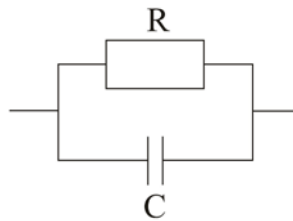


Рисунок 19 – Электрическая эквивалентная схема диэлькометрической ячейки в отсутствие поляризационных процессов на электроде;  $R$  и  $C$  – сопротивление и ёмкость биомассы соответственно

В результате анализа схемы измеряемых экспериментально активной  $R_s$  и реактивной  $X_s$  составляющих комплексного сопротивления  $Z_s$  получим следующее выражение:

$$Z_s = R_s - jX_s. \quad (2.4.1.2)$$

Наличие двух слагаемых в уравнении (2.4.1.2) свидетельствует о существовании двух релаксационных областей. Первая область релаксации наблюдается при низких частотах электромагнитного поля, и связана с поляризационными процессами. Следовательно, при проведении измерений в этом интервале частот необходимо учитывать вклад поляризационных процессов



в измеряемое сопротивление. Второе слагаемое описывает процесс электрической релаксации в объёме биомассы при сравнительно высоких частотах электромагнитного поля и свидетельствует о том, что измеряемое экспериментально сопротивление  $R_3$  ячейки с биомассой уменьшается по сравнению с искомым сопротивлением биоотходов  $R$ . Преобразуем выражение (2.4.1.2) с учётом того, что при высоких частотах поляризация пренебрежимо мала, и эквивалентная схема ячейки с биоотходами может быть представлена в виде цепи параллельно соединённых сопротивления  $R$  и ёмкости  $C$  биоотходов (см. рис. 19) [64].

Получим выражения для измеряемых экспериментально активной  $R_3$  и реактивной  $X_3$  составляющих комплексного сопротивления  $Z_3$  ячейки с биоотходами:

$$R_3 = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2}; \quad (2.4.1.3)$$

$$X_3 = \frac{1}{\omega C_3}. \quad (2.4.1.4)$$

Для разбавленных растворов электролитов при высоких частотах электромагнитного поля выполняется условие:

$$\omega CR \gg 1. \quad (2.4.1.5)$$

Уравнение (2.4.1.3) в этом случае запишется в виде:

$$R_3 = \frac{1}{\omega^2 C^2 R}.$$

Таким образом, при выполнении условия (2.4.1.5) измеряемое сопротивление  $R_3$  не равно сопротивлению раствора  $R$  и уменьшается с ростом частоты  $\omega$ .

В случае, когда неравенства  $\omega CR \ll 1$  и  $\omega CR \gg 1$  не выполняются, то есть:

$$0,1 < \omega CR < 10, \quad (2.4.1.6)$$

необходимо проведение высокочастотных исследований, с учетом соотношения между токами проводимости и токами смещения. При этом в результате электрической релаксации (вызванной перераспределением тока в цепи параллельно соединённых сопротивления  $R$  и ёмкости биоотходов  $C$ ) измеряемое сопротивление  $R_3$ , как указывалось выше, становится меньше искомого сопротивления раствора  $R$  (см. выражение (2.4.1.3)) [64].

Как следует из уравнения (2.4.1.4), в общем случае, при отсутствии поляризационных процессов на электродах, измеряемая экспериментально эквивалентная ёмкость раствора  $C_s$  является сложной функцией круговой частоты  $\omega$ , сопротивления  $R$  и ёмкости биомассы  $C$ . Из уравнения (2.4.1.4) получаем для эквивалентной ёмкости:

$$C_s = 1 + \frac{(\omega CR)^2}{\omega^2 CR^2}, \quad (2.4.1.7)$$

При проведении измерений диэлектрической проницаемости и высокочастотной проводимости контактным методом используют первичные преобразователи, ёмкость в рабочей зоне которых не превышает 10 пФ.

Из проведенного анализа следует, что экспериментально измеренные  $R_s$  и  $C_s$  диэлькометрическим методом параметры емкостной ячейки связаны с реальными  $R$  и  $C$  по формулам (2.4.1.3) и (2.4.1.7), и изменяются при изменении рабочей частоты измерительной схемы. Прежде всего, это обусловлено дисперсной многокомпонентной структурой исследуемых объектов, которыми являются продукты сельскохозяйственного производства и сбрасываемые отходы на их основе. Если необходимо контролировать диэлектрическую составляющую (влажность), т.е. при преобладании ёмкостной составляющей, то должно соблюдаться условие (2.4.1.5), что соответствует малым потерям ( $\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega RC} \ll 1$ ). Если же необходимо контролировать активную проводимость, что соответствует преобладанию активной составляющей, то должно выполняться условие  $\omega RC \ll 1$  ( $\operatorname{tg} \delta \gg 1$ ). При необходимости контроля обеих составляющих комплексного сопротивления следует искать компромиссное решение относительно выполнения этих противоречивых требований. Это решение связано с выбором рабочей частоты  $\omega$ , конструкции первичного преобразователя на основе выбора его геометрических параметров ( $S$ ,  $d$ ). Традиционно электротехнические методы контроля, в том числе и диэлькометрический, использовали преимущественно для измерения влажности [3, 6, 7, 14, 16, 127, 159], где основным мешающим фактором является активная составляющая проводимости.

В работе [121] отмечено, что измерение высокой влажности или большого количества непроводящих дисперсных фаз при большой проводимости дисперсионной среды, что характерно в нашем случае при анаэробном сбраживании биоотходов ( $W = 78\text{--}92\%$ ), следует производить диэлькометрическим методом. Для этого сначала определяют собственную частоту контролируемой дисперсной фазы, а также оценивается проводимость дисперсионной среды как мешающего фактора. В нашем случае необходимо определить проводимость, обусловленную активной концентрацией ионов водорода  $H^+$ , т.е. производить измерения на их собственной частоте.

С другой стороны, известна однозначная связь между ёмкостью и сопротивлением конденсатора и электрическими параметрами помещенной в него однородной проводящей среды:

$$RC = \epsilon\epsilon_0\rho, \quad (2.4.1.8)$$

где  $\rho$  - удельное сопротивление среды, Ом·см.

Отсюда следует, что величина постоянной времени  $T$  ( $T = RC$ ) измерительного конденсатора первичного преобразователя определяется удельными электрическими свойствами материала. Другими словами, на разных частотах измерения мы можем определить постоянные времени дисперсных фаз исследуемых гетерогенных биоотходов. В области дисперсии диэлектрических объектов  $\text{tg } \delta(\omega)$  имеет максимумы при частотах, равных критическим частотам  $\omega_c$ , которым соответствуют точки перегиба зависимости  $\epsilon(\omega)$ , а постоянная времени  $T = 2\pi/\omega_c$ . На дисперсных частотах проводящих субстратов, в частности на частоте рН  $\omega_p$ , произойдет всплеск на кривой  $\rho(\omega)$ , амплитуда которой будет пропорциональна величине активной концентрации водородных ионов, т.е.  $\epsilon(\omega)$  имеет максимальную крутизну  $d\epsilon/d\omega$  на частоте  $\omega_c$ ;  $d\rho(\omega)/d\omega = 0$  на частоте  $\omega_p$ . Поэтому, производя измерения  $\epsilon$  и  $\rho$  в разных дисперсных зонах вблизи конкретных  $\omega_c$  и  $\omega_p$ , можно исследовать различные качественные параметры биоотходов. При этом конструкция первичного преобразователя должна обеспечивать отсутствие поверхностных утечек, краевых искажений поля [4, 17, 112, 132, 133] во всем диапазоне изменения рабочих частот.

Анализ относительных чувствительностей преобразователей с плоскопараллельными электродами показывает, что наименьшей относительной чувствительностью, при прочих равных условиях, обладает преобразователь, выполненный в виде плоского конденсатора без защитного электрода (рисунок 20, а) [4, 48]. Это объясняется шунтированием его рабочей ёмкости довольно значительными паразитными краевыми ёмкостями. Введение одного защитного электрода (рисунок 20, б) повышает относительную чувствительность за счет уменьшения паразитных краевых ёмкостей, а введение двух защитных электродов (рисунок 20, в) уменьшает значения начальной ёмкости преобразователя и приращения ёмкости от внесения биоотходов, однако их соотношение получается таким, что относительная чувствительность преобразователя становится выше, чем у преобразователя, имеющего один защитный электрод. Такие конденсаторы называются трехточечными.

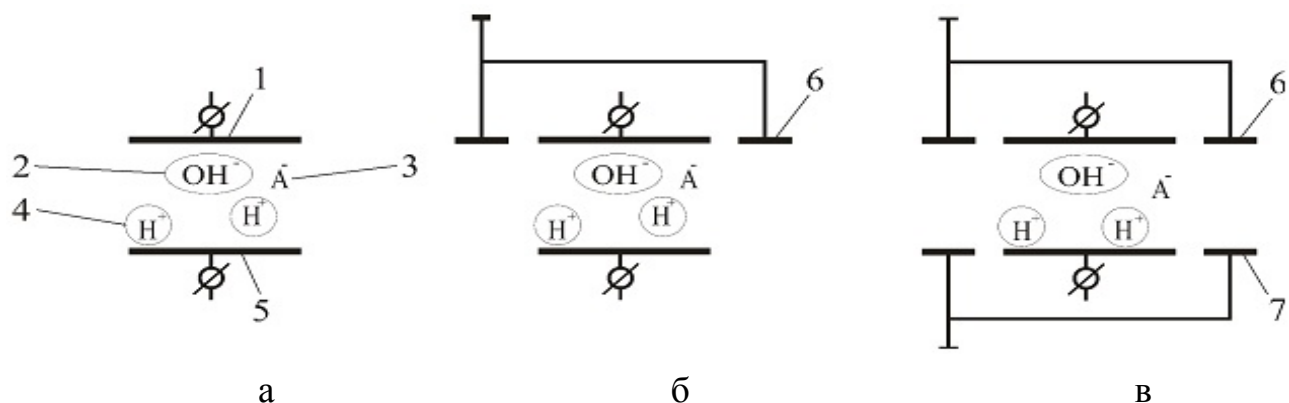


Рисунок 20 – Схемы преобразователей, выполненных в виде плоского конденсатора без защитного электрода а), с одним б) и двумя в) защитными электродами: 1 – низкопотенциальный электрод; 2 – гидроксильная группа;

3 – анион кислотного остатка; 4 – ионы водорода; 5 – высокопотенциальный электрод; 6 и 7 – защитные электроды

С помощью мостовых цепей можно измерять ёмкость трехточечных конденсаторов в диапазоне 0,01 до 10000 пФ с погрешностью 0,01 %. На высоких и сверхвысоких частотах целесообразно применять автогенераторные измерительные преобразователи (АИП) и генераторный метод измерения, которые позволяют измерять изменения ёмкости с погрешностью около 1 % на частотах от 100 до 1000 МГц.

В результате проведённого теоретического анализа были сделаны следующие выводы по направлению дальнейших исследований при разработке электротехнического устройства контроля рН:

при измерениях рН диэлькометрическим методом необходимо использовать наиболее простые модели и калибровать разработанное электротехническое устройство по методике [152] путем сравнения полученных данных с эталонными измерениями;

при разработке устройств контроля дисперсного комплексного сопротивления необходимо ориентироваться на применение параллельной  $RC$ -схемы замещения контролируемого объекта, то есть первичный преобразователь должен иметь неизолированные обкладки измерительной ёмкости и измерять диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , проводимость  $\sigma$ , тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  на их собственных частотах  $\omega_c$  и  $\omega_p$ ;

измерение рН при высокой влажности биоотходов или большого количественного состава непроводящих дисперсных фаз при большой проводимости дисперсионной среды следует производить диэлькометрическим методом на дисперсных рабочих частотах контролируемых параметров с учетом выбора оптимального геометрического фактора первичного преобразователя.

## 2.4.2 Теоретическое обоснование параметров вторичного преобразователя электротехнического устройства контроля рН биоотходов

При разработке вторичного преобразователя (ВП) электротехнического устройства контроля рН необходимо решить следующие задачи [67]:

1. Разработать электрическую схему контроля рН, которая обеспечивала бы применение диэлькометрического метода контроля биоотходов с повышенной влажностью, т.е. производить отдельный контроль активной и реактивной комплексных составляющих биоотходов.

2. Обеспечить оперативную перестройку рабочей частоты ВП на дисперсные частоты компонентов контролируемых биоотходов от 1 до 5 МГц, поскольку размеры частичек их дисперсной фазы меняются в течение подготовки и анаэробного сбраживания от 3–5 мм до 0,5 и менее.

3. Обеспечить быстроедействие работы ЭУК при оперативном контроле рН.

4. Обеспечить одновременное измерение с помощью ВП активных и реактивных параметров выходного дисперсного комплексного сопротивления ПП. Это позволит применять ПП единой конструкции в нескольких ключевых точках ТП, поскольку в них объекты измерения имеют однотипную измерительную ячейку. Они могут различаться лишь диапазонами измерения и величиной погрешности [67].

5. Обеспечить отдельное измерение активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления с погрешностью не более 1 %.

Наиболее подходящими для измерения таких объектов с большой проводимостью и малой емкостью оказались дифференциальные трансформаторные мосты. Они обладают высокой помехоустойчивостью за счет малой чувствительности к шунтирующим их дифференциальные обмотки

паразитным емкостям и сопротивлениям, могут быть легко уравновешены за счет переключения секционированных плечевых элементов. При всем разнообразии требований к вторичным преобразователям на базе трансформаторных мостов, их электрические схемы сравнительно просты и однотипны (рисунок 21) [67].

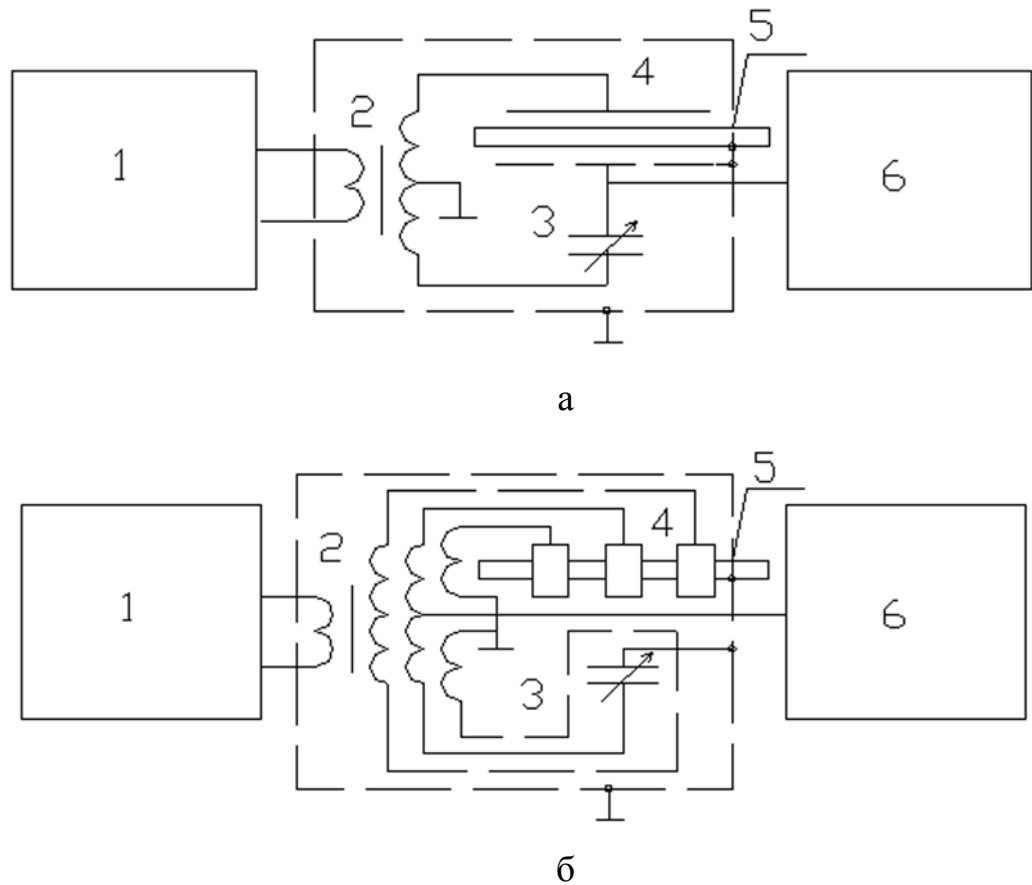


Рисунок 21 – Блок-схема ЭУК на базе дифференциальных трансформаторов: а – для ПП типа  $C_{12}$  и  $C_{123}$ , б – для ПП типа  $C_0$  и  $C_{13}$ ;

1 – генератор, 2 – дифференциальный трансформатор; 3 – калибровочный конденсатор, 4 – измерительный конденсатор; 5 – контролируемый объект;  
6 – индикаторный блок

Измерительные схемы для измерителей  $C_0, C_{13}$  должны иметь высокопотенциальные охранные электроды (см. рис. 21, б), что достигается введением второй дифференциальной обмотки трансформатора, напряжение от которой подается на охранные электроды, т.е. напряжение к преобразователю подводится проводником с двойным экраном. Такие схемы сложнее реализовать

практически из-за необходимости иметь незаземленную среднюю точку трансформатора, к которой подсоединен выходной индикатор. Схема для измерения  $C_{12}$ ,  $C_{123}$  не требуется двойного экранирования, так как их охранные электроды заземлены (см. рис. 21, а), что значительно облегчает их настройку и обслуживание. Помимо этого, в данном случае есть возможность запитать несколько измерителей от одного генератора, что очень удобно при необходимости измерения параметра рН в нескольких точках по всему объему метантенка (при  $V_p > 25 \text{ м}^3$ ) в процессе сбраживания.

При установке на выходе моста широкополосного согласующего усилителя с большим входным сопротивлением возможно осуществление экспресс-контроля с помощью серийных высокочастотных милливольтметров. Такую схему называют генераторной, поскольку по изменению тестирующего сигнала генератора вычисляют величину контролируемого параметра, что в принципе решает все задачи, поставленные при разработке ВП. Замена резистивных мостов в АИП на дифференциальные трансформаторные мосты приведет к значительному повышению точности измерений за счет высокой стабильности напряжений в их диагонали при бифилярной намотке вторичных обмоток и наличия всего одного высокоточного резистора сравнения, вместо трех в резистивных мостах, а также отсутствия влияния паразитных емкостей в плечах моста [67].

В работах [53, 58, 60, 116] отмечена необходимость контроля рН при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию, а также его эффективность при управлении технологическим процессом на базе информационных технологий [109].

Известные традиционные методы контроля рН путем использования стеклянных электродов для измерения разности потенциалов между эталонным раствором при постоянном токе имеют ряд недостатков: низкую надежность из-за быстрого загрязнения электродов, необходимость их регулярной чистки и калибровки, изготовление байпасов, в которых они устанавливаются. Однако более перспективно измерение рН при переменном токе [97], поскольку в этом случае возможно селективное выделение каждого типа ионов на собственных



частотах. При этом снижается влияние помех при низких частотах, которые соответствуют более «тяжелым» по сравнению с водородом и ионами металлов, и отпадает необходимость применения специализированных электродов под каждый вид ионов.

Из теории дисперсного анализа проводящих растворов следует возможность селективно контролировать проводимость различных положительных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и отрицательных  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ионов путем перестройки задающего генератора 1 (рисунок 22), сигнал с которого поступает на электротехническое устройство контроля рН, состоящее из первичного преобразователя 3, включенного в мостовую измерительную цепь 2.

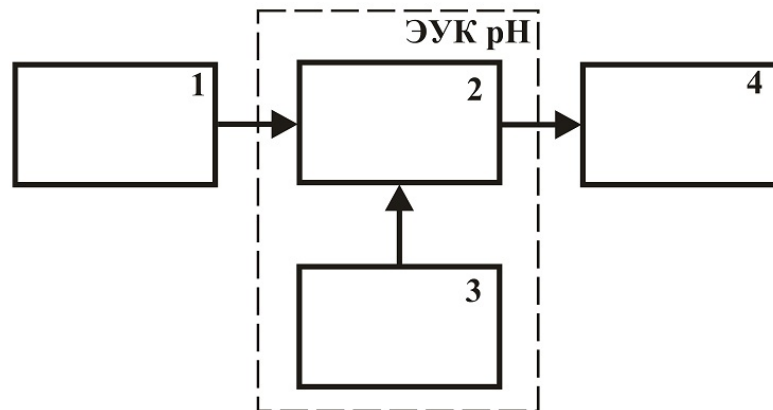


Рисунок 22 – Структурная схема контроля рН биоотходов:

- 1 – генератор; 2 – измерительная цепь; 3 – первичный преобразователь;  
4 – контрольно-измерительная аппаратура

Изменения амплитуды и фазы напряжения разбаланса моста фиксируются контрольно-измерительными приборами 4 относительно входного напряжения.

Известно [121], что имеет место изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельной проводимости  $\sigma$  контролируемой биомассы при изменении частоты генератора в её дисперсном диапазоне на собственных частотах составных компонентов, при которой наблюдается спад диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и всплеск удельной проводимости  $\sigma$ .

Недостатком разомкнутой схемы при контроле рН является высокая частота  $f_c \in (1-10 \text{ ГГц})$ , что определяет несколько существенных трудностей практического применения диэлькометрического метода:

1. На сверхвысоких частотах ПП должен быть выполнен в виде объемного резонатора, что существенно снижает погрешность метода из-за неравномерности поля в рабочей зоне ПП, возрастания и влияния паразитных емкостей.

2. Для работы на этих частотах необходима закупка дорогих СВЧ-приборов.

Такой вариант может быть применен в разомкнутой схеме ЭУК (см. рис. 22). Здесь необходимо иметь генератор, работающий лишь на собственной частоте  $H^+$ , но может потребоваться и доработка измерительной цепи с целью повышения ее стабильности и помехозащищенности.

Во многом вопрос селективного контроля  $H^+$  при подготовке и анаэробном сбраживании биоотходов решается за счет применения воды из местных источников, параметры которой по составу растворенных веществ достаточно стабильны. Поэтому рекомендуем постепенное ее добавление в исходные биоотходы (навоз КРС, отходы свиноводства, птичий помет, зеленая масса и т.п., а также их смеси) до получения в биомассе оптимального значения рН, которое соответствует величине собственной рН этой местной воды. При этом сквозная удельная проводимость на частотах ниже 10 МГц будет равна удельной проводимости исходной воды и поэтому не влияет на удельную проводимость ионов водорода. Это позволяет использовать АИП [157, 160] при подготовке биоотходов к сбраживанию, а также открывает возможность управления технологическим процессом сбраживания при соответствующей его калибровке.

Возможность применения автогенераторных преобразователей в качестве измерителей [160] обусловлена их преимуществами по сравнению с разомкнутыми генераторными схемами: не требуются дорогие серийные приборы и столь высокая стабильность частоты генератора и параметров измерительных усилителей. Кроме того, имеется возможность одновременного и независимого измерения активной и реактивной составляющих дисперсного комплексного

сопротивления. Первичным преобразователем в таких приборах служит емкость, индуктивность или активное сопротивление, измеренные величины которых необходимо преобразовать в электрические параметры (амплитуду, частоту, фазу) напряжения или тока. Рассмотрим решение этой задачи на примере типового АИП, структурная схема которого представлена на рисунке 23 [107, 110].

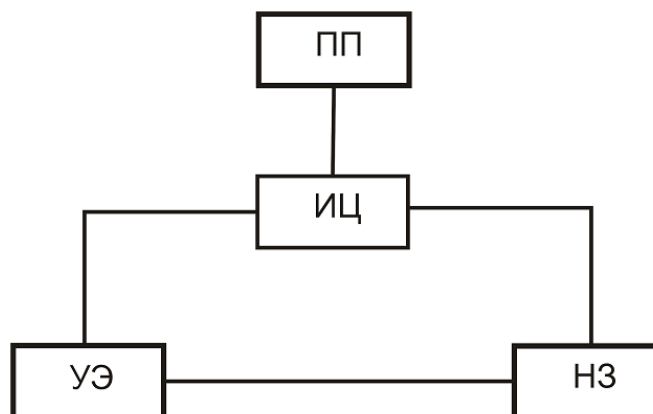


Рисунок 23 – Структурная схема автогенераторного измерительного преобразователя: ПП – первичный преобразователь; ИЦ – измерительная цепь; УЭ – усилительный элемент; НЗ – нелинейное звено

В этом устройстве усилительный элемент, нелинейное звено и измерительная цепь образуют автоколебательную систему. Если УЭ или обратная связь имеют избирательные свойства, то форма этих колебаний близка к гармонической. При этом первичный преобразователь может быть включен также в УЭ или НЗ.

На рисунке 24 представлена электрическая схема измерения  $\rho_H$ , собранная на базе АИП. Поскольку сквозная проводимость исходного сырья превышает предельную для данного устройства величину  $2 \cdot 10^{-2}$  См, была произведена реконструкция прототипа ПП путем увеличения зазора между электродами в его рабочей зоне. Сделан расчет охранных электродов, и предложена их новая конструкция, выполненная из пищевой нержавеющей стали. Однако это привело к снижению чувствительности АИП при контроле влажности биомассы, что потребовало увеличение рабочей частоты до 5 МГц.

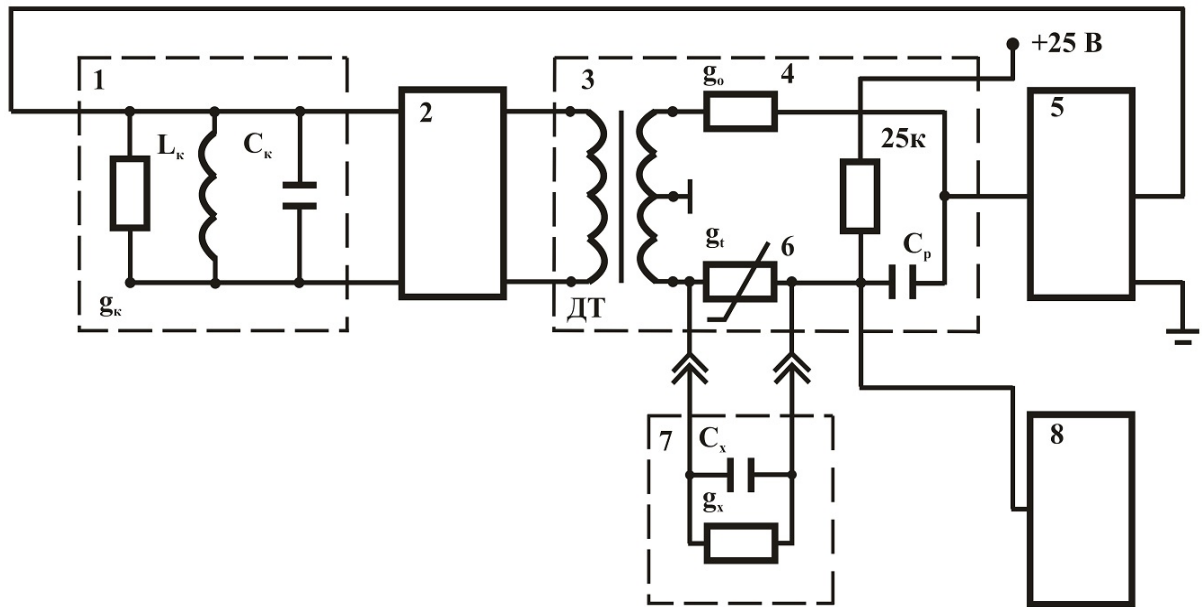


Рисунок 24 – Электрическая схема контроля рН биоотходов на базе АИП:  
 1 – колебательный контур; 2 – Многокаскадный широкополосный усилитель;  
 3 – дифференциальный трансформаторный мост; 4 – резистор сравнения;  
 5 – автогенератор; 6 – термистор; 7 – первичный преобразователь;  
 8 – милливольтметр

Кроме того предложена схема измерения удельной проводимости субстрата не по амплитуде выходного напряжения, а путем измерения сопротивления термистора на постоянном токе  $J_T = 1$  мА. При этом за счет применения серийных милливольтметров на базе аналого-цифровых преобразователей, измерительная схема существенно упростилась.

Электрическая схема АИП (см. рис. 24) включает многокаскадный широкополосный усилитель 2, состоящий из трех каскадов, собранных на полевых СВЧ-транзисторах, связанных общей отрицательной обратной связью, что обеспечивает высокую стабильность усиления от 100 до 1000 во всем диапазоне частот дисперсного анализа контролируемого объекта. На выходе усилителя 2 подключена первичная обмотка дифференциального трансформатора 3, две противофазные вторичные обмотки которого соединены выходами с термистором 6 и резистором сравнения 4, образуя самобалансирующийся термисторный мост 3. Выход моста 3 соединен со входом истокового повторителя 5 (автогенератора), выход которого соединен со входом

колебательного контура 1, соединенного выходом со входом широкополосного усилителя 2. К термистору 6 подключен емкостный датчик 7, представленный параллельной схемой замещения активной проводимости  $g_x$  и емкости  $C_x$  датчика. Частоту автоколебаний выбирается оператором из дисперсного диапазона исследуемого объекта величиной от 1 до 5 МГц и задается изменением величины индуктивности  $L_k$  или емкости  $C_k$  резонансного контура 1.

Схема работает следующим образом. В установившемся режиме частота автоколебаний в ней близка к резонансной частоте колебательного контура 1, а проводимость  $g_t$  термистора 6 и проводимость  $g_0$  сопротивления сравнения 4 в плечах самобалансирующегося дифференциального трансформаторного моста 3 близки друг к другу тем больше, чем больше коэффициент усиления широкополосного усилителя 2. При подключении к схеме емкостного ПП 7 с высокими потерями ( $g_x \gg \omega_0 C_x$ ) изменятся частота автоколебаний  $\omega_0$  схемы и проводимость термистора 6.

Таким образом, введение в схему преобразователя истокового повторителя исключает необходимость введения в цепь обратной связи корректирующих  $RC$ -цепей при переходе на другие частоты при проведении дисперсного анализа контролируемого объекта. При этом стабилизация коэффициента передачи усилителя при его больших значениях ( $K_0 \gg 1$ ) обеспечивает более высокие метрологические характеристики вторичного преобразователя в целом. В предложенной схеме термисторный мост выполнен на базе дифференциального трансформаторного моста, что позволяет использовать первичные преобразователи, выполненные по трехточечной схеме, и тем самым повысить точность измерения за счет равномерности поля в рабочей зоне, а также устранить влияние паразитных емкостей, несмотря на то, что в трехточечном конденсаторе они могут быть достаточно велики.

### Выводы по главе

1. При измерении рН диэлькометрическим методом необходимо использовать наиболее простые модели и калибровать разработанное электротехническое устройство по методике [152] путем сравнения экспериментальных измерений с эталонными.

2. При разработке устройств контроля дисперсного комплексного сопротивления необходимо ориентироваться на применение параллельной  $RC$ -схемы замещения контролируемого объекта, т.е. первичный преобразователь должен иметь неизолированные обкладки измерительной ёмкости и измерять диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , проводимость  $\sigma$ , тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  на их собственных частотах.

3. Измерение рН при большой влажности биомассы или количественного состава непроводящих дисперсных фаз при большой проводимости дисперсионной среды следует производить диэлькометрическим методом с учетом выбора оптимального геометрического фактора первичного преобразователя.

4. Согласно выбранной нами модели измерительной ячейки при фиксированной температуре воды (для выбранного  $T_{\text{сбр}}$ ) и её исходной удельной проводимости  $\sigma_0$ , оптимальная рН соответствует влажности биоотходов при нейтральной рН, которая определяется при добавлении такого количества воды, которое снизит (увеличит) количество  $\text{H}^+$  при кислом (щелочном) исходном субстрате до  $\text{pH} \approx 7$  ед. При этом  $\sigma$  на стадии подготовки будет линейно зависеть от влажности в диапазоне от исходной  $W_{\text{исх.}}$  до оптимальной  $W_{\text{опт.}}$ .

5. Получено уравнение тарировочной кривой ЭУК рН. Показания ЭУК рН биоотходов в диапазоне  $\text{pH} = 5,6-9,7$  не превышают  $\pm 0,1$  % расхождения

между результатами двух параллельных измерений. Предельное значение суммарной погрешности результатов тарировочных испытаний ЭУК рН биоотходов при доверительной вероятности  $P = 0,95$  в данном диапазоне рН составило  $\pm 0,09$  %, что соответствует требованиям ГОСТ 27979–88.

6. Теоретические исследования позволили создать модель измерительной ячейки, математически описать зависимость рН от проводимости ионов водорода, при воздействии электромагнитного поля на биомассу в рабочей зоне первичного преобразователя, определить параметры первичного преобразователя и электрической схемы измерения, определиться с элементной базой электротехнического устройства контроля рН.

### **3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ рН В ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

#### **3.1 Методика исследования**

Экспериментальные исследования были проведены для проверки правильности полученных теоретических зависимостей. Их цель состояла в следующем:

проверка соответствия полученных теоретических положений работы электротехнического устройства контроля рН с реальным трехточечным первичным преобразователем и автогенераторной измерительной схемой;

проверка полученных результатов аналитической оценки основных влияющих факторов (влажности, температуры, седиментации, рабочей частоты измерительной схемы) на погрешность измерения опытного образца электротехнического устройства контроля рН, изготовленного на основе проведенных исследований;

проверка работоспособности электрических схем устройства;

экспериментальные исследования электротехнического устройства контроля рН на различных биоотходах и их смесях для оценки влияния мешающих факторов в лабораторных условиях;

экспериментальная оценка влияния контроля рН среды с помощью разработанного устройства на удельный выход биогаза в производственных условиях.



Для этого потребовалось решить следующие задачи:

1. Разработать стационарную экспериментальную установку, позволяющую снимать зависимости  $pH = f(T)$  и  $pH = f(\sigma)$ .
2. Разработать переносное электротехническое устройство контроля pH биоотходов.
3. Провести лабораторные испытания нового электротехнического устройства контроля pH биоотходов на 4-реакторной модульной БГУ.
4. Провести производственные испытания ЭУК pH биоотходов на БГУ-1,25 м<sup>3</sup>.

Лабораторные исследования выполнялись на изготовленном согласно расчетам опытным образце ЭУК pH и электрических схемах, описанных в п. 2.4.1.

В качестве электроизмерительных приборов были использованы: цифровой вольтметр типа В7-27 с разрешением 0,01 мВ, двухлучевой осциллограф С1-69, цифровой частотомер ЧЗ-57, измеритель частотных характеристик типа Х1-42.

**Описание стационарной установки.** В связи с тем, что целью проведения эксперимента является получение корреляционной зависимости  $pH(\sigma)$ , то опыты необходимо проводить, используя один и тот же вид отходов с одинаковыми физико-химическими свойствами и составом при постоянной температуре. Так как на практике применяются различные способы выращивания, содержания и кормления сельскохозяйственных животных и птицы, в связи с различными направлениями хозяйственной деятельности фермерских и личных подсобных хозяйств, различными способами и средствами уборки, хранения биоотходов, то реализация задачи поиска проб со ступенчатой кислотно-щелочной реакцией среды трудно выполнима. Поэтому испытания проводились на нескольких видах биоотходов и их смесях с одного сельхозпредприятия. Также необходимо было оценить влияние мешающих факторов, вносящих погрешность в результаты измерений pH:

изменение показателей влажности в процессе расщепления биомассы и смачивания оСВ;

колебания температуры в пределах  $\pm(1...2)$  °С от выбранного  $T_{сбр}$ ;

влияние седиментации на характер разделения биомассы как дисперсной системы в измерительном слое.

Вследствие того, что при подготовке биоотходов (навоз КРС) в большинстве своем имеют щелочную среду, а отходы свиноводства – кислую (причем при нагреве биомассы pH среды навоза КРС обычно увеличивается, а отходов свиноводства имеет тенденцию снижения [18, 54]) были использованы именно эти виды биоотходов. Пробы свежего сырья забирались с животноводческой фермы ЗАО «АГРОФИРМА «ВОЛГА» Марковского района Саратовской области. Кислотность (щелочность) среды измеряли с помощью экспериментальной установки, схема которой приведена на рисунке 25.

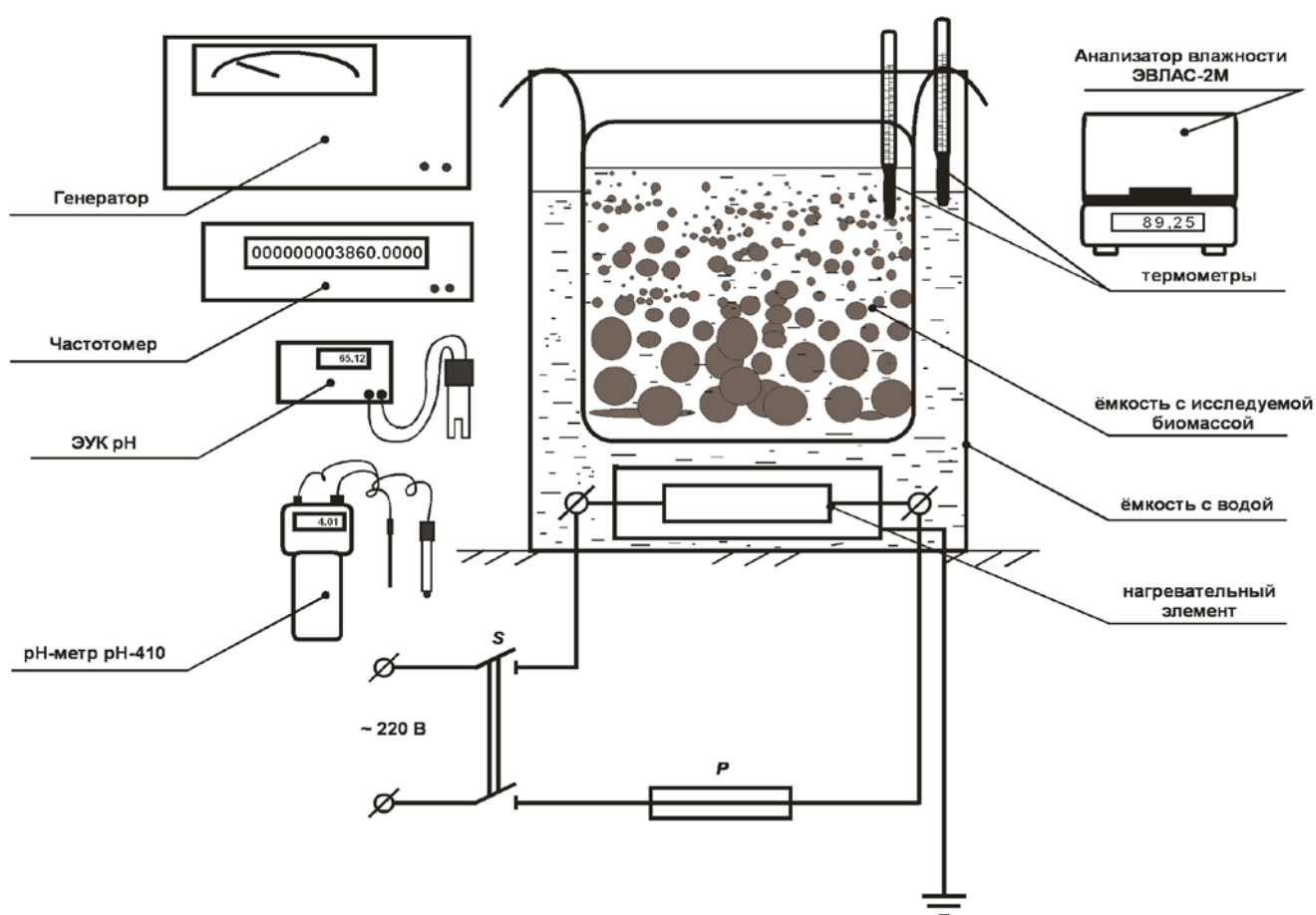


Рисунок 25 – Схема экспериментальной установки

Принцип действия экспериментальной установки заключается в следующем. На ровную поверхность устанавливается емкость, в которую наливают воду. В воду помещают, и закрепляют на одном уровне емкость меньшего диаметра и высоты, в которую наливают исследуемую биомассу. В воду в большей емкости, выполняющей функцию водяной рубашки, помещают

электронагреватель, работающий от сети переменного тока напряжением 220 В. Для соблюдения требований электро- и пожаробезопасности в цепь нагревателя включен предохранитель  $P$ , а корпус нагревателя заземлен. Электронагреватель доводит воду до температуры, при которой биомасса выходит на нужный температурный режим. При этом равномерность нагрева по всему объему и сведения к минимуму влияния седиментации обеспечивается за счет периодического перемешивания биомассы. Результаты измерений после выравнивания плотности дисперсионного слоя смеси записывают. Регистрацию степени нагрева при имитации требуемых  $T_{\text{сбр}}$  БГУ осуществляют с помощью термометров, погруженных в емкости с водой и биомассой.

Для определения влияния температуры на измерение и характер изменения рН в процессе подготовки биомассы к анаэробному сбраживанию (а также на 1-м этапе ферментации) в опыте была предусмотрена возможность поддержания трех  $T_{\text{сбр}}$ : психрофильного (при  $t \leq 25$  °С), мезофильного (при  $35 \leq t \leq 37$  °С) и термофильного (при  $55 \leq t \leq 57$  °С). Для получения объективных данных зависимости  $\text{pH} = f(T)$  в опыте использовали 4 вида биоотходов и их смесь (рисунок 26).

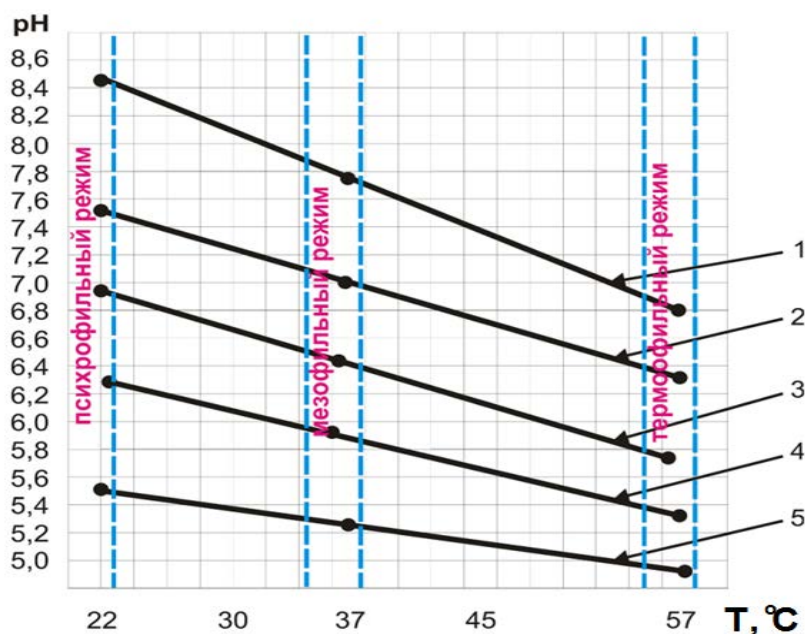


Рисунок 26 – Влияние температурного режима сбраживания на показатель  $\text{pH} = f(T)$ : 1 – овечий помёт; 2 – навоз КРС; 3 – смесь биоотходов; 4 – птичий помёт; 5 – отходы свиноводства

Степень нагрева биомассы изменяли ступенчато: при выходе на требуемую температуру, соответствующую выбранному  $T_{\text{сбр}}$  в БГУ, электронагреватель отключали от сети переменного тока 220 В при помощи рубильника  $S$  на время измерения характеристик биомассы, причем даже при незначительных изменениях ( $\pm(1...2)$  °С) выбранного  $T_{\text{сбр}}$ , выходящего за границу допустимых значений, емкость с биомассой извлекали из водяной рубашки.

Наиболее трудоёмким и продолжительным по времени является процесс измерения влажности сырья (до 40 мин на 1 пробу). Влажностью  $W$  называется отношение массы воды в пробе к массе этой пробы, выраженное в процентах:

$$W = \frac{M_{\text{в}}}{M_{\text{в}} + M_{\text{с}}} \cdot 100 \% ; \quad (3.1.1)$$

$$M_{\text{пр}} = M_{\text{в}} + M_{\text{с}} , \quad (3.1.2)$$

где  $M_{\text{в}}$  – масса воды в пробе;  $M_{\text{пр}}$  – масса пробы;  $M_{\text{с}}$  – масса сухого вещества в пробе.

Для определения влажности биоотходов в опытах использовали анализатор влажности ЭВЛАС-2М [32]. Анализатор влажности ЭВЛАС-2М (далее – влагомер) реализует термогравиметрический метод определения влажности, основанный на высушивании пробы с исходной массой, взвешивании остатка и вычислении относительного изменения массы. Определение влажности биоотходов влагомером при экспериментальных исследованиях проводили согласно методике, описанной в справочном руководстве прибора [32]. Если полученное значение отличалось от требуемых нормативных параметров для исследуемого вида биоотходов, то добавляли определенное количество воды. Так как влажность жидкой биомассы из смеси навоза КРС и отходов свиноводства перед загрузкой в реактор должна составлять  $W = 90 \%$ , то возникала необходимость определения доли добавляемой в биоотходы воды по компонентам. На основе результатов определения исходной влажности и зная массу пробы, по формулам (3.1.3) и (3.1.4) рассчитывали массу воды, которую необходимо добавить для доведения влажности до требуемого значения. Таким образом, было установлено, сколько воды  $X$  (г) следует добавить к 300 г исходной пробы, чтобы довести её влажность  $W_{\text{исх}}$  до заданного значения  $W_{\text{зад}}$ .

Зависимость  $M_B$  в пробе как функцию от  $M_{пр}$  и  $W_{исх}$  находили, совместно решая выражения (3.1.1) и (3.1.2) относительно  $M_B$ , исключив  $M_c$ :

$$M_B = \frac{M_{пр}}{\frac{100 + W_{исх}}{W_{исх}} + 1}. \quad (3.1.3)$$

С другой стороны, если в пробу добавить  $X$  воды, то из формулы (3.1.1) легко получить формулу для определения заданного значения влажности:

$$W_{зад} = \frac{M_B}{M_B + X + M_c} \cdot 100 \quad (3.1.4)$$

Подставив в формулу (3.1.4) значения  $M_B$  из формулы (3.1.3), решили (3.1.4) относительно добавляемой воды  $X$ :

$$X = \frac{M_{пр}}{\frac{100 + W_{исх}}{W_{исх}} + 1} \left( \frac{W_{зад}}{W_{исх}} \frac{100 - W_{исх}}{100 - W_{зад}} - 1 \right) \quad (3.1.5)$$

Таким образом, перед загрузкой биоотходов в реактор необходимо точно измерять их массу. В нашем случае масса пробы исходного сырья  $M_{пр}$  300 г, которую мы загружали в емкость для последующего определения рН. После подготовки биомассы приступали к определению водородного показателя рН [54], который для БТ должен быть нейтральным и обеспечивать оптимальный режим сбраживания, причем это значение рН должно соответствовать оптимальной влажности биомассы (или компонентов смеси). В качестве эталонного устройства контроля кислотности (щелочности) среды для калибровки ЭУК рН использовали рН-метр-милливольтметр рН-410 (далее рН-метр) (см. рис. 8). Сначала измеряли рН исходного вида биоотходов и воды, которую после определения влажности исходного субстрата добавляли (если она не превышала нормативных параметров) к исходному сырью, доводя его влажность до оптимальных технологических параметров (моносубстраты: для навоза КРС  $W = 90 \%$ ; для птичьего помёта –  $W = 78 \%$ ; для отходов свиноводства –  $W = 85 \%$ ; смеси: навоз КРС + отходы свиноводства –  $W = 90 \%$ ).

Далее с помощью нового электротехнического устройства контроля рН биоотходов определяли проводимость биоотходов.

### **3.2. Разработка электротехнического устройства контроля рН биотходов**

Разработка нового электротехнического устройства контроля рН биотходов является актуальной научно-технической задачей, связанной с проектно-конструкторской деятельностью. Для ее решения применим алгоритмический подход, сводящийся к тому, чтобы решение сложной задачи разделить на поэтапное решение более простых.

Цель разработки – создание нового электротехнического устройства контроля рН биотходов, удовлетворяющего следующим требованиям:

обеспечение дистанционного контроля реакции среды, как в емкости предварительной подготовки, так и непосредственно в реакторе;

чувствительность;

быстродействие;

требуемая точность измерения;

возможность длительного нахождения в агрессивной среде;

отсутствие засоряемых элементов в конструкции ПП;

удобство считывания результата;

простота в управлении и обслуживании.

Объектом разработки является принципиальная схема нового ЭУК рН.

Для достижения поставленной цели необходимо выбрать элементную базу, удовлетворяющую как техническим, так и экономическим требованиям.

На рисунке 27 представлен общий вид электротехнического устройства контроля рН биотходов для измерения рН биотходов диэлькометрическим методом, состоящее из трехточечного первичного преобразователя 3, вторичного преобразователя 2 (электрическая схема измерения реализована с помощью автогенератора с самобалансирующимся термисторным мостом), электронного

блока обработки и индикации информации 1, включающего в себя частотомер и служебные источники питания +26 и +9 В. Напряжение +26 В служит для питания автогенераторной схемы, а напряжение +9 В – для питания частотомера и индикаторного табло. Первичный и вторичный преобразователи соединены в один блок, чтобы уменьшить влияние емкости подводящих проводов на результат измерения.

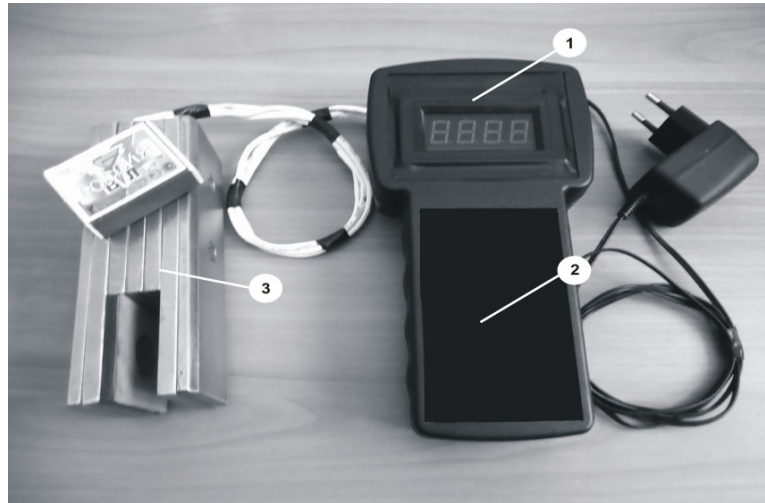


Рисунок 27 – Общий вид ЭУК рН: 1 – блок индикации; 2 - вторичный преобразователь, 3 – первичный преобразователь

Первичный преобразователь (рисунок 28) представляет собой трехточечный помехозащищенный конденсатор, состоящий из двух электродов 4 и 7 в виде пластин 150/50/8 мм, закрепленных параллельно друг другу на расстоянии  $d$ . В качестве материала для изготовления ПП нами выбрана нержавеющая сталь, создающая сравнительно малое поляризационное сопротивление [84, 85, 97, 137].

Электроды скреплены анкерными болтами с потайными головками 8×50 мм и гайками, углубленными в металл. Низкопотенциальный электрод изолирован вокруг прокладкой из фторопласта-4 марки ПН [137]. Электроды образуют между собой пространство, заполняемое биомассой.

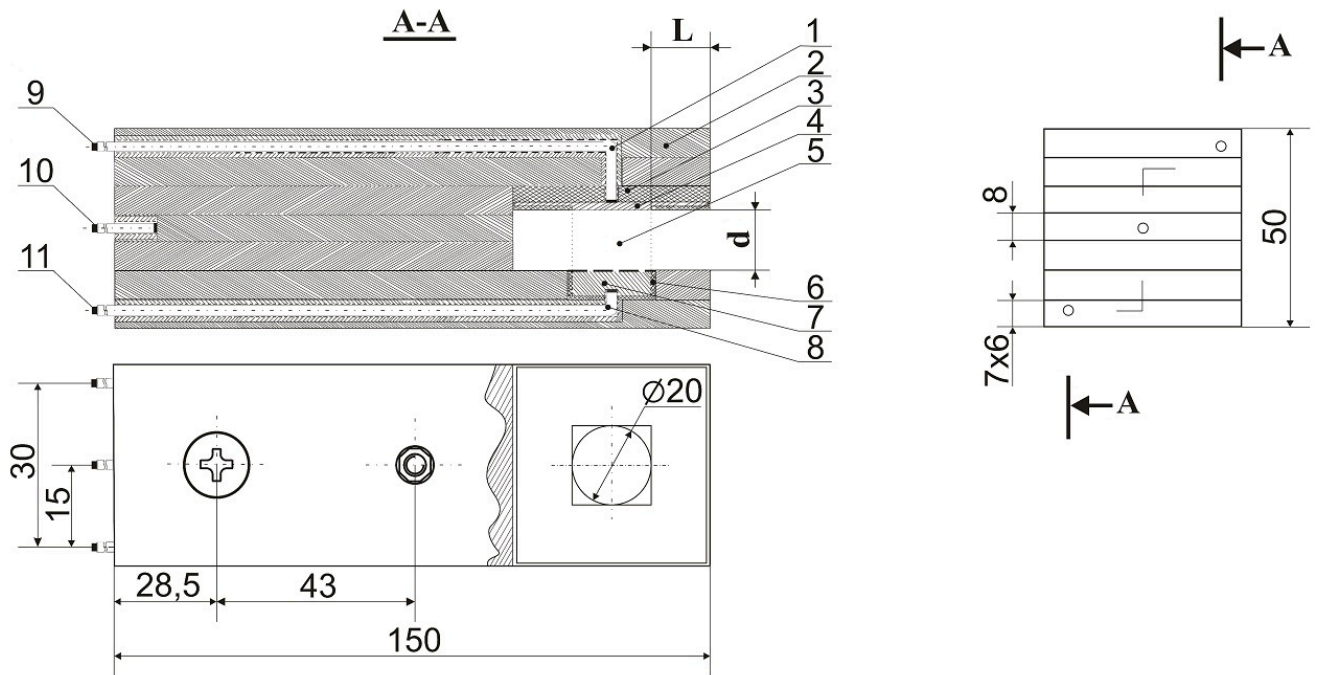


Рисунок 28 – Первичный преобразователь: 1 – экранированный провод ВПЭ; 2 – корпус; 3 – изоляция; 4 – высокопотенциальный электрод (ВПЭ); 5 – рабочая зона первичного преобразователя; 6 – изоляция НПЭ; 7 – низкопотенциальный электрод (НПЭ); 8 – экранированный провод НПЭ; 9 – вывод ВПЭ; 10 – вывод экрана; 11 – вывод НПЭ

Выбор ширины зазора  $d$  был обусловлен следующими факторами:

а) застои и забивание рабочей зоны ПП дают необъективную картину характера изменения реакции среды, в которой растворены биоотходы, вследствие ее постоянных колебаний, приносимых изменением влияющих факторов, следовательно, биомасса, заполняемая рабочую зону первичного преобразователя 5, должна свободно перемещаться по всему объему реактора или емкости предварительной подготовки при работе мешалки.

б) исходя из значений удельной проводимости контролируемой биомассы, электрическое сопротивление первичного преобразователя с биомассой между электродами должно быть не менее 50 Ом.



Многочисленные исследования показали, что расстояние между электродами в кондуктометрической ячейке не оказывает влияния на величину поляризационного сопротивления [97].

Низкопотенциальный электрод 7 выполнен в виде цилиндра (см. рис. 28). С внешней стороны он окружен экранным электродом 2. Ширину охранной зоны  $L$  выбирают исходя из требований равномерности поля в рабочей зоне 5 ПП. При  $L = d$  неравномерность поля не более 0,1 %. Внешняя часть ВПЭ 4, покрытая сверху изоляционным материалом 3, выполнена равной по диаметру НПЭ 7. Изоляционное покрытие устраняет шунтирующее влияние проводимости контролируемой биомассы, находящейся вне рабочей зоны преобразователя 5. Сам по себе корпус 2 является экраном и соединен с корпусом измерительного устройства. Выводы ВПЭ 9, НПЭ 11 и экрана 10 уложены в пазы и залиты силиконовым герметиком.

Трехточечное построение ПП предполагает его включение в дифференциальные измерительные схемы, что устраняет влияние паразитных емкостей между измерительными электродами 4, 7 и экранирующими пластинами.

**Тарировочные испытания ЭУК рН.** Калибровку ЭУК рН производили с помощью рН-метра на образцовых буферных растворах из стандарт-титров, приготовленных по ГОСТ 10171–62. При этом показания рН-метра сверяли с показаниями разработанного ЭУК рН. Тарировочная кривая экспериментально получена путем сравнения измерений ЭУК с измерениями, проведенными на смеси навоза КРС и отходов свиноводства потенциометрическим методом по ГОСТ 27979–88 в агрохимической лаборатории УНПК «Агроцентр» (приложение 2).

Для проведения исследований было подготовлено исходное сырье: навоз КРС имел рН = 7,1 – 9,7; отходы свиноводства – 5,6 – 6,5. Первоначально контролировали рН подготовленных проб смеси с помощью ЭУК согласно его инструкции по эксплуатации. Все пробы с предполагаемой рН 5,6 ед.; 6; 6,5; 7,15; 8,15 и 9,8 ед. разливали в стаканы вместимостью 500 мл. В экспериментальной установке (см. рис. 25), температуру воду в водяной бане с помощью регулятора доводили до требуемых значений и выдерживали в течение 5–7 мин. Затем производили трехкратные измерения рН в каждом стакане с помощью ЭУК рН. По полученным данным построены кривые (рисунок 29).

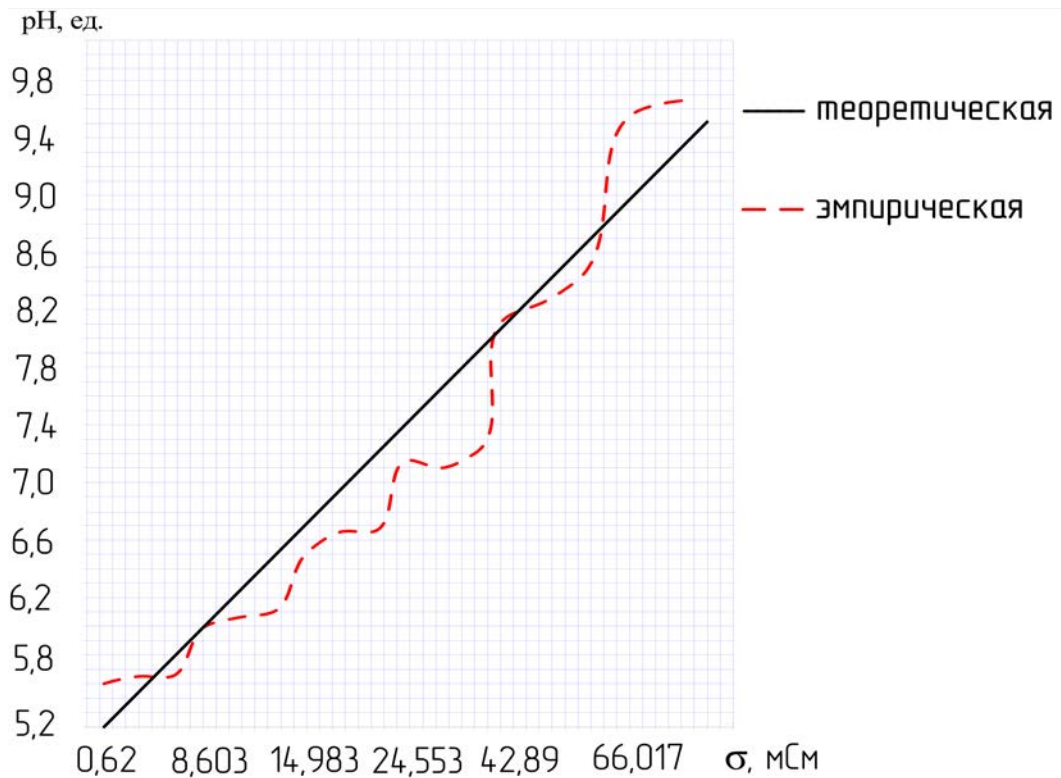


Рисунок 29 – График зависимости  $pH = f(\sigma)$ , составленный при  $T_{сбр} = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$

Результаты измерений сведены в таблицу 9.

Таблица 9 – Тарировочные испытания ЭУК рН

Метод	№ изм.	№ пробы					
		1	2	3	4	5	6
Потенциометрический метод определения рН, ед.	1	5,6	6	6,5	7,15	8,15	9,8
	2	5,65	6,05	6,65	7,1	8,25	9,65
	3	5,65	6,1	6,65	7,2	8,3	9,85
Диэлькометрический метод определения σ, мСм	1	0,62	8,603	14,983	24,553	42,89	66,023
	2	0,63	8,62	14,969	24,559	42,9	66,017
	3	0,634	8,611	14,977	24,542	42,89	66,03

Результат любого измерения получается с определенной погрешностью. Различают абсолютную ( $\Delta$ ) и относительную ( $\delta$ ) погрешности [106]:

$$\Delta = X - X_n; \quad (3.2.1)$$

$$\delta = \frac{\Delta}{X_{\text{и}}} \text{ или } \delta_{\%} = \frac{\Delta}{X_{\text{и}}} \cdot 100\%, \quad (3.2.2)$$

где  $X$  – величина, полученная при измерении;  $X_{\text{и}}$  – истинное значение измеряемой величины.

Случайная погрешность измерения – погрешность, которая изменяется случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины.

Случайная абсолютная погрешность  $\dot{\Delta}$  может быть записана аналогично соотношению (3.2.1):

$$\dot{\Delta} = X - X_{\text{и}}. \quad (3.2.3)$$

Однако в соотношении (3.2.3.) неизвестно истинное значение измеряемой величины. Для оценки этой величины вводят понятие среднеарифметическое значение ряда измерений  $\bar{X}$ , которое определяется по формуле:

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2 + \dots + X_n)}{n} = \sum_{i=1}^n X_i/n, \quad (3.2.4)$$

где  $X_i$  – результат отдельного  $i$ -го измерения;  $n$  – число измерений.

Согласно теории вероятностей, при  $n \rightarrow \infty \bar{X} \rightarrow X_{\text{и}}$ . Для конечного числа  $n$  истинное значение  $X_{\text{и}}$ :

$$X_{\text{и}} = \bar{X} \pm \Delta X,$$

где  $\mp \Delta X$  – доверительный интервал, в котором с определенной вероятностью  $P$  находится  $X_{\text{и}}$ .

Для небольшого числа измерений ( $n = 2-30$ ) пользуются распределением Стьюдента [106]. Для оценки доверительного интервала в этом случае используют соотношение:

$$\pm \Delta X = \pm K_{\text{ст}} \left( \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right), \quad (3.2.5)$$

где  $K_{\text{ст}}$  – коэффициент Стьюдента (квантиль Стьюдента).

В соотношении (3.2.5) присутствует одна из основных характеристик случайных погрешностей – среднеквадратичная погрешность  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\left(\sum_i^n V_i^2\right)/(n-1)}, \quad (3.2.6)$$

где  $n$  – число измерений,  $V_i = X_i - \bar{X}$ .

Численное значение  $K_{ст}$  для заданных значений  $P$  и  $n$  можно определить из таблицы 10.

Таблица 10 – Численные значения квантиля Стьюдента

Число измерений $n$	Доверительная вероятность $P$				
	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99
2	3,08	6,91	12,7	31,8	63,7
3	1,89	2,92	4,3	6,96	9,92
4	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
5	1,53	2,13	2,77	3,75	4,6
6	1,48	2,02	2,57	3,36	4,03
7	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
8	1,42	1,9	2,36	3,00	3,5
9	1,4	1,86	2,31	2,9	3,35
10	1,38	1,84	2,26	2,82	3,25

Сначала найдем среднеарифметическое значение 3 измерений по формуле (3.2.4):

$$\overline{pH} = \frac{(pH_1 + pH_2 + pH_3)}{3} = \frac{(5,6 + 5,65 + 5,65)}{3} = 5,633.$$

Определим отклонения отдельных результатов от  $X$ :

$$V_i = X_i - \overline{pH};$$

$$V_1 = X_1 - \overline{pH} = 5,6 - 5,633 = -0,03;$$

$$V_2 = X_2 - \overline{pH} = 5,65 - 5,633 = -0,016;$$

$$V_3 = X_3 - \overline{pH} = 5,6 - 5,633 = -0,03.$$

Вычислим среднеквадратичную погрешность по формуле (3.2.6):

$$\sigma = \sqrt{\left(\sum_i^3 V_i^2\right)/(3-1)} = \sqrt{\frac{(-0,03)^2 + (-0,016)^2 + (-0,03)^2}{3-1}} = 0,032.$$

Из таблицы 11 находим значение  $K_{ct}$  при  $n = 3$ ,  $P = 0,95$  –  $K_{ct} = 4,3$ .

Найдем значение доверительного интервала из выражения 3.2.5:

$$\pm \Delta pH = \pm 4,3 \left( \frac{0,032}{\sqrt{3}} \right) = \pm 0,08.$$

Тогда относительная погрешность измерения по выражению 3.2.2:

$$\delta = \frac{\Delta pH}{pH} = \frac{\pm 0,08}{5,633} \cdot 100\% = \pm 1,42\%$$

Результаты расчетов погрешности измерений pH свели в таблицу 11.

Таблица 11 – Оценка погрешности измерений ЭУК pH

Метод	№ п/п	№ пробы					
		0	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8
Потенциометрический, pH, ед.	1	5,6	6	6,5	7,15	8,15	9,8
	2	5,65	6,05	6,65	7,1	8,25	9,65
	3	5,65	6,1	6,65	7,2	8,3	9,85
	$\overline{pH}$	5,6333	6,05	6,6	7,15	8,2333	9,7667
	$v_1$	-0,0333	-0,05	-0,1	0	-0,0833	0,0333
	$v_2$	0,0167	0	0,05	-0,05	0,0167	-0,1167
	$v_3$	0,0167	0,05	0,05	0,05	0,0667	0,0833
	$\sigma$	0,0289	0,05	0,0866	0,05	0,0764	0,1041
	$\pm \Delta pH$	0,0717	0,1241	0,215	0,1241	0,1896	0,2584
$\delta$	$\delta$	5,6333	6,05	6,6	7,1500	8,2333	9,7667
	1	0,62	8,603	14,983	24,553	42,89	66,023
	2	0,63	8,62	14,969	24,559	42,9	66,017

окончание табл. 11							
1	2	3	4	5	6	7	8
Диэлькометрический, $\sigma$ , мСм	3	0,634	8,611	14,977	24,542	42,89	66,03
	$\overline{pH}$	0,0127	0,0205	0,0326	0,0174	0,0230	0,0265
	$\nu_1$	0,628	8,6113	14,9763	24,5513	42,8933	66,0233
	$\nu_2$	-0,008	-0,0083	0,0067	0,0017	-0,0033	-0,0003
	$\nu_3$	0,002	0,0087	-0,0073	0,0077	0,0067	-0,0063
	$\sigma$	0,006	-0,0003	0,0007	-0,0093	-0,0033	0,0067
	$\pm \Delta pH$	0,0072	0,0085	0,007	0,0086	0,0058	0,0065
	$\delta$	0,0179	0,0211	0,0174	0,0214	0,0143	0,0162

Расхождение показаний ЭУК рН биоотходов в диапазоне от 5,6 до 9,8 ед. не превышает  $\pm 0,1$  % между результатами двух параллельных измерений (см. табл. 11). Отклонения отдельных результатов измерений рН –  $\pm(0,0003-0,0087)$ . Среднеквадратичная погрешность при 3-кратных измерениях составила 0,0127–0,0326. Погрешность измерений рН при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не превышала  $\pm 0,01$  ед. Относительная погрешность результатов тарировочных испытаний разработанного ЭУК рН биоотходов в данном диапазоне рН составило 0,02 %, что соответствует требованиям ГОСТ 27979–88 [41].

**Назначение ЭУК рН биоотходов.** ЭУК рН предназначено для определения концентрации водородных ионов водных растворов биоотходов. Рекомендуется для измерения рН сильно загрязненных водных растворов из биоотходов, имеющих высокую влажность: контроль среды бродильных производств, очистных сооружений на первых стадиях очистки, управление технологическим процессом переработки биоотходов при использовании простых нейтрализаторов среды. Является более доступным аналогом зарубежных измерительных преобразователей типа AQUIS 500, CM-230D. Может работать на технологических линиях в комплексе с промышленными рН-метрами. Сравнительная характеристика ЭУК рН с рН-метром представлена в таблице 12.

Таблица 12 – Сравнительные технические характеристики рН-метра и ЭУК рН

Показатель	рН-метр	ЭУК рН
1	2	3
Характер исследуемой среды	Чистые водные растворы (питьевая вода, молоко и т.п.)	Грубодисперсные взвеси (компосты, органические удобрения и т.п.)
Диапазон измерения рН, ед.	0 – 14	3 – 10
Дискретность измерения рН, ед.	0,01	0,05
Диапазон измерения температуры, °С	-10 – +100	10 – 70
Дискретность измерения $T$ , °С	0,1	0,1
Предел допускаемой основной абсолютной погрешности:		
измерения рН, ед.	0,02	0,1
измерения температуры, °С	2	0,5
Масса, г	320	400
Габаритные размеры, мм	183×84×55	110×65×45
Измерительная часть	Стеклянный электрод	Первичный преобразователь

Питание ЭУК рН осуществляется от встроенных источников питания напряжением + 26 В, + 9 В или от внешнего источника сетевого напряжения 220 В. Потребляемая мощность – 15 Вт. Пределы измерений – 0,6–66 мСм. Максимальное напряжение на входе измерителя – 5 В. Класс точности устройства – 2. Масса устройства с блоком питания – 0,6 кг. Габаритные размеры устройства – 150×150×50 мм.

### 3.3 Испытание электротехнического устройства контроля рН биотходов в лабораторных и производственных условиях

#### 3.3.1 Испытание электротехнического устройства контроля рН биотходов в лабораторных условиях

В результате исследований по разработке и адаптации БТ к условиям РФ, проведенных на кафедре «Энергообеспечение предприятий АПК» (в частности в научно-исследовательской лаборатории «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии и автоматизация биотехнологических процессов» (далее – НИЛ «НиВИЭБТП»)) под руководством профессора Эфендиева А.М. были созданы 4-реакторная модульная БГУ (рисунок 30, таблица 13) и научно-производственная БГУ-1,25 [108, 115, 161].



Рисунок 30 – 4-реакторная БГУ в рабочем состоянии: 1 – блок из 4 реакторов с системами загрузки и разгрузки биомассы, комбинированного обогрева реакторов, перемешивания биомассы в ходе сбраживания, сбора и отвода выделяемого биогаза; 2 – газгольдеры низкого давления – система измерения выхода биогаза из различных видов биосырья; 3 – системы 2-ступенчатой очистки биогаза и его перекачки; 4 – газгольдер высокого давления; 5 – резервуар для горячей воды; 6 – блок управления БГУ



Таблица 13 – Характеристики экспериментальной 4-реакторной БГУ и масштабное увеличение её размеров

№ п/п	Параметр	Действующая 4-реакторная БГУ	Размеры реакторов, увеличенные в масштабе					
			3:1	4:1	5:1	6:1	12:1	
1	Линейные размеры, м							
	диаметр реактора	0,4	1,2	1,6	2,0	2,4	4,8	
	высота реактора	0,4	1,2	1,6	2,0	2,4	4,8	
2	Загрузочный объём одного реактора $V_3$ , м <sup>3</sup>	0,05	1,4	3,2	6,28	10,85	87	
3	Общий объём одного реактора $V_p=1,2V_3$ , м <sup>3</sup>	0,06	1,63	3,86	7,54	13,02	104	
4	Количество реакторов	4	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	
			4	4	4	4	4	
5	Количество животных в хозяйстве, гол.		<u>5</u>	<u>12</u>	<u>23</u>	<u>40</u>	<u>300</u>	
			7	16	30	52	400	
6	Выход биосырья из хозяйства, т/сут.		<u>0,2</u>	<u>0,5</u>	<u>0,9</u>	<u>1,6</u>	<u>12,5</u>	
			0,3	0,65	1,2	2,0	16,5	

Из таблицы 13 следует, что для фермерского хозяйства, имеющего 30 приведенных голов дойных коров, необходимо иметь четыре реактора объемом 7,5 м<sup>3</sup> каждый или один реактор объемом 30 м<sup>3</sup>.

Устройство и принцип действия реактора опытно-промышленной БГУ и технологическая схема биоэнергетической установки, разработанной в НИЛ «НиВИЭБТП», приведены в технических отчетах кафедры по НИР и научных публикациях [18, 67, 109, 116, 161].

### 3.3.2. Результаты экспериментальных исследований на 4-реакторной БГУ

Целью эксперимента является подтверждение работоспособности ЭУК рН различных составов биоотходов и создание методики измерений. В ходе проведения эксперимента в НИЛ «НиВИЭБТП» на 4-реакторной БГУ было испытано 4 различных смеси биоотходов, состоящих из нескольких компонентов, для чего были разработаны варианты различных составов биосырья:

1-й состав: навоз КРС – 60 %, силос – 20 %, зелёная масса – 20 %, доведенная водой до влажности 90 %;

2-й состав: навоз КРС – 60 %, силос – 20 %, зеленая масса – 20 %, доведенная спиртовой бардой до влажности 90 %;

3-й состав: навоз КРС – 60 %, мельничные отходы – 40 %, доведенная водой до влажности 90 %;

4-й состав: навоз КРС – 100 %, доведенный водой до влажности 90 %.

В связи с тем, что термофильный режим сбраживания объективно более целесообразно применять в российских климатических условиях, то температуру для всех смесей поддерживали 55...57 °С, в течение 18 сут. при периодическом перемешивании.

В ходе выполнения эксперимента для выбора оптимального состава и содержания биомассы нами были установлены процентные доли различных компонентов в смеси; определены значения рН среды и его изменения от температуры для каждого вида используемых биоотходов и для биомассы; определена влажность смеси биомасс до загрузки в реактор; установлены оптимальные значения влажности смеси для сбраживания.

Все компоненты, необходимые для получения смеси биомасс, в свежем виде были запакованы в герметичные контейнеры и привезены с

животноводческой фермы ЗАО «АГРОФИРМА «ВОЛГА» Марковского района Саратовской области. Затем нами были подготовлены каждый из компонентов в отдельности, силос и зеленую массу измельчили в мясорубке. Влажность каждого компонента составила: навоз КРС –  $W = 90 \%$ ; мельничные отходы –  $W = 85 \%$ ; силос –  $W = 80 \%$ ; зеленая масса –  $W = 80 \%$ . Предварительно подготовленные смеси биомасс были загружены в четыре реактора лабораторной БГУ. После ее запуска смеси биомасс были подогреты до  $T_{сбр} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эта температура поддерживалась ТЭНами со встроенными термостатами в течение всего срока проведения эксперимента. Перемешивание биомассы в реакторе производили каждый час по 10–15 мин. Сохранение биогаза не ставилось целью эксперимента. Все параметры эксперимента сведены в таблицу 14.

В ходе эксперимента было обнаружено следующее: на 8-й день эксперимента в реакторах произошло падение рН: в 1-м реакторе до 5,88 ед.; во 2-м – до 5,53; в 3-м – до 6,25; в 4-м – до 5,2. Поэтому было решено добавить в каждый реактор нейтрализатор – по 500 г извести, смешанной с водой и отфильтрованной через 3-слойную марлю, с целью уменьшения кислотности среды (рисунок 32).

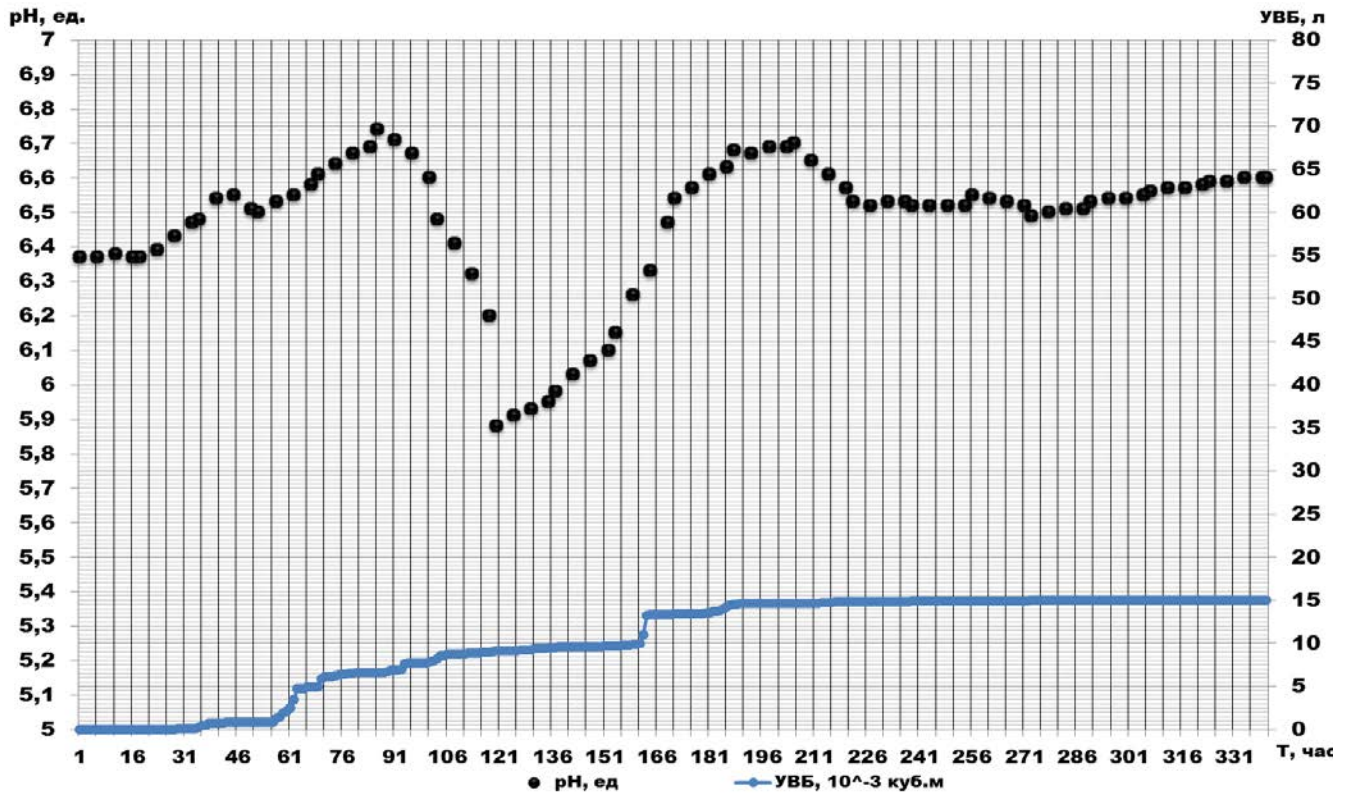


Рисунок 31 – Фото-журнал контроля рН: а – измельчение раствора извести; б – забор известковой смеси; в – добавление известкой смеси в закисленный реактор через шлюзовую арматуру

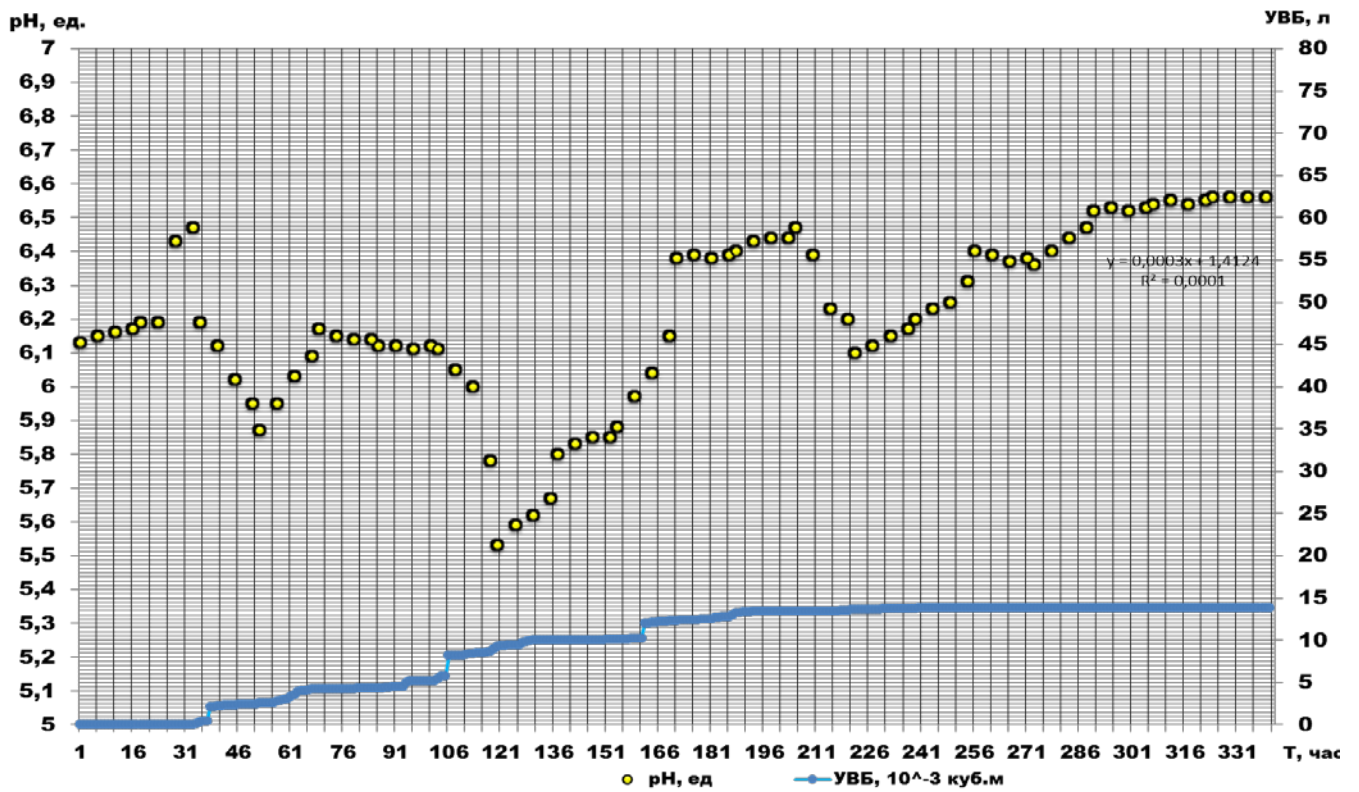
Таблица 14 – Данные экспериментальных исследований

Сутки	Реактор № 1			Реактор № 2			Реактор № 3 (контрольный)			Реактор № 4		
	t, °C	pH	W, %	t, °C	pH	W, %	t, °C	pH	W, %	t, °C	pH	W, %
1	55	6,37	89,6	55	6,13	87,3	55	6,66	89,4	55	5,91	88,5
2	55	6,4	89,6	55	6,15	88,9	55	6,69	89,4	55	6,0	88,5
3	55	6,54	90,5	55	6,19	92,6	55	6,71	89,5	55	5,5	86,7
4	55	6,48	91,2	55	5,87	86,5	55	6,85	89,4	55	6,09	87,4
5	55	6,61	91,2	55	6,17	90,7	55	6,99	90,5	55	6,1	87,7
6	55	6,74	90,8	55	6,12	90,5	55	6,89	87,8	55	5,77	88,2
7	55	6,48	92,4	55	6,11	88,7	55	6,8	90,3	55	5,81	86,7
8	55	5,88	92,2	55	5,53	89,9	55	6,25	86,5	55	5,2	88,2
9	55	5,98	91,4	55	5,8	86,5	55	6,49	86,8	55	5,24	87,6
10	55	6,15	92,0	55	5,88	87,4	55	6,42	86,7	55	5,65	83,6
11	55	6,54	90,4	55	6,38	84,4	55	6,97	86,5	55	5,76	86,2
12	55	6,68	87,9	55	6,4	86,5	55	6,97	87,1	55	5,88	87,1
13	55	6,7	84,9	55	6,47	88,0	55	6,77	92,6	55	5,98	87,9
14	55	6,53	87,9	55	6,1	86,3	55	6,94	91,1	55	6,1	88,5
15	55	6,52	86,5	55	6,2	86,4	55	6,95	91,6	55	5,9	88,5
16	55	6,55	88,3	55	6,4	84,2	55	6,89	91,4	55	5,86	81,4
17	55	6,53	88,9	55	6,52	86,8	55	6,93	90,5	55	6,01	82,4
18	55	6,56	88,2	55	6,54	85,6	55	6,92	91,5	55	6,2	85,1
Состав	навоз КРС, силос, зеленая масса			навоз КРС, силос, зеленая масса, спиртовая барда			навоз КРС			навоз КРС, мельничные отходы		

После добавления извести через 12 ч среда стала нейтральной. На основании полученных в лабораторных условиях данных (см. табл. 14) были построены графики зависимости pH от времени [ $pH = f(T)$ ] и взаимосвязь pH и УВБ [ $f = pH (УВБ, м^3 \cdot 10^{-3})$ ] для 4 реакторов (рисунки 32, 33).

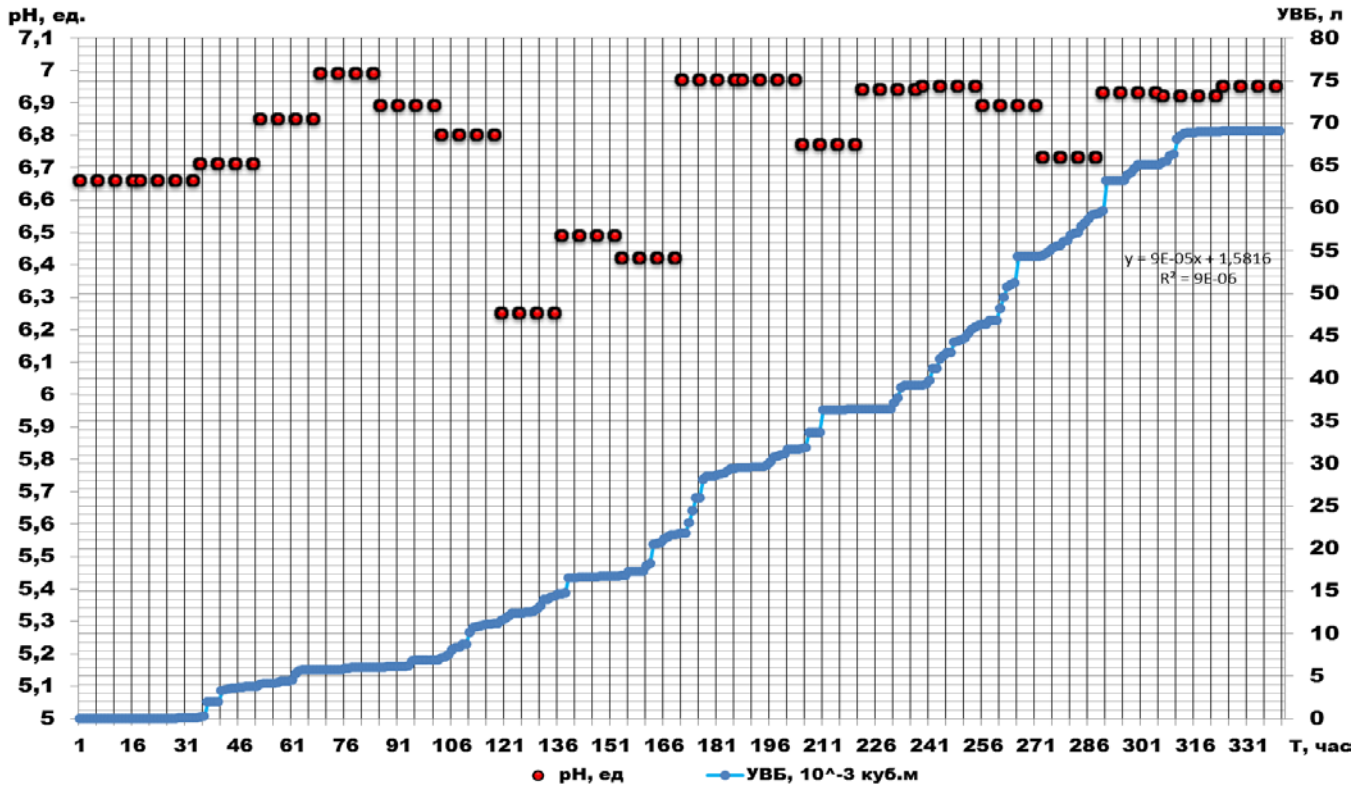


а

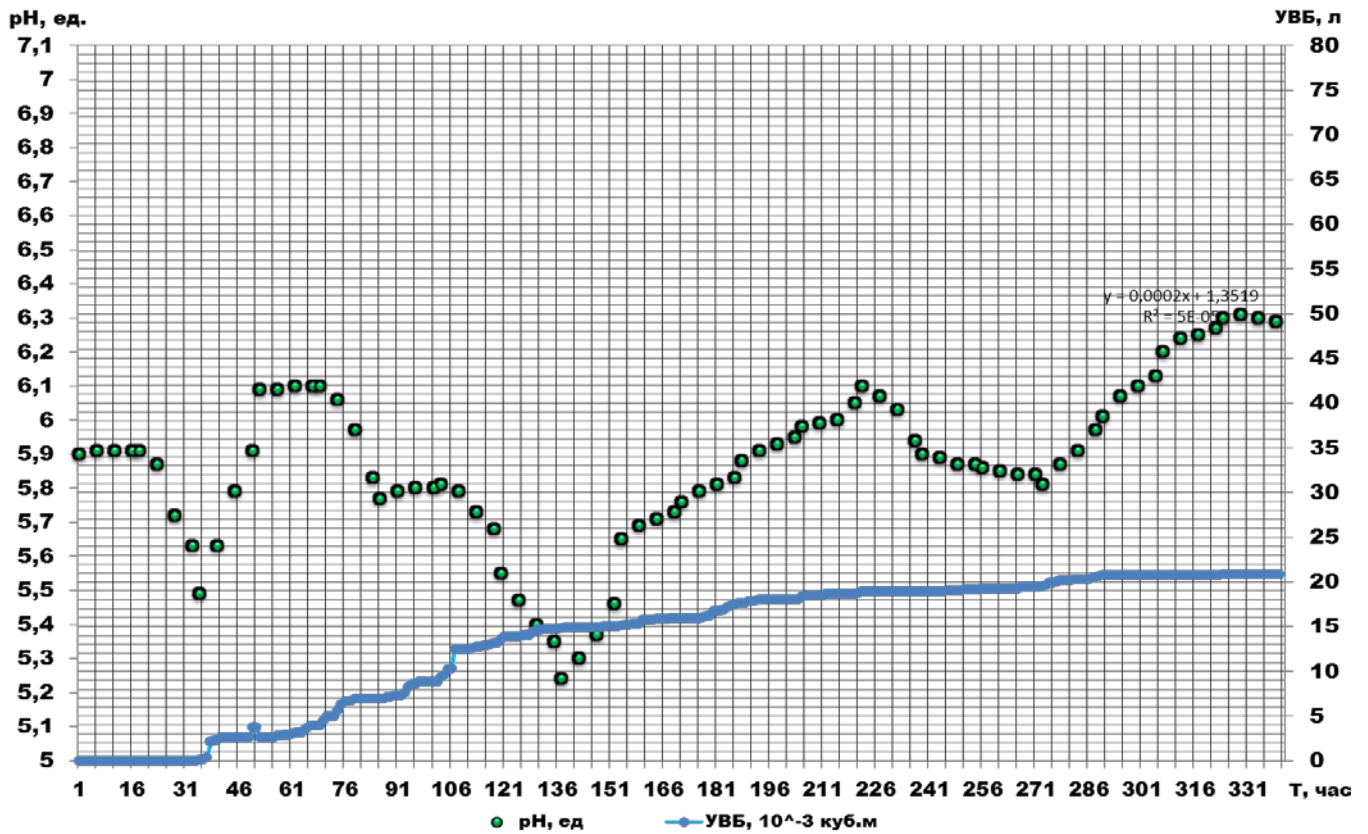


б

Рисунок 32 – Динамика изменения рН и ее влияние на УВБ: а – реактор № 1; б – реактор № 2



а



б

Рисунок 33 – Динамика изменения рН и ее влияние на УВБ: а – реактор №3; б – реактор № 4

Анализ полученных данных позволил установить продолжительность и цикличность измерений рН. Подтвердилась возможность управления ТП БТ с помощью оценки кислотно-щелочного уровня внутри реактора в режиме реального времени и быстрого принятия решения для его нейтрализации и выравнивания колебаний для нормальной жизнедеятельности бактерий и повышения эффективности БТ за счет более полной переработки биоотходов. Кроме того было установлено положительное влияние на процесс анаэробного сбраживания использование спиртовой барды и мельничных отходов. Таким образом, в результате экспериментальных исследований основная цель была достигнута: подтверждена работоспособность ЭУК рН биоотходов с различными составами, создана методика измерений для рационального использования ЭУК и персонала, а также сокращения затрат.

**Методика измерения и контроля рН с помощью ЭУК.** В связи с подтверждением влияния рН среды на выходные параметры биопроцесса, полученными в ходе лабораторных исследований в НИЛ «НиВИЭБТП», была разработана методика измерений с помощью изготовленного электротехнического устройства контроля рН.

В основу создания ЭУК положено измерение колебаний электропроводности биомассы в ходе изменения ее плотности и рН для соответствующего температурного режима сбраживания ( $T_{\text{сбр}} = \text{const}$ ). Работа ЭУК контроля рН основана на диэлькометрическом методе. Устройство представляет собой первичный преобразователь, выполненный из листов нержавеющей стали, закрепленных параллельно друг другу. Индикация показаний ЭУК рН среды повторяются многократно. Полученный массив информации обрабатывается методами математической статистики для определения показаний датчика.

Методика измерения рН биоотходов с помощью разработанного устройства заключается в следующем:

- а) при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию:  
загрузить свежие биоотходы в ёмкость предварительной подготовки;

погрузить первичный преобразователь в емкость предварительной подготовки биомассы;

записать значение температуры биомассы с точностью до 0,1 °С;

определить начальную удельную проводимость и рН местной воды  $\kappa$ , которая будет использована в качестве разбавителя (приложение 11);

взять пробу исходных биоотходов ( $M_{\text{пр}}$ ), определить влажность исходных биоотходов  $W_{\text{исх}}$  с помощью анализатора (например, ЭВЛАС-2М);

рассчитать количество добавляемой в биоотходы воды по формуле:

$$X = \frac{M_{\text{пр}}}{\frac{100 + W_{\text{исх}}}{W_{\text{исх}}} + 1} \left( \frac{W_{\text{зад}}}{W_{\text{исх}}} \frac{100 - W_{\text{исх}}}{100 - W_{\text{зад}}} - 1 \right);$$

довести исходные биоотходы до требуемой влажности добавлением необходимого количества воды (для навоза КРС –  $W_{\text{зад } 1} = 90 \%$ , для отходов свиноводства –  $W_{\text{зад } 2} = 85 \%$ , для птичьего помета –  $W_{\text{зад } 3} = 78 \%$ );

записать показания с цифрового табло  $\sigma$  (нулевой отсчет), которые будут соответствовать рН биомассы при данной температуре и  $\kappa$  (см. приложение 11);

после окончания измерений выключить ЭУК рН.

б) в процессе анаэробного сбраживания:

во время ТО и ТР БГУ предварительно смонтировать первичный преобразователь на внутреннюю стенку биореактора, выводы высокопотенциального, низкопотенциального и охранных электродов вывести наружу через стенку реактора, загерметизировать отверстие;

загрузить биомассу в реактор;

выйти на требуемый температурный режим сбраживания периодически помешивая;

включить ЭУК рН;

записать показания, посмотреть по таблице (см. приложение 11) какому значению рН оно соответствует;

первые 3–4 сут. измерения следует производить каждые 2–3 ч, после выхода на режим – 2 раза в сут., после начала падения УВБ каждые 3–4 ч;

в случае уменьшения удельного выхода биогаза и резких падений рН добавить нейтрализатор: при закислении – щелочной раствор отфильтрованного известкового молока из расчета 300 г на 50 л смеси; при защелачивании – кислый раствор винного уксуса, погашенного в воде, из расчета 300 г на 50 л смеси.



ЭУК рН калибруют по стандарт-титрам во время ТО и ТР БГУ. Анализ полученного массива данных и построенных графиков зависимости рН ( $\sigma$ ), а также влияния рН на УВБ показал, что после загрузки в реактор подготовленная биомасса подвергается сложным биохимическим процессам, отражающимся в изменении показателя кислотности (щелочности) в широком диапазоне в течение первых 3 сут. процесса. В этот период с помощью ЭУК нами было диагностировано изменение рН в пределах  $\pm 0,5-1,2$  ед. Критерием правильности подготовки биомассы при прочих равных условиях (выход и поддержание  $T_{\text{сбр}}$ , скорость перемешивания биомассы по всему объёму  $0,52$  м/с с периодичностью 1 ч, требуемая влажность для каждого субстрата и смеси) считается понижение рН до  $5,2-5,3$  [54, 161] и постепенное ее повышение до момента, когда мы констатируем стабильный выход биогаза. В эти 3 сут. целесообразно производить измерения каждые 3–4 ч для того, чтобы в случае резких падений и закисания биомассы добавить известковое молоко и нейтрализовать рН. После установления стабильных значений УВБ необходимо и контролировать включать ЭУК рН 2 раза в сутки. После того, как потенциал биоотходов начинает исчерпываться, регистрируется постепенное снижение нормированных показателей удельного выхода биогаза (с  $4 \text{ м}^3/\text{м}^3 V_p$  для смеси на основе куриного помета; с  $3 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – для навоза КРС) и при достижении  $0,8-1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3 V_p$ , на 17–18-е сутки для сокращения эксплуатационных затрат процесс останавливают (приложение 3). Необратимое понижение/повышение рН в этот период необходимо диагностировать каждые 3–4 ч, как и при выходе на режим.

С учетом значений УВБ весь ТП можно разделить на 3 этапа:

выход на режим – 1–3-е сут.;

стабильный УВБ – 3–17-е сут.;

плавное падение нормированных показателей до минимальных  $0,8-1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$  объема реактора – 17–18-е сут.

### **3.3.3 Испытание ЭУК рН биоотходов в БГУ-1,25 м<sup>3</sup> в производственных условиях**

Цель испытаний – отработка методики измерений рН с помощью ЭУК и управление процессом в промышленном масштабе.

В качестве сырья использовали только свежий навоз КРС и отходы свиноводства со сроком хранения не более 1–3 дней. В экспериментах, проводимых в ЗАО «АГРОФИРМА «ВОЛГА», соотношение исходных компонентов навоза КРС и отходов свиноводства варьировалось в пределах 40–60 %. Технологический процесс сбраживания биоотходов проводили по следующей методике. Предварительно смешанный с подогретой до 40 °С водой навоз КРС (отходы свиноводства) перемешивали миксером и доводили до однородного состояния. Улавливаемые миксером крупные остатки соломы удаляли из биомассы, измеряли влажность и рН среды. Окончательная влажность биомассы для навоза КРС составляла 90 %, отходов свиноводства – 92 %; рН среды для трех вариантов навоза КРС рН = 7,1; 8,25 и 9,7; для отходов свиноводства рН = 6,5; 6,1; 5,6. Для изменения рН навоза КРС и отходов свиноводства от их исходных величин использовали дозатор с щелочным раствором известкового молока, отфильтрованного через трехслойную марлю [15, 116].

Значения рН в дальнейшем в процессе сбраживания контролировали и, при необходимости, корректировали до нейтрального уровня. Температура биоотходов перед загрузкой не превышала 30 °С. Подготовленную жидкую биомассу насосом закачивали в реактор, водяная рубашка которого предварительно была подогрета до 37...38 °С. По мере загрузки биомассы температура реактора снижалась до 32...33 °С. В течение 4–6 ч температура водяной рубашки реактора доводилась до 36...37 °С до тех пор, пока температура биомассы, контролируемая двумя термометрами, не доходила до 36±1 °С. Через

каждые 4 ч биомассу в реакторе перемешивали со скоростью 0,52 м/с по всему объему [4]. Изменение рН в процессе сбраживания не превышало  $\pm(0,15...0,30)$ , за исключением случая коркообразования из-за отказа мешалки. Один цикл эксперимента продолжался 18 дней. По завершении цикла реактор разгружали и цикл повторяли.

Результаты исследования на стадии подготовки биоотходов к сбраживанию и в его процессе подтвердили влияние рН среды на выходные параметры биопроцесса. Данные обработки результатов экспериментальных исследований приведены в таблицах 15, 16 и на рисунках 35, 36.

Таблица 15 – Сводная таблица изменения давления в реакторе ( $P_{б.г.}$ ) и УВБ ( $B_{б.г.}$ ) из навоза КРС при различных рН среды ( $W = 90 \%$ ;  $t_{б.} = 35...37 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Дни измерений	$T_{сбр}, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_{б.г.}, \text{ мм вод. ст. и } B_{б.г.}, \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{сут.}$					
		рН = 7,1		рН = 8,25		рН = 9,7	
		$P_{б.г.} \times 10^4$	$B_{б.г.}$	$P_{б.г.} \times 10^4$	$B_{б.г.}$	$P_{б.г.} \times 10^4$	$B_{б.г.}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	35...37	0,0398	0,62	0,0373	0,58	0,0347	0,54
2		0,0726	1,13	0,0682	1,06	0,0629	0,98
3		0,0938	1,46	0,0881	1,37	0,0815	1,27
4		0,1054	1,64	0,0990	1,54	0,0918	1,43
5		0,1125	1,75	0,1061	1,65	0,1002	1,56
6		0,1144	1,78	0,1074	1,67	0,1016	1,58
7		0,1227	1,91	0,1151	1,79	0,1067	1,66
8		0,1220	1,90	0,1144	1,78	0,1061	1,65
9		0,1220	1,90	0,1144	1,78	0,1061	1,65
10		0,1040	1,93	0,1169	1,82	0,1112	1,73
11		0,1253	1,95	0,1182	1,84	0,1125	1,75
12		0,1163	1,81	0,1092	1,70	0,1029	1,60
13		0,1182	1,84	0,1118	1,74	0,1054	1,64

окончание табл. 15							
14		0,1169	1,82	0,1112	1,73	01048	1,63
15		0,1118	1,74	0,1054	1,64	0,0997	1,55
16		0,1002	1,56	0,0945	1,47	0,0888	1,38
17		0,0918	1,43	0,0868	1,35	0,0824	1,28
18		0,0802	0,25	0,0759	1,18	0,0715	1,11
$P_{\text{ср б.г.}} \times 10^4$		0,105		0,0983		0,0928	
$V_{\text{ср б.г.}}$			1,634		1,538		1,444
$V_{\text{цикл б.г.}}, \text{M}^3$			29,42		27,69		25,99

Таблица 16 – Сводная таблица изменения давления в реакторе ( $P_{\text{б.г.}}$ ) и УВБ ( $V_{\text{б.г.}}$ ) из отходов свиноводства при различных рН среды ( $W = 92\%$ ;  $t_6 = 35...37\text{ }^\circ\text{C}$ )

Дни измерений	$T_{\text{сбр}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_{\text{б.г.}}, \text{ мм вод. ст. и } V_{\text{б.г.}}, \text{ M}^3/\text{M}^3 \cdot \text{сут.}$					
		рН = 6,5		рН = 6,1		рН = 5,6	
		$P_{\text{б.г.}} \times 10^4$	$V_{\text{б.г.}}$	$P_{\text{б.г.}} \times 10^4$	$V_{\text{б.г.}}$	$P_{\text{б.г.}} \times 10^4$	$V_{\text{б.г.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	35...37	0,0331	0,57	0,0302	0,52	0,0262	0,45
2		0,0580	1,0	0,0522	0,9	0,0465	0,80
3		0,0795	1,37	0,0766	1,32	0,0726	1,25
4		0,0865	1,49	0,0801	1,38	0,0738	1,27
5		0,0929	1,60	0,0960	1,55	0,0842	1,45
6		0,0955	1,65	0,0929	1,60	0,0871	1,50
7		0,0984	1,70	0,0906	1,56	0,0888	1,53
8		0,0955	1,65	0,0970	1,67	0,0900	1,55
9		0,1012	1,75	0,0970	1,67	0,0900	1,55
10		0,0995	1,72	0,0941	1,62	0,0912	1,57
11		0,0958	1,66	0,0929	1,6	0,0877	1,51
12		0,0949	1,64	0,0877	1,51	0,0815	1,41
13		0,0958	1,66	0,0902	1,56	0,0842	1,45

окончание табл. 16							
14		0,0941	1,63	0,0879	1,52	0,0813	1,40
15		0,0865	1,49	0,0815	1,41	0,0755	1,30
16		0,0830	1,43	0,0801	1,38	0,0726	1,25
17		0,0784	1,35	0,0760	1,31	0,0709	1,22
18		0,616	1,06	0,0528	0,91	0,0465	0,80
$P_{\text{ср б.г.}} \times 10^4$			0,0805		0,0750		
$B_{\text{ср б.г.}}$			1,468		1,388		1,292
$B_{\text{цикл б.г., М}^3}$			26,42		24,99		23,26

Математические модели зависимостей изменения удельного объёмного выхода биогаза  $B_{\text{б.г.}}$  по времени сбраживания  $t_c$  из навоза КРС и отходов свиноводства от рН среды сбраживания при температурном режиме  $t_6 = 35...37$  °С, полученные из таблиц 15 и 16, имеют следующий вид:

для навоза КРС:

$$\text{при рН} = 7,1 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,4569 + 0,3207t_c - 0,0176t_c^2;$$

$$\text{при рН} = 8,25 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,5293 + 0,2735t_c - 0,0138t_c^2;$$

$$\text{при рН} = 9,7 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,4933 + 0,2521t_c - 0,0121t_c^2;$$

для отходов свиноводства:

$$\text{при рН} = 6,5 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,4807 + 0,2921t_c - 0,018t_c^2 + 0,0002t_c^3;$$

$$\text{при рН} = 6,1 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,405 + 0,2964t_c - 0,0188t_c^2 + 0,0002t_c^3;$$

$$\text{при рН} = 5,6 \quad B_{\text{б.г.}} = 0,3152 + 0,3t_c - 0,0194t_c^2 + 0,0002t_c^3.$$

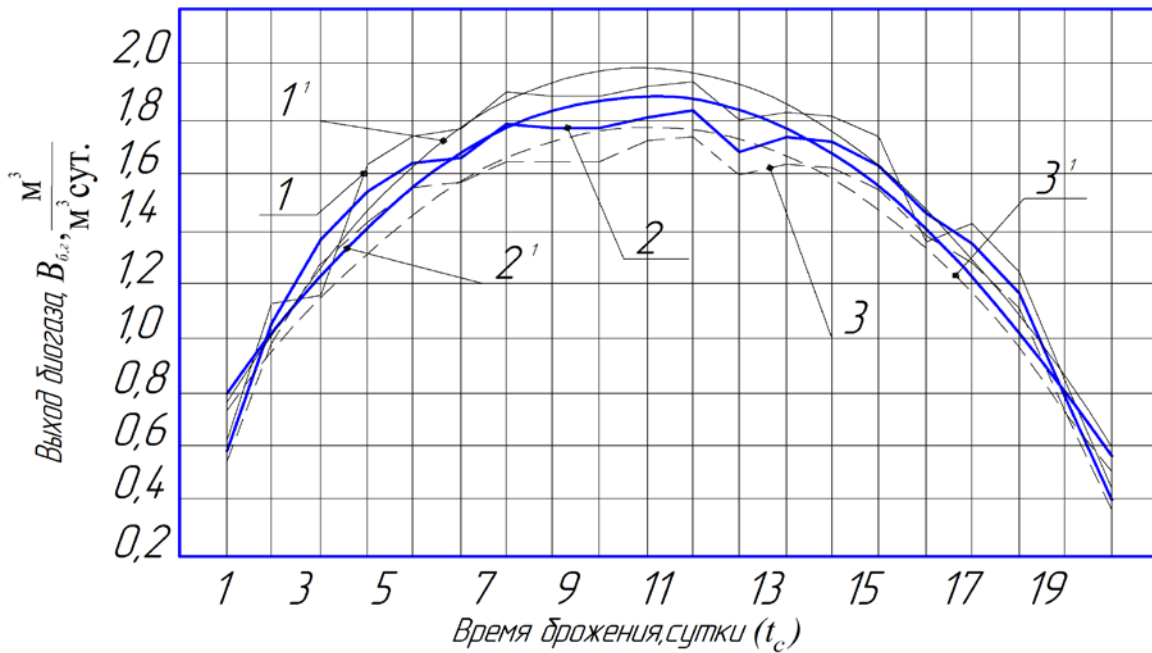


Рисунок 34 – Зависимости изменения УВБ ( $B_{6.g.}$ ) из навоза КРС по времени от рН среды сбраживания при  $t_6 = 35...37$  °С: 1–1<sup>1</sup> – рН = 7,1; 2–2<sup>1</sup> – рН = 8,25; 3–3<sup>1</sup> – рН = 9,7; 1, 2, 3 – экспериментальные кривые; 1<sup>1</sup>, 2<sup>1</sup>, 3<sup>1</sup> – теоретические кривые, описываемые регрессионными моделями

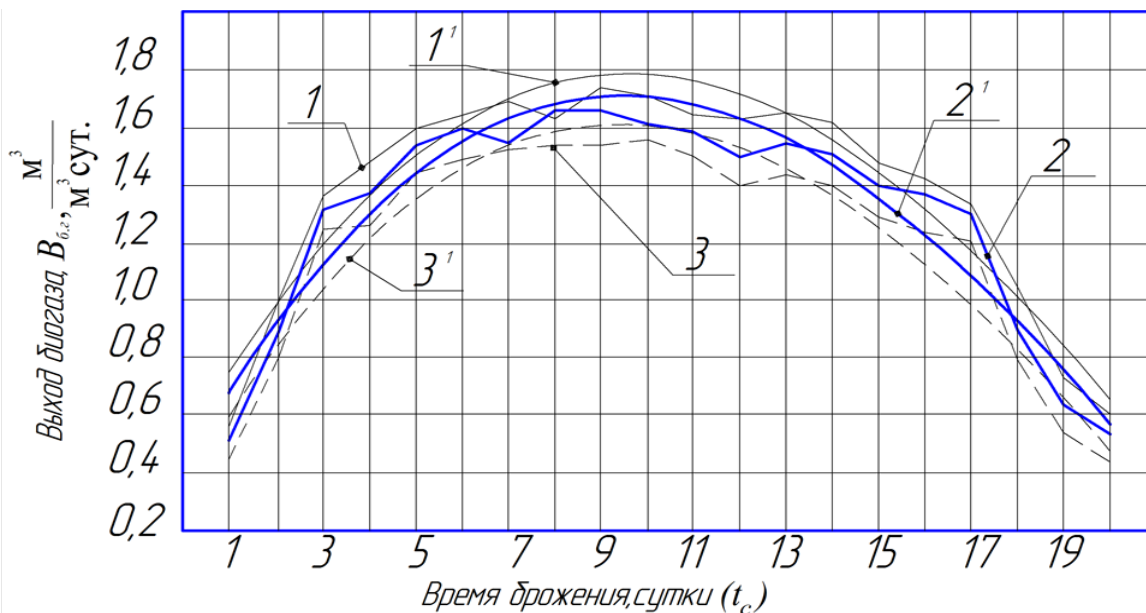


Рисунок 35 – Зависимости изменения УВБ ( $B_{6.g.}$ ) из отходов свиноводства по времени от рН среды сбраживания при  $t_6 = 35...37$  °С: 1–1<sup>1</sup> – рН = 6,5; 2–2<sup>1</sup> – рН = 6,1; 3–3<sup>1</sup> – рН = 5,6; 1, 2, 3 – экспериментальные кривые; 1<sup>1</sup>, 2<sup>1</sup>, 3<sup>1</sup> – теоретические кривые, описываемые регрессионными моделями

В таблице 17 приведены основные характеристики циклов сбраживания загружаемого в реактор навоза КРС и отходов свиноводства при различных рН.

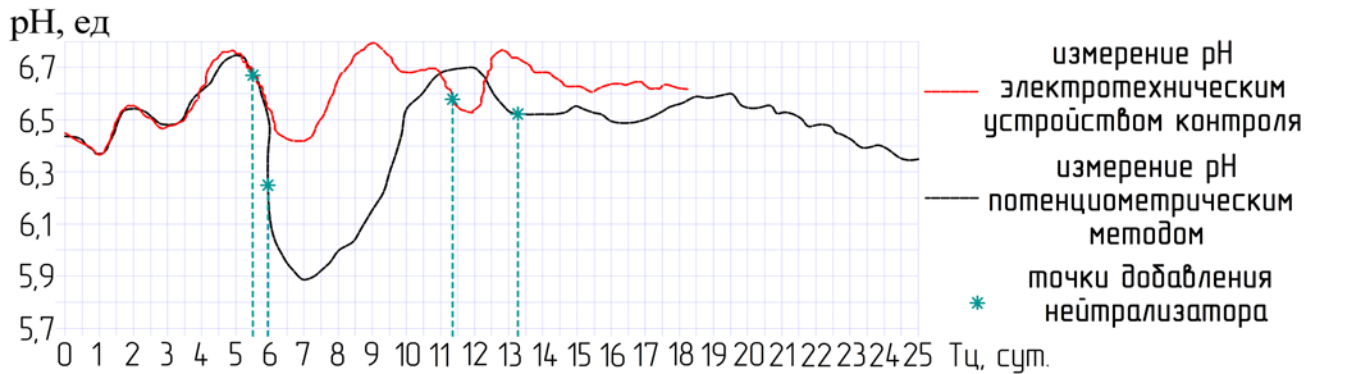
Таблица 17 – Основные характеристики циклов брожения загружаемых в реактор биоотходов при различных рН среды ( $t_6=35...37$  °С)

Вид биоотходов	рН среды	Продолжительность цикла сбраживания $T_{ц}$ , сут	Среднее давление газа в реакторе $P_{б.г.} \times 10^4$ , мм. вод. ст.	Среднесуточный выход биогаза, $V_{б.г.}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Средний цикловой выход биогаза, м <sup>3</sup>	Влажность биомассы при загрузке в реактор W %	Источник воды	Изменение выхода газа, %*
Навоз КРС	7,1	18	0,105	1,634	29,42	90	речная	–
	8,25		0,0983	1,538	27,69			–6,7
	9,7		0,0928	1,444	25,99			–11,6
Отходы свиноводства	6,5	18	0,085	1,468	26,42	92	речная	–
	6,1		0,08	1,388	25,0			–5,5
	5,6		0,075	1,292	23,26			–12,0

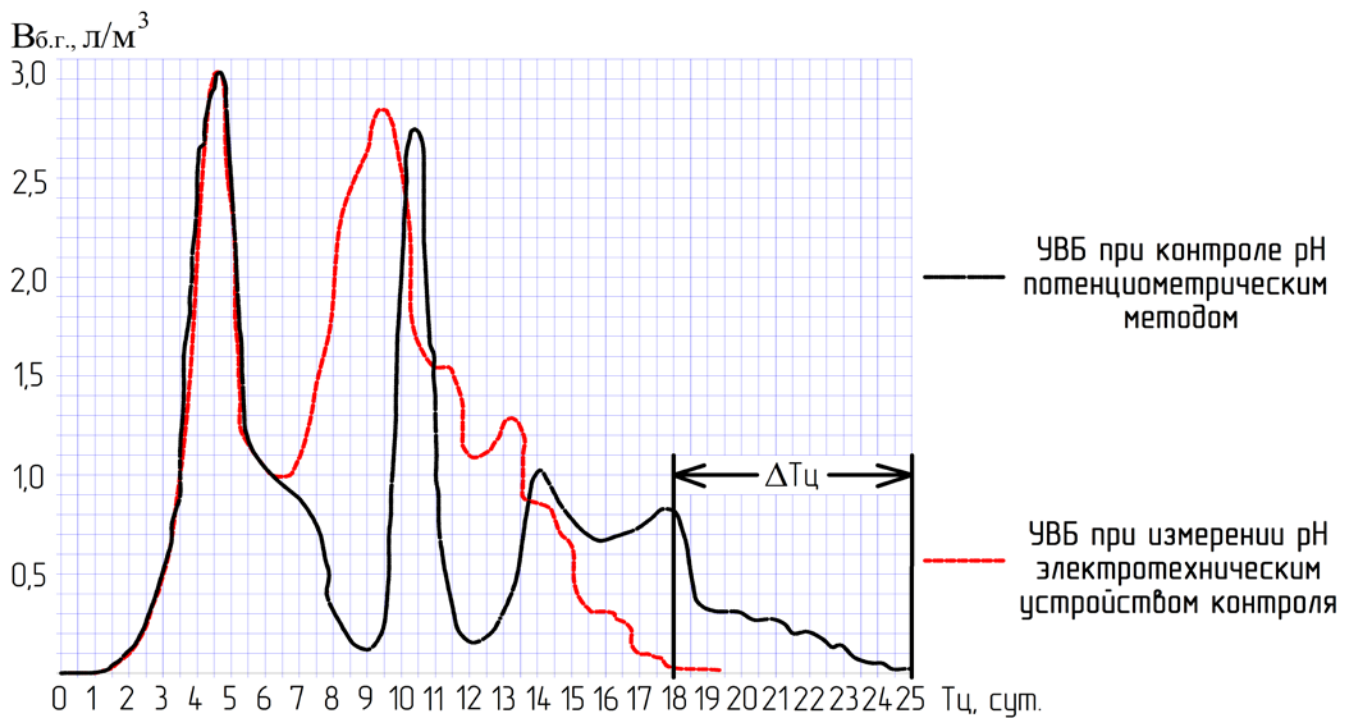
\*Примечание: знак «–» характеризует уменьшение выхода биогаза

Исследования показали, что рН навоза КРС в сторону щёлочности ( $pH > 7$ ) и отходов свиноводства в сторону кислотности ( $pH < 7$ ) при анаэробном сбраживании приводят к снижению УВБ на 6–12 %. Из рис. 34 и 35 и таблицы 17 следует, что в данной группе опытов изменение рН [54] как в сторону увеличения (щелочная среда), так – и уменьшения (кислая среда) равнозначно влияют на характер изменения выхода биогаза, т.е. его удельная величина снижается на 6–12 %. При других видах биоотходах и температурных режимах результаты могут быть другими. Оптимальные значения удельного выхода биогаза с единицы объёма биомассы достигаются в нейтральной среде ( $pH \sim 7$ ).

Исследования по оценке эффективности работы БГУ с измерением рН с помощью разработанного ЭУК рН и с помощью существующего метода на примере навоза КРС при мезофильном режиме сбраживания представлены на рисунке 35.



а



б

Рисунок 35 – Влияние способа диагностирования рН на динамику удельного выхода биогаза ( $V_{б.г.}$ ): а – изменение рН; б – влияние времени обнаружения отклонений рН от нормы и нейтрализации его уровня на УВБ

Из графика (см. рис. 35) видно, что дистанционный непрерывный контроль концентрации ионов водорода с помощью ЭУК рН позволяет убрать дестабилизирующее воздействие на биопроцесс: не нарушается герметичность реактора, т. к. первичный преобразователь расположен непосредственно на стенке



биореактора, а за счёт чувствительности 0,05–0,1 ед. позволяет уловить изменение уровня рН с необходимым быстродействием. Непрерывный контроль рН позволяет улучшить качество регулирования за счёт своевременного добавления в реактор нейтрализатора, когда значения, полученные с ЭУК рН, начинают отклоняться от оптимального. Таким образом, за счёт применения ЭУК рН БГУ вырабатывает такое же количество биогаза, что и традиционным методом измерения рН, но продолжительность цикла  $\Delta T_{\text{ц}}$  при этом сокращается с 25 до 18 сут., тем самым снижаются энергозатраты на поддержание температурного режима, перемешивание биомассы, работу насосов и т. п.

На рисунке 36 представлена промышленная установка для переработки биоотходов на биогаз и эффлюент с системой управления на базе блока информационных технологий (патент на полезную модель № 104286) [109].

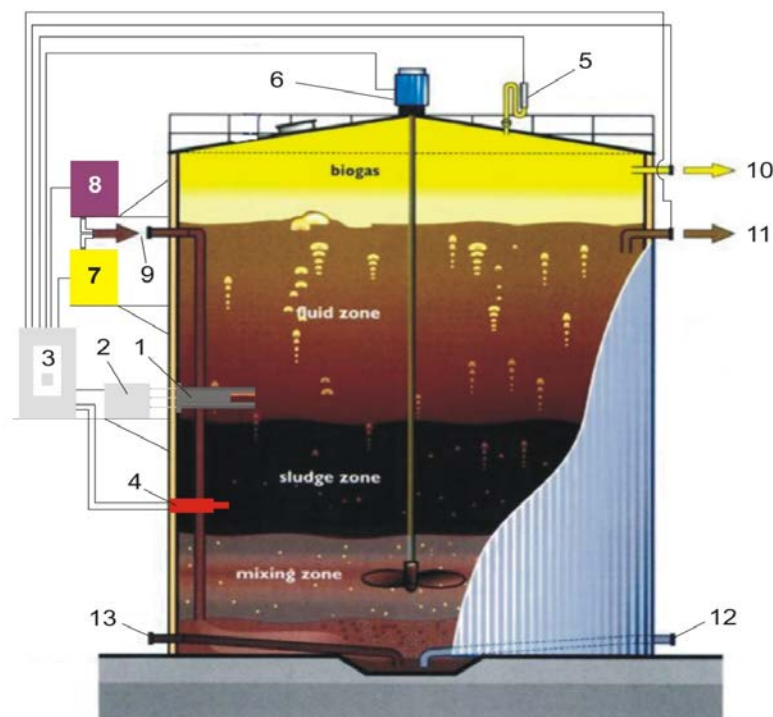


Рисунок 36 – Схема установки ЭУК рН в БГУ: 1 – первичный преобразователь ЭУК; 2 - вторичный преобразователь ЭУК; 3 – РЕМИКОНТ Р-130; 4 – датчики контроля температуры; 5 – датчик контроля давления биогаза; 6 – датчик включения двигателя мешалки; 7 – исполнительный механизм нейтрализации щелочности среды добавлением раствора винного уксуса; 8 – исполнительный механизм нейтрализации кислотности среды добавлением раствора известкового молока; 9 – шлюзовая арматура нейтрализаторов рН; 10 – трубопровод выхода биогаза; 11 – трубопровод выгрузки эффлюента; 12 – трубопровод циркуляции воды в водяной рубашке; 13 – трубопровод выгрузки шлама (ила)

Сигналы, поступающие с первичного преобразователя ЭУК 1, обрабатываются вторичным преобразователем 2, откуда идут на микроконтроллер Ремиконт Р-130 3, в котором задана программа данных по таблице (приложение 11) для всех температурных режимов. В случае отклонения рН от нормы, он дает управляющему механизму 7 или 8 для добавления соответствующего нейтрализатора. Экспериментальные исследования проводили на базе трёхточечных первичных преобразователей с применением АИП на частотах 1–5 МГц.

### **Выводы по главе**

Анализ результатов экспериментальных исследований показал:

1. Лабораторные исследования подтвердили правильность основных результатов теоретических исследований по выводу расчетных соотношений показаний ЭУК рН от проводимости биоотходов и оценки погрешности устройства.
2. Правильность конструирования первичного преобразователя по трехточечной схеме, выбора оптимальных значений  $S/d$  и  $L$  подтверждена тем, что погрешность измерения кислотности/щелочности по сравнению с потенциометрическим методом не превысила  $\pm 0,1$  %.
3. Время измерения с помощью ЭУК рН не превышает 1–3 с, что подтверждает правильность выбора рабочего режима электрической схемы разработанного устройства.
4. Создана и применена на практике методика измерений рН с помощью нового разработанного электротехнического устройства.
5. Экспериментально в производственных условиях подтверждена возможность управления ТП анаэробной переработки биоотходов в режиме реального времени с помощью разработанного ЭУК рН.

#### 4. ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ pH БИООТХОДОВ

Основным критерием эффективности применения ЭУК pH является уменьшение приведенных затрат, достигаемое путем сокращения продолжительности ТП анаэробной технологии одновременно с увеличением объемного выхода биогаза и повышением качества эффлюента (приложения 1, 2, 3, 4, 5).

Расчет начнем с определения объемов реактора БГУ, в котором будет осуществляться контроль pH. Для среднестатистического ЛПХ РФ [71, 74] суточный выход смеси биоотходов, доведенной до нормативной влажности  $W = 90 \%$ , составляет около 660 кг [18, 67, 116]. В расчетах принимаем наиболее распространенный и экономически оправданный в условиях РФ термофильный режим сбраживания [161], измерения произведем по методике (см. п. 3.3).

Оценку полного экономического эффекта осуществляли по приведенным затратам на  $1 \text{ м}^3$  объема реактора БГУ на предложенное решение (БГУ с ЭУК pH) и сравнивали с затратами по имеющемуся базисному варианту (БГУ с контролем по pH ГОСТ) согласно исходным данным, представленным в приложениях 6, 7. В приложение 8 сведены затраты на материалы и оборудование для ввода БГУ в эксплуатацию. Затраты электроэнергии при внедрении ЭУК pH сокращаются в 1,38 раза. Разработанное ЭУК pH биоотходов имеет ряд преимуществ перед серийными pH-метрами (см. п. 3.1).

Годовые приведенные затраты  $I'$  для первого варианта (диагностика с помощью ЭУК pH):

$$I' = EK' + Z'_{\text{п}} + Z'_{\text{ээ}} + Z'_{\text{пл}} \quad (4.1)$$

Годовые приведенные затраты  $I''$  второго варианта (диагностика с помощью pH-метра):

$$И'' = EK'' + З'_{п} + З''_{э} + З''_{пл} + З_{рм}, \quad (4.2)$$

где  $E$  – нормативный коэффициент эффективности (принимается  $E = 0,2$ );  $K$  – разовые капитальные вложения на приобретение рН-метра-милливольтметра рН-410;  $З'_{п}$  – затраты на плановое техническое обслуживание рН-метра, руб.;  $З''_{э}$  – затраты электроэнергии на контроль рН в течение года, руб.;  $З''_{пл}$  – оплата труда персонала агрохимической лаборатории [104, 149], руб.;  $З_{рм}$  – затраты на приобретение расходных материалов, руб.

Капитальные вложения  $K$  для каждого варианта определялись суммарной стоимостью оборудования, комплектующих и дополнительных элементов (расходных материалов):

$$K = P \sum C_i n_i, \quad (4.3)$$

где  $P$  – коэффициент, учитывающий дополнительные начисления ( $P = 1,9 \dots 2,5$ );

$C_i$  – цена  $i$ -го элемента, руб.;  $n_i$  – количество  $i$ -х элементов.

В расчетах мы основывались на используемом в настоящее время в России потенциометрическом методе определения рН органических удобрений по ГОСТ [41]. Стоимость лабораторного оборудования и расходных материалов для осуществления измерений потенциометрическим методом, приведенные к ценам 2014 г свели в таблицу (приложение 9). Для рН-метра разовые капитальные вложения составили 36750 р., а постоянные затраты на расходные материалы за 1 цикл – 1036 р.

Затраты на приобретение расходных материалов для осуществления измерений по ГОСТ 27979–88, руб./год:

$$З_{рм} = З_{рмц} N_{ц} + З_{мат}, \quad (4.4)$$

где  $З_{рмц}$  – затраты на приобретение расходных реактивов на 1 цикл, руб.;  $N_{ц}$  – количество циклов в год, шт;  $З_{мат}$  – затраты на приобретение материалов, руб./год.

Подставим значения в выражение (4.4):

$$З_{рм} = 1036 \cdot \frac{340}{25} + 24770 = 38859,6 \text{ руб./год}$$

Сметную стоимость материала, расходы на изготовление и монтаж комплектующих ЭУК рН биоотходов свели в таблицу (приложение 10) [83, 84, 137].

Таким образом, капитальные вложения на приобретение устройств контроля и сопутствующих измерению товаров (материалов и реактивов):

$$K' = 2,5 \cdot 22970 = 57425 \text{ руб.};$$

$$K'' = 2,5 \cdot 11980 = 29950 \text{ руб.}$$

Затраты на плановое техническое обслуживание ЭУК рН определены по формуле:

$$Z_{\text{п}} = Z_{\text{то}} + Z_{\text{м}}, \quad (4.5)$$

где  $Z_{\text{то}}$  – затраты на работы, связанные с техническим обслуживанием устройства;

$Z_{\text{м}}$  – затраты на расходные материалы и запасные части.

$$Z_{\text{м}} = K\alpha, \quad (4.6)$$

$\alpha$  – отчисления на техническое обслуживание, принимаем  $\alpha = 0,22 \%$  [104, 148].

$$Z_{\text{то}} = 0,05K, \quad (4.7)$$

Тогда затраты на плановое техническое обслуживание каждого устройства:

$$Z'_{\text{п}} = 57425(0,22 + 0,05) = 15504,75 \text{ руб.}, \quad (4.8)$$

$$Z''_{\text{п}} = 29950(0,22 + 0,05) = 8086,5 \text{ руб.} \quad (4.9)$$

Так как в конструкции первичного преобразователя ЭУК рН, устанавливаемого при монтаже непосредственно на стенку реактора, отсутствуют засоряемые элементы и измерение происходит в режиме реального времени, причем выходной сигнал поступает в микроконтроллер «Ремиконт Р-130» [109], то это избавляет от затрат на услуги оператора. Тогда заработная плата персонала (стоимость работ), проводящего забор проб и измерение рН-метром с последующим контролем рН среды:

$$Z''_{\text{пл}} = N_p t_0 n_{\text{ц}} S_{\text{м}} \eta_{\text{д}} (1 + \eta_{\text{с}}), \text{ руб./год.} \quad (4.10)$$

где  $N_p$  – численность обслуживающего персонала (химик-технолог), чел.;  $n_{\text{ц}}$  – количество циклов «загрузка – выгрузка» в год;  $S_{\text{м}}$  – стоимость трудозатрат согласно тарифной сетке, руб./ч;  $\eta_{\text{д}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (1,1...1,2);  $\eta_{\text{с}}$  – отчисления на социальное страхование, %, принимаем  $\eta_{\text{с}} = 0,356$ .

$$Z''_{\text{пл}} = 2 \cdot 4,906 \cdot 13,6 \cdot 100 \cdot 1,2 \cdot (1 + 0,356) = 2173,87 \text{ руб./год.}$$

С учетом полученных данных годовые приведенные затраты, руб.:

$$И' = 0,2 \cdot 57425 + 15504,75 + 0,0021 \cdot (340/18) + 0 = 26989,79;$$

$$И'' = 0,2 \cdot 29950 + 8086,5 + 0,232 \cdot (340/25) + 21713,87 + 38859,6 = 74653,12.$$

Таким образом, годовые приведенные затраты при внедрении ЭУК рН сокращаются в 1,48 раза.

Определим стоимость 1 м<sup>3</sup> биогаза с учетом полученных данных по выражению [18]:

$$C_{\text{б}} = \frac{A + X + Z_{\text{ээ}\Sigma} + Z_{\text{п}} + Z_{\text{рм}} + Z_{\text{пл}} + K + И - D}{V_{\text{бг}}}, \quad (4.11)$$

где  $C_{\text{б}}$  – цена биогаза, руб./м<sup>3</sup>;  $A$  – стоимость БГУ, руб.;  $X$  – доля постоянных затрат (амортизация),  $X = 10\%$  от  $A$ ;  $D$  – дополнительные прибыли, получаемые от реализации эффлюента, руб;  $V_{\text{бг}}$  – выход биогаза, м<sup>3</sup>/год.

Основываясь на [18, 54, 116] и полученных результатах производственных испытаний (приложения 2, 3, 4, 5), принимаем, что удельный выход биогаза достигает  $V'_{\text{бг}} = 3,6 - 4 \frac{\text{м}^3}{\text{сут.}}$  на 1 м<sup>3</sup> объема реактора, причем цикл запускаем заново при выходе  $V'_{\text{бг}} \leq 0,8 \frac{\text{м}^3}{\text{сут.}}$  (см. п. 3.4). Этих значений УВБ в БГУ с ЭУК рН достигает при  $T'_{\text{ц}} = 18$  сут., а при использовании рН-метров -  $T''_{\text{ц}} = 25$  сут.,  $V''_{\text{бг}}$  при этом снижается на 6–12 % [54].

Учитывая вышесказанное, УВБ из БГУ, м<sup>3</sup>/год:

$$V_{\text{бг}} = V_{\text{гц}} V_3 N_{\text{ц}}, \quad (4.12)$$

где  $V_{\text{бг}}$  – УВБ за цикл, м<sup>3</sup>;  $N_{\text{ц}}$  – количество циклов в год;  $V_3$  – загрузочный объем реактора, м<sup>3</sup>.

Подставим значения:

$$V'_{\text{бг}} = V'_{\text{гц}} V_3 N'_{\text{ц}} = 4 \cdot 12 \cdot 16,5 \cdot \frac{340}{18} = 14960 \text{ м}^3.$$

Стоимость биогаза, руб/м<sup>3</sup>:

$$C_{\text{б}} = \frac{291309 + 29130,9 + 154607,82 + 15504,75 + 57425 + 26989,75}{14960} = 38,43.$$

Однако БГУ вырабатывают не только биогаз, 88 % потенциального дохода от БТ приходится на эффлюент. Рассчитаем выход эффлюента из БГУ по формуле:

$$V_{\text{эф г}} = V_{\text{эф ц}} N_{\text{ц}}, \quad (4.13)$$

где  $V_{\text{эф ц}}$  – выход эффлюента за цикл (равен загрузочному объему реактора), т;  
 $N_{\text{ц}}$  – количество циклов в год.

Подставим значения:

$$V'_{\text{эф г}} = V'_{\text{эф ц}} N'_{\text{ц}} = 16,5 \cdot \frac{340}{18} = 311,7 \text{ т/год}.$$

Согласно [114] самый высокий урожай по всем испытываемым культурам обеспечивается на участках, удобренных сброженным навозом – эффлюентом. В нашей работе были получены данные (приложения 2, 3, 4, 5), анализ которых позволяет утверждать об эффективности применения ЭУК рН для контроля сброживаемой среды, заключающейся в более полной переработке биоотходов бактериями, что подтверждается увеличением УВБ и, следовательно, повышением агрохимических свойств эффлюента [59]. Это объясняется еще и тем, что в процессе анаэробного сброживания большая часть азота переходит в связанное состояние и лучше усваивается растениями (приложение 5), его можно сразу вносить в почву, в нем отсутствуют вредители, семена сорняков и вредные микроорганизмы.

Розничная цена эффлюента на рынке РФ составляет 70 руб./л. Для того, чтобы вырабатываемый биогаз для собственника БГУ обходился с минимальными издержками, дополнительная прибыль  $D$ , получаемая от реализации вырабатываемого за год эффлюента без учета его агрохимических свойств, должна составлять около 580000 руб., тогда цена 1 т эффлюента:

$$C_{\text{эф}} = \frac{580000}{V'_{\text{эф г}}}, \quad (4.14)$$

где  $C_{\text{эф}}$  – оптовая цена эффлюента, руб/т.

$$C_{\text{эф}} = \frac{580000}{311,7} = 1860,76.$$

Годовой экономический эффект по приведенным затратам от применения ЭУК рН биоотходов:

$$Э_{\text{г}} = И'' - И'. \quad (4.15)$$

Подставим значения в выражение (4.15):

$$Э_{\text{г}} = 74650,2 - 26989,79 = 47660,41, \text{ руб.}$$



В связи с очевидностью технико-экономической неэффективности применения рН-метра, далее расчет продолжаем только для ЭУК рН.

Срок окупаемости капитальных вложений определим по формуле:

$$O = \frac{K}{\Delta_r}, \text{ год} \quad (4.16)$$

Подставим значения в (4.16):

$$O = \frac{K'}{\Delta_r} = \frac{57425}{47660,41} = 1,2 \text{ года}$$

Определим чистый дисконтированный доход за 5 лет эксплуатации ЭУК рН (ориентировочный срок службы) при норме дисконта 0,2 [149], тыс. руб.:

$$\text{ЧДД} = \sum_{m=1}^5 \frac{\Delta_r}{(1+E)^m} - K' \quad (4.17)$$

Подставим значения в выражение (4.17):

$$\text{ЧДД} = \left( \frac{47,66}{1+0,2} + \frac{47,66}{(1+0,2)^2} + \frac{47,66}{(1+0,2)^3} + \frac{47,66}{(1+0,2)^4} + \frac{47,66}{(1+0,2)^5} \right) - 57,4 = 99,67.$$

Сведем результаты расчета технико-экономической эффективности применения разработанного электротехнического устройства контроля рН биоотходов для ЛПХ в таблицу 18.

Таблица 18 – Результаты расчета технико-экономической эффективности

№ п/п	Показатель	БГУ с контролем рН по ГОСТ	БГУ с ЭУК рН
1	Капитальные вложения, тыс. руб.	11,98	57,4
2	Годовые приведенные затраты, тыс. руб.	74,65	26,9
3	Годовой экономический эффект по приведенным затратам, тыс. руб.	–	47,66
4	Цена биогаза, руб./м <sup>3</sup>		
	4.1 без реализации эффлюента	–	38,43
	4.2 при реализации эффлюента по 1860,76 руб./т	–	–
5	Срок окупаемости капитальных вложений, лет	–	1,2
6	Чистый дисконтированный доход, тыс. руб.	–	99,67

### **Выводы по главе**

Результаты расчетов показали, что экономический эффект от применения электротехнического устройства контроля рН в БГУ достигается за счет снижения трудозатрат на диагностирование, что свидетельствует о том, что замена рН-метра на электротехническое устройство контроля рН экономически оправдана. Годовой экономический эффект по приведенным затратам составляет 47660,41 руб. Стоимость вырабатываемого биогаза без реализации эффлюента – 38,41 руб./м<sup>3</sup>, а с учетом реализации эффлюента по 1860,76 руб./т (при розничной цене 70 руб./л) издержки на выработку биогаза сводятся до минимума. Срок окупаемости составляет 1,2 года (23 цикла), чистый дисконтированный доход в расчете на 5 лет срока службы ЭУК рН – 99671,7 рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ технологии анаэробной переработки биоотходов позволил выявить перспективное направление для повышения её эффективности за счёт усовершенствования средств контроля рН биоотходов. Обоснованы конструктивно-режимные параметры электротехнического устройства непрерывного контроля рН, которые подтверждены теоретическими и экспериментальными исследованиями.

2. На основе анализа известных способов контроля рН, разработанной их классификации и учёта особенностей технологии показано, что поставленная цель достигается за счёт применения диэлькометрического способа, который обеспечивает непрерывность и дистанционность, а также стабильность процесса сбраживания биоотходов.

3. Модель измерительной ячейки представлена графическим отображением электрофизических процессов в биомассе при воздействии электрического поля и её схемы замещения, которые позволяют аналитически выразить связь рН с составляющими биомассы.

4. Разработан, изготовлен и откалиброван опытный образец электротехнического устройства контроля рН, работающего по автогенераторной схеме измерения на рабочих частотах 1–5 МГц. За счёт оригинального исполнения первичного преобразователя и конструкции охранных электродов относительная погрешность результатов тарировочных испытаний разработанного устройства в диапазоне рН = 5,6–9,7 ед. составила  $\pm 0,1$  ед., что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к биогазовой технологии.

5. Результаты лабораторных исследований смеси биоотходов показали, что сходимость теоретических данных проводимости биомассы с экспериментальными составляет около 95 %. Производственные испытания в БГУ с объёмом реактора 1,25 м<sup>3</sup> показали, что предлагаемый способ измерения является работоспособным. Дистанционный непрерывный контроль позволяет убрать дестабилизирующее

воздействие на биопроцесс и улучшить качество регулирования за счёт своевременного добавления в реактор раствора нейтрализатора, что сокращает продолжительность цикла с 25 до 18 сут., тем самым снижая энергозатраты.

б. Годовой экономический эффект от применения электротехнического устройства контроля рН в БГУ с объемом реактора 21 м<sup>3</sup> составляет около 48 тыс. руб. При внедрении ЭУК рН затраты электроэнергии сокращаются в 1,38 раза, а годовые приведенные затраты – в 1,48 раза. Срок окупаемости составляет 1,2 года, чистый дисконтированный доход за расчетный срок около 100 тыс. руб.

**Рекомендации.** Разработанное электротехническое устройство контроля рН может быть использовано не только для биогазовой технологии, но и в случае предварительной настройки и калибровки – для аналогичных грубодисперсных растворов, имеющих влажность более 75 %, таких, как сточные воды, ил и др. Для потребителей разработанного устройства составлены справочные данные для всех температурных режимов сбраживания наиболее распространенных на территории РФ видов биоотходов. В качестве разбавителя для доведения влажности биоотходов до нормируемых показателей рекомендуется использование воды с рН близкой к нейтральному значению. Для достижения необходимой точности интерпретации показаний ЭУК рН, необходимо периодически измерять с помощью кондуктометров значение исходной минерализации местной воды, которая по составу растворимых веществ достаточна стабильна.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Создание маломощных автоматизированных биогазовых установок для личных подсобных и фермерских хозяйств, которые позволят сократить издержки мелким сельхозтоваропроизводителям за счёт создания установок для получения альтернативного топлива. Более глубокое исследование агрохимических свойств эффлюента позволит производить удобрения с необходимыми для каждой климатической зоны ведения сельского хозяйства показателями на местных биоотходах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агасян, П. К.* Кулонометрический метод анализа / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. – 168 с.
2. Агрэкологическое состояние и перспективы использования земель России, выбывших из активного сельскохозяйственного оборота / под ред. акад. Г.А. Романенко. – М. : Росинформагротех, 2008. – 64 с.
3. *Александров, Б. П.* Измерение влажности почвы по диэлектрической постоянной. Физика почвы СССР / Б. П. Александров. – М., 1936.
4. *Алексенко, Е.В.* Расчет и конструирование измерительных конденсаторов с равномерным полем / Е. В. Алексенко, Н.К. Шаруев, Т. А. Филимонова, Л. Е. Калета // Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника №1, 1990.
5. *Амерханов, Р. А.* Оптимизация сельскохозяйственных энергетических установок с использованием возобновляемых видов энергии / Р. А. Амерханов. – М. : Колос, 2000. – С. 159–238.
6. *Ананьев, И. П.* Автогенераторные измерительные преобразователи двухкомпонентной диэлькометрии сельскохозяйственных материалов : дис. ... д-ра техн. наук / Ананьев И. П. – СПб., 2009. – 295 с.
7. *Афонин, В. С.* Разработка прибора контроля влажности зерновой продукции на основе многоэлектродных емкостных преобразователей : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Афонин В. С. – Барнаул, 2007. – 24 с.
8. *Баадер, В.* Биогаз : теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бреннденфер ; пер. с нем. и предисл. М.И. Серебряного. – М. : Колос, 1982 – 148 с.
9. *Бабко, А. К.* и др. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1968. – 376 с., ил.
10. *Бабко, А. К.* Колориметрический анализ / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. – М. : ГНТИХЛ, 1951. – 409 с.
11. *Багоцкий, В. С.* Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М. : Химия, 1988. – 400 с.

12. *Балыгин, И. Е.* Измерение диэлектрической постоянной и удельной проводимости почв / И. Е. Балыгин, В. И. Воробьев // ЖТФ. – 1934. – Т. 4. – Вып. 10. – С. 1836–1843.
13. *Барфут, Дж.* Полярные диэлектрики и их применение / Дж. Барфут, Дж. Тейлор ; пер. с англ. ; под ред. Л. А. Шувалова. – М. : Мир, 1981. – 526 с.
14. *Беднов, Н.И.* О схеме замещения зерновой массы в мегагерцевом диапазоне частот / Н. И. Беднов // Сборник научных трудов СИМСХ. – Саратов, 1978. – С. 36-38.
15. *Бейтс, Р.* Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. – 2-е изд., испр. – Л. : Химия, 1972. – 400 с.
16. *Берлинер, М. А.* Измерения влажности / М. А. Берлинер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Энергия, 1973. – 400 с.
17. *Бессонов, Л. А.* Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле : учебник для вузов / Л. А. Бессонов. – 8-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1986. – 263 с.
18. Биогаз. Технология и оборудование : [монография] / А. М. Эфендиев; ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ». – Саратов : Саратовский источник, 2013. – 252 с.
19. Биотехнология // Т.Г. Волова. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук, 1999. – 252 с.
20. Биотехнология. Принципы и применение : пер. с англ. / под ред. И. Хиггинса, Д. Беста, Дж. Джонса. – М. : Мир, 1988. – 480 с.
21. *Бобров, П. П.* Исследование диэлектрических характеристик почв в области перехода влаги из свободной в связанную на сверхвысоких частотах / П. П. Бобров, Н.М. Масленников [и др.] // Доклады АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1116–1119.
22. *Бойко, Л. М.* Физико-химические методы контроля броидильных производств : справочник / Л. М. Бойко. – Киев : Техника, 1986. – 200 с.
23. *Браун, В.* Диэлектрики / В. Браун ; пер. с англ. А. Н. Губкина ; под ред. В. А. Чуенкова. – М., 1961. – 326 с.
24. *Брук, Б. С.* Полярографические методы / Б. С. Брук ; под общ. ред. акад. Н. Н. Шумиловского. – М. – Л. : Энергия, 1965. – 57 с.

25. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектроскопическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – 2-е изд., перераб. и доп. – 384 с.
26. Васильев, В. А. Справочник по органическим удобрениям / В. А. Васильев, Н. В. Филиппова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Росагропромиздат, 1988. – 255 с.
27. Васильев, В. П. Практикум по аналитической химии : учеб. пособие для вузов / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. – М. : Химия, 2000. – 328 с.
28. Васильев, В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа : учеб. пособие для студентов вузов / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1979. – 184 с.
29. Веденеев А.Г., Маслов А.Н. Строительство биогазовых установок. Краткое руководство. – Б.: «Евро», 2006. – 28 с.
30. Веденеев, А. Г. ОФ «Флюид». Биогазовые технологии в Кыргызской Республике / А. Г. Веденеев, Т. А. Веденева. – Б. : Типография «Евро», 2006. – 90 с.
31. Виестур, У. Э. Биотехнология : биологические агенты, технология, аппаратура / У. Э. Виестур, И. А. Шмите, А. В. Жилевич. – Рига : Зинатне, 1987. – 263 с.
32. Влагомер «Эвлас-2М» : паспорт. – Режим доступа : [static.bioliight.ru](http://static.bioliight.ru).
33. Возобновляемое растительное сырье (производство и использование) : в 2 кн. / под общ. ред. проф. Д. Шпаара. – СПб. – Пушкин, 2006. – Кн. 2. – 382 с.
34. Вохмин, В.С. Исследование конвективно-индукционного нагрева при анаэробном сбраживании отходов животноводческих ферм / В.С. Вохмин // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2011. Вып. 70. – С. 123–135.
35. Вохмин, В.С. Математическая модель теплопередачи метантенка сферической формы с индукционным нагревом / В.С. Вохмин, О.Л. Семенова // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2013. Вып. 2. – С. 70–73.
36. Вохмин, В.С. Применение технологии анаэробной переработки отходов АПК в России / В.С. Вохмин, М.В. Кошкин, С.В. Петров, А.С. Линкевич // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2011. Вып. 73. – С. 15–24.

37. *Вохмин, В.С.* Разработка технологической линии утилизации биомасс животного и растительного происхождения / В.С. Вохмин, А.С. Линкевич, В.В. Касаткин, Н.Ю. Литвинюк // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2011. Вып. 73. – С. 168–177.

38. *Говорков, В. А.* Электрические и магнитные поля / В. А. Говорков. – М. – Л. : Госэнергоиздат, 1960. – 463 с.

39. *Гоноровский, И. С.* Радиотехнические цепи и сигналы : учеб. пособие для вузов / И. С. Гоноровский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Радио и связь, 1986. – 512 с.

40. ГОСТ 22829–77. Шкурки меховые и овчина шубная выделанная. Метод определения рН водной вытяжки. – Режим доступа : [vsenorm.com](http://vsenorm.com).

41. ГОСТ 27979–88. Удобрения органические. Метод определения рН. – режим доступа : [www.gostbaza.ru](http://www.gostbaza.ru).

42. ГОСТ Р 51478–99 (ИСО 2917–74). Мясо и мясные продукты. Контрольный метод определения концентрации водородных ионов (рН). – Режим доступа : [www.gosthelp.ru](http://www.gosthelp.ru).

43. ГОСТ Р 52808–2007. Нетрадиционные технологии. Энергетика Биоотходов. Термины и определения. – Режим доступа : [www.infobio.ru](http://www.infobio.ru).

44. ГОСТ Р 53070–2008. Пиво. Метод определения рН. – Режим доступа : [vsegost.com](http://vsegost.com).

45. ГОСТ Р 53359–2009. Молоко и продукты переработки молока. Метод определения рН. – Режим доступа : [vsegost.com](http://vsegost.com).

46. *Гришин, И. И.* Исследование электрофизических свойств вымени коз и мониторинг полученных результатов измерения / И. И. Гришин, Е. С. Семина // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П. А. Костычева. – 2010. – № 4. – С. 61–63.

47. *Гришин, И. И.* Некоторые особенности при введении влаги в дисперсную систему почвенного происхождения / И. И. Гришин, Э. В. Клейменов // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П. А. Костычева. – 2012. – № 2. – С. 42–44.



48. *Грохольский, А. Л.* Емкостные первичные измерительные преобразователи диаметра неизолированного микропровода / А. Л. Грохольский, М. М. Горбов и др. // Измерения, контроль, автоматизация. 1978. № 2. – С. 16–23.

49. *Двинских, В. А.* Раздельное измерение составляющих комплексного сопротивления полупроводниковых приборов / В. А. Двинских, В. П. Парусов, А. С. Сергеев // Метрология. – 1978. – № 5. – С. 49–55.

50. *Двинских, В. А.* Раздельные измерения составляющих комплексного сопротивления полупроводниковых объектов с большими потерями / В. А. Двинских, В. П. Парусов, А. С. Сергеев // Измерительная техника. Метрология. – 1978. – № 5. – С. 5–9.

51. *Де Лоор, Г. П.* Диэлектрические свойства гетерогенных влагосодержащих смесей / Г. П. де Лоор // Приборы и системы управления. – 1974. – № 9. – С. 19–22.

52. *Дебай, П.* Полярные молекулы : пер. с нем. / П. Дебай. – М. – Л. : Гостехиздат, 1931. – 479 с.

53. *Евстафьев, Д. П.* Использование информационных технологий при эксплуатации БГУ / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Актуальные проблемы энергетики АПК : материалы Междунар. науч.-практ. конф. / Под ред. А. В. Павлова. – Саратов : Изд-во «КУБиК», 2010. – С. 378–381.

54. *Евстафьев, Д. П.* Исследование влияния рН биоотходов на удельный выход биогаза из БГУ / А. М. Эфендиев, Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Вестник Саратовского государственного госагроуниверситета им. Н. И. Вавилова. – 2013, – Вып. 1 – С.56–59.

55. *Евстафьев, Д. П.* Методы контроля и регулирования рН субстрата при подготовке и анаэробном сбраживании биоотходов / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Энергетический Вестник Санкт-Петербургского государственного аграрного университета : сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Энергетика предприятий АПК и сельских территорий: состояние, проблемы и пути решения» / СПбГАУ, 2010. – С. 184–187.

56. *Евстафьев, Д. П.* Обоснование параметров вторичного преобразователя электротехнического устройства контроля рН биоотходов / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Научное обозрение. – 2012, – Вып. 6. – С.231–234.

57. *Евстафьев, Д. П.* Обоснование параметров диэлькометрического контроля рН биоотходов / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Актуальные проблемы энергетики АПК : материалы 2 Междунар. науч.-практ. конф. / Под ред. А. В. Павлова. – Саратов : Изд-во «КУБиК», 2011. – С. 311–313.

58. *Евстафьев, Д. П.* Оптимизация подготовки и процесса анаэробного сбраживания биоотходов путем контроля рН субстрата / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Вавиловские чтения-2009 : материалы Междунар. науч.-практ. конф., – Саратов, 25-26 ноября 2009 г. – Часть 3. – Саратов : Изд-во «КУБиК», 2009. – С. 215–217.

59. *Евстафьев, Д. П.* Преимущества использования биоудобрений, полученных при анаэробном сбраживании отходов сельскохозяйственного производства / Д. П. Евстафьев, Н. К. Шаруев // Научное обеспечение АПК : Материалы науч.-практ. конф. 2 специал. выставки «САРАТОВ-АГРО.2011». / Под ред. И. Л. Воротникова. – ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2011. – С. 172–174.

60. *Евстафьев, Д. П.* Система автоматического измерения и управления при подготовке и сбраживании биоотходов / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Шестой Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: в 2 ч. – Саратов: Саратовский ГАУ, 2011. Ч. 1, – С. 134–135.

61. *Евстафьев, Д. П.* Совершенствование диэлькометрического контроля рН при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию / Д. П. Евстафьев, Н. К. Шаруев // Научное обеспечение АПК : Материалы науч.-практ. конф. 3 специал. выставки «САРАТОВ-АГРО.2012». / Под ред. И.Л. Воротникова. – ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2012. – С. 112–114.

62. *Евстафьев, Д. П.* Электрофизическая модель контроля рН при подготовке биоотходов к анаэробному сбраживанию / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев, П. П. Гамаюнов // Научное обозрение. – 2012, – Вып. 5 – С. 416–420.

63. *Евстафьев, Д. П.* Теоретическое обоснование параметров первичного преобразователя при диэлькометрическом контроле рН биоотходов / Д.П. Евстафьев // Научное обозрение. – 2012, – Вып. 5 – С. 411–415.

64. *Евстафьев, Д. П.* Удельная электропроводность и диэлектрическая проницаемость биомассы при анаэробном сбраживании / Д. П. Евстафьев, Н. К. Шаруев // Актуальные проблемы энергетики АПК : материалы II Междунар. науч.-практ. конф. / Под ред. А. В. Павлова. – Саратов : Изд-во «КУБиК», 2011. – С. 100–101.

65. *Ерошенко, Г. П.* Автогенераторный преобразователь параметров емкостного датчика с высокими потерями / Г. П. Ерошенко, В. П. Парусов, В.Н. Шаруев // Приборы и техника эксперимента. – 2001. – № 1. – С. 65–67.

66. *Ерошенко, Г. П.* Прибор экспресс-контроля жирности молока : информлисток Саратовского ЦНТИ № 128-99 – 1999 / Г. П. Ерошенко, В. П. Парусов, В.Н. Шаруев. – Саратов, 1999.

67. *Ерошенко, Г. П.* Электротехнические устройства контроля сельскохозяйственной продукции / Г. П. Ерошенко, Н. К. Шаруев. – Саратов: Саратовский источник, 2012. – 207 с.

68. *Живописцев, Е. Н.* Разработка и исследование системы автоматического регулирования концентрации водородных ионов в питательном растворе при выращивании растений на искусственных средах : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Живописцев Е. Н. – М., 1968. – 14 с.

69. *Заринский, В. А.* Высокочастотный химический анализ / В. А. Заринский, В. И. Ермаков. – М. : Наука, 1970.

70. *Захарченко, В. Н.* Коллоидная химия : учебник для медико-биолог. спец. вузов / В. Н. Захарченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1989. – 238 с.

71. *Игонькин, А. В.* Саратовская область / А. В. Игонькин // Молочная промышленность. – 2011. – № 3. – С. 23–25.

72. *Изаков, Ф. Я.* Комплексное определение состава и кислотности молока / Ф. Я. Изаков, О. О. Семенец // Приборы и технические средства автоматизации процессов сельскохозяйственного производства : научные труды ЧИМЭСХ. – Челябинск, 1985.

73. Измерение электрических и неэлектрических величин : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Евтихийев [и др.] ; под общ. ред. Н. Н. Евтихьева. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.

74. Итоги Всероссийской сельскохозяйственной переписи 2006 года: В 9 т. / Федеральная служба гос. статистики. М.: ИИЦ «Статистика России», 2008. ISBN 978-5-902339-66-3 / Режим доступа: <http://www.gks.ru/news/perepis2006/totals-osn.htm>.

75. *Капустин, В. П.* Удельное электрическое сопротивление жидкого свиного навоза / В.П. Капустин, В.С. Макаров // Механизация и электрификация сельского хозяйства, 1975. Вып. 8. – С. 42–43.

76. *Капустин, В. П.* Обоснование способов и средств переработки бесподстилочного навоза / Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 80 с.

77. *Капустин, В. П.* Совершенствование систем уборки и транспортировки бесподстилочного навоза/ Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – 80 с.

78. *Касаткин, В. В.* Метановое сбраживание с точки зрения ресурсосбережения // В.В. Касаткин, С.П. Игнатъев, А.Г. Ларионова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. Вып. 1. – С. 53–55.

79. Климат городов России: Режим доступа – [http://www.atlas-yakutia.ru/weather/soil\\_temp/climate\\_russia](http://www.atlas-yakutia.ru/weather/soil_temp/climate_russia).

80. *Кнеллер, В. Ю.* Автоматическое измерение составляющих комплексного сопротивления. – Л.: Энергия, 1967. – 368 с.

81. *Ковалев, Н. Г., Глазков И.К.* Проектирование систем утилизации навоза на комплексах. – М.: Агропромиздат, 1989. – 160 с.: ил.

82. *Ковалев, А. А.* Способы повышения выхода товарного биогаза при анаэробной конверсии органических отходов в биоэнергетических установках // А.А. Ковалев, Д.А. Ковалев, О.М. Осмонов // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина". – 2012. № 2 (53). – С. 64–67.

83. *Кольтгоф, И.М., Стенгер, В.А.* Объемный анализ: Т.2 Практическая часть: Методы нейтрализации, осаднения и комплексобразования. / Пер. с англ. под общ. ред. и с доп. Ю.Ю. Лурье. – М.-Л.: ГНТИХЛ, 1952. – 224 с.

84. Конструирование приборов. В 2-х кн. / Под ред. В. Крузе; Пер. с нем. В. Н. Пальянова; Под ред. О. Ф. Тищенко. – Кн. 1. – М.: Машиностроение, 1987. – 384 с., ил.

85. Конструирование приборов: В 2 кн. Кн. 2 / Под ред. В. Крузе; Пер. с нем. В. Н. Пальянова; Под ред. О. Ф. Тищенко. – М.: Машиностроение, 1987. – 376 с.: ил.

86. *Корицкий, Ю.В.* Основы физики диэлектриков. М.: Энергия, 1979. – 248 с.

87. Кормление сельскохозяйственных животных: учебное пособие для студентов высших учебных заведений по специальностям «Ветеринарная

медицина», «Зоотехния» / В.К. Пестис [и др.]; под ред. В.К. Пестиса. – Минск : ИВЦ Минфина, 2009. – 540 с.

88. *Коряков, В.М.,* Меньшиков, А.М., Секанов, Ю.П. Диэлектрические свойства высоковлажных волокнистых растительных материалов // Научно–техн. бюл. ВИМ. 1985. Вып. 62. – С. 33–36.

89. *Кошкин, М.В.* Перспективы использования биогаза / М.В. Кошкин, И.В. Решетникова, А.В. Савушкин // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2009. Вып. 6. – С. 33–34.

90. Краткий справочник физико–химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 159 с.

91. *Кузнецов, Н. И.* Научно-инновационная деятельность аграрного университета как основа развития ресурсосберегающих, биоинженерных и пищевых технологий аграрно-продовольственного комплекса / Н. И. Кузнецов, И. Л. Воротников, К. А. Петров. – Саратов : Саратовский источник, 2011. – 145 с.

92. *Кузнецов, В. В.* Определение рН / В. В. Кузнецов // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 4. – С. 44–51.

93. *Ландау, Л. Д.* Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 2-е изд. – М. : Наука, 1982. – 624 с.

94. *Левин, А. И.* Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. – М., 1963. – 433 с.

95. *Лещанский, Ю. И.* Электрические параметры песчаного и глинистого грунта в диапазоне сантиметровых волн / Ю. И. Лещанский, Г. Н. Лебедева, В. Д. Шумилин // Изв. вузов СССР. Радиофизика. – 1971. – Т. 14. – № 4. – С. 562–568.

96. *Логунцов, С. В.* Сетевые интерфейсы с одновременной передачей данных и энергии питания / С. В. Логунцов. – Режим доступа: <http://programan.narod.ru/>.

97. *Лопатин, Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа ; учеб. пособие. – М. : Высшая школа, 1975. – 295 с.

98. *Лоренц, Г. А.* Теория электромагнитного поля / Г. А. Лоренц. – М., 1933.

99. Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций: МУ 34-70-114-85 РД 34.37.302 СО 153-34.37.302. – М.: СПО Союзтехэнерго, 1986. – 38 с.: ил.

100. *Надь, Ш. Б.* Диэлектрометрия / Ш. Б. Надь ; пер. с венг. ; под ред. В. В. Малова. – М. : Энергия, 1976. – 200 с.

101. *Наумова, О. В.* Совершенствование электроимпульсной технологии при получении биогаза из органических отходов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Наумова О. В. – Саратов, 2005. – 28 с.

102. Научные проблемы мелиорации и электрификации сельского хозяйства в зоне Нижнего Поволжья. – Саратов, 1999.

103. *Оськин, С. В.* Экономическое обоснование организационно – технических мероприятий в курсовых и дипломных проектах / С. В. Оськин [и др.] – Краснодар: Изд-во КГАУ, 2008. – 112 с.

104. Официальный сайт Министерства сельского хозяйства Российской Федерации. – Режим доступа: <http://www.mcx.ru>.

105. *Парусов, В. П.* Исследование возможности независимого преобразования параметров комплексного сопротивления автоколебательными системами : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Парусов В. П. – Саратов, 1975.

106. *Парусов, В. П.* Измерение электрических величин: Учеб. пособие. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. – 24 с.: ил. ISBN 5–292–02354–х.

107. *Парусов, В. П.* Расширение диапазона преобразования активной проводимости емкостных датчиков в электрический сигнал с помощью автогенераторов с термисторным мостом / В. П. Парусов, Н. К. Шаруев, В. Н. Шаруев // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 3. – С.54-56.

108. Пат. на изобретение RUS 2490322 Российская Федерация, МПК С12М1/00; С12М1/02 Биогазовая установка с дозированным СВЧ-нагревом / Решетникова И.В., Касаткин В.В., Вохмин В.С., Кудряшова А.Г., Игнатъев С.П. // Патентообладатель: Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, № 2011149486/10; Дата регистр.: 05.12.2011.

109. Пат. на полезную модель 104286 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/00, F 23 D 7/00, C 05 F 3/00, C 02 F 3/00. Промышленная установка для переработки органических отходов на биогурус и биогаз с системой управления на базе блока информационных технологий / Шаруев Н. К., Эфендиев А. М., Шаруев В. Н., Евстафьев Д. П. ; патентообладатель ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ». – № 2010122937/21 ; заявл. 04.06.2010 ; опубл. 10.05.2011.

110. Пат. на полезную модель 94718 Российская Федерация, МПК G 01 R 17/00. Автогенераторный измерительный преобразователь параметров высокопотерного дисперсного комплексного сопротивления емкостного датчика / Шаруев Н. К., Шаруев В. Н. ; патентообладатель ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ». – № 2010106709/22 ; заявл. 24.02.2010 ; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15.

111. *Петров, С. В.* Применение электротехнологий при метановом сбраживании отходов // С.В. Петров, И.В. Решетникова, В.С. Вохмин // Инженерный вестник Дона. – 2012. Вып. 3 (21). – С. 55–58.

112. *Плэмбэк, Дж.* Электрохимические методы анализа : пер. с англ. / Дж. Плэмбэк. – М. : Мир, 1985. – 496 с.

113. *Поздняков, А. И.* Использование методов постоянных электрических полей в почвенных исследованиях / А.И. Поздняков, Ю.К. Хан // Почвоведение. – 1979. – № 7. – С. 25–28.

114. Прикладная физическая оптика : учеб. пособие / В. А. Москалев [и др.] ; под общ. ред. В. А. Москалева. – СПб. : Политехника, 1995. – 528 с.

115. *Прищеп, Л. Г.* Эффективная электрификация защищенного грунта / Л. Г. Прищеп. – М. : Колос, 1980. – 208 с.

116. Разработка адаптированной к условиям регионов России биогазово-биогуmusной технологии, выбор ее основных параметров и создание опытно-производственной установки для энергосберегающего энергообеспечения животноводческих ферм : отчет о НИР (закл.) / А. М. Эфендиев [и др.] – Саратов, 2011. – 147 с. – № ГР 01201280018.

117. Разработка энергосберегающей электротехнологии сбраживания навоза с использованием объемного СВЧ-нагрева : [монография] / И.В. Решетникова, [и др.]; – Ижевск : Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, 2010. – 108 с.

118. *Ревич, Ю. В.* Занимательная электроника / Ю. В. Ревич. – СПб. : БХВ-Петербург, 2005. – 672 с.

119. Решетникова, И.В. Биофизика интенсификации выделения энергии из биомассы // И.В. Решетникова, С.Д. Батанов, И.Г. Пospelова, А.В. Прокопьев, Н.А. Алексеева, И.В. Возмищев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. Вып. 2. – С. 116–123.

120. *Решетникова, И.В.* Разработка энергосберегающей электротехнологии сбраживания навоза с использованием объемного СВЧ-нагрева : дис. ... канд. техн. наук / Решетникова И. В. – Ижевск, 2009. – 130 с.

121. *Рогов, И. А.* Дисперсные системы мясных и молочных продуктов / И. А. Рогов, А. В. Горбатов, В. Я. Свинцов. – М. : Агропромиздат, 1990. – 320 с.

122. *Рогов, И. А.* Частотные характеристики электрофизических параметров мясопродуктов / И. А. Рогов, Н. М. Иванова // Известия вузов. Пищевая технология. – 1964. – № 5. – С. 67–69.

123. *Рогов, И. А.* Электрофизические методы обработки пищевых продуктов / И. А. Рогов. – М. : Агропромиздат, 1988. – 272 с

124. Руководство по эксплуатации рН-метр-милливольтметр рН-410 : – Режим доступа : [twirpx.com](http://twirpx.com).

125. Савушкин, А.В. Альтернативное топливо в сельском хозяйстве // А.В. Савушкин, В.С. Вохмин, И.В. Решетникова // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2009. Вып. 4. – С. 37–38.

126. *Сассон, А.* Биотехнология : свершения и надежды : пер. с англ. / А. Сассон ; под ред., с предисл. и дополн. В. Г. Дебабова. – М. : Мир, 1987. – 411 с.

127. *Секанов, Ю. П.* Влагометрия сельскохозяйственных материалов / Ю. П. Секанов. – М. : Агропромиздат, 1985. – 160 с.

128. *Секанов, Ю. П.* Научные и технические решения проблемы влагометрии зерна и кормов в процессе их производства : дис. ... д-ра техн. наук в форме научного доклада / Секанов Ю. П. – М., 2000. – 76 с.

129. *Секанов, Ю. П.* Разработка средств измерений влажности зерна / Ю. П. Секанов // Доклады РАСХН. – 1997. – № 4. – С. 43–46.

130. *Секанов, Ю. П.* Результаты исследований электрофизических свойств зерновой массы / Ю. П. Секанов // Труды ВИМ. – М., 1997. – Т. 129. – С. 137–145.

131. *Секанов, Ю. П.* Электрические характеристики зерна в диапазоне частот 1–70 МГц / Ю. П. Секанов, А. П. Кулешов // Всесоюзная научная конференция по вопросам обеспечения сельского хозяйства измерительными и регулируемыми приборами, устройствами и лабораторным оборудованием, развития метрологии в сельском хозяйстве : тезисы докладов. – М. : НПО «Агроприбор», 1975. – С. 158–160.



132. *Секанов, Ю.П.* Исследование и разработка модели диэлектрической проницаемости зерновой массы с учетом объемной плотности / *Ю. П. Секанов и др.* / Автоматизация и приборное оснащение стационарных процессов в растениеводстве (Труды ВИМ, Т. 122). – М. 1989. С. 61–72.

133. *Сканави, Г. И.* Физика диэлектриков (область сильных полей) / Г. И. Сканави. – М. – Л. : ГЭИ, 1958.

134. *Сканави, Г. И.* Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г. И. Сканави. – М. – Л. : ГЭИ, 1949.

135. *Соколовский, А. А.* Краткий справочник по минеральным удобрениям / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц. – М. : Химия, 1977. – 376 с.

136. *Спиридонов, А. А.* Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А. А. Спиридонов. – М. : Машиностроение, 1981. – 184 с.

137. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю. В. Корицкого. – 3-е изд., перераб. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 368 с.

138. *Тамм, И. Е.* Основы теории электричества : учеб. пособие для вузов / И. Е. Тамм. – 10-е изд., испр. – М. : Наука, 1989. – Т. 1. – 504 с.

139. *Тареев, Б. М.* Физика диэлектрических материалов : учеб. пособие для вузов / Б. М. Тареев. – М. : Энергоиздат, 1982. – 320 с.

140. *Тепел, А.* Химия и физика молока / А. Тепел. – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 619 с.

141. Технические средства диагностирования: Справочник / В.В. Клюев, П.П. Пархоменко; под общей редакцией В.В. Клюева. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.

142. *Троицкий, Н. Б.* Электрическая модель почвы / Н. Б. Троицкий, Л. Н. Степанов // Сб. трудов по агрономической физике. – М., 1977. – Вып. 42. – С. 85–89.

143. *Ушакова, Н. Ф.* Влияние СВЧ-нагрева на процесс брожения опары при производстве пшеничного хлеба / Н.Ф. Ушакова, В.В. Касаткин // Пищевая промышленность. – 2013. Вып. 9. – С. 40–41.

144. *Ушакова, Н. Ф.* Опыт применения СВЧ-энергии при производстве пищевых продуктов / Н. Ф. Ушакова, Т. С. Копысова, В. В. Касаткин, А.Г. Кудряшова // Пищевая промышленность. – 2013. Вып.10. – С. 30–32.

145. Федеральная служба по тарифам. – Режим доступа : <http://www.fstrf.ru/>.

146. *Френкель, Я. И.* Влияние электролитической поляризации дисперсной среды на ее диэлектрическую проницаемость / Я. И. Френкель // ЖЭТФ. – 1945. – Т. 15. – Вып. 8. – С. 417–426.

147. *Хиппель, А. Р.* Диэлектрики и волны / А. Р. Хиппель ; пер. с англ. под ред. проф. Н.Г. Дроздова. – М. : Иностранная литература, 1960. – 439 с.

148. *Хиппель, А. Р.* Диэлектрики и их применение / А. Р. Хиппель. – М. – Л. : Госэнергоиздат, 1959. – 336 с.

149. *Хорольский, В. Я.* Техничко-экономическое обоснование дипломных проектов / В. Я. Хорольский, М. А. Таранов, Д. В. Петров. – Ростов н/Д. : Терра, 2004. – 168 с.

150. *Худякова, Т. А.* Кондуктометрический метод анализа : учеб. пособие для вузов / Т. А. Худякова, А. П. Крешков. – М. : Высшая школа, 1975. – 105 с.

151. *Черняк, Г. Я.* Электромагнитные методы в гидрогеологии и инженерной геологии / Г. Я. Черняк. – М. : Недра, 1987. – 216 с.

152. *Шаруев, В. Н.* Обоснование параметров диэлькометрического прибора экспресс-контроля жирности молока с повышенной добротностью измерительной ячейки : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Шаруев В. Н. – Саратов, 1999. – 22 с.

153. *Шаруев, В. Н.* Обоснование параметров диэлькометрического прибора экспресс-контроля жирности молока с повышенной добротностью измерительной ячейки : дис. ... канд. техн. наук / Шаруев В. Н. – Саратов, 1999.

154. *Шаруев, В. Н.* Первичный преобразователь для контроля качества продуктов питания : информлисток Саратовского ЦНТИ № 129-99 –1999 / В. Н. Шаруев, 1999.

155. *Шаруев, Н. К.* Методы контроля и регулирования рН субстрата при подготовке и анаэробном сбраживании биоотходов / Н. К. Шаруев, Д. П. Евстафьев // Энергетический Вестник СПбГАУ. – СПб., 2010. – С. 184–187.

156. *Шаруев, Н. К.* Повышение качества электронагревательных установок за счет бесконтактного контроля характеристик проводов типа ПОСХВ : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Шаруев Н. К. – Саратов, 1994. – 24 с.

157. *Шаруев, Н. К.* Применение АИП при контроле параметров порошковых сельскохозяйственных продуктов / Н. К. Шаруев // Актуальные проблемы энергетики АПК : матер. II Международной научно-практической конференции / под ред. А.В. Павлова. – Саратов : КУБиК, 2011. – С. 309–311.

158. Шаруев, Н. К. Исследование качественных параметров молочных продуктов емкостным методом / Н. К. Шаруев, А. Е. Федосов, А. Н. Улыбин, В. Н. Шаруев. // Научные проблемы мелиорации и электрификации с/х в зоне Нижнего Поволжья, Саратов, СХИ, 1999.

159. Шаруев, Н. К. Обоснование электрической модели при контроле влажности зерна сельскохозяйственных культур / Н.К. Шаруев, В.Н. Шаруев // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова, Вып. 4, 2011, – С. 43–46.

160. Шаруев, Н. К. Совершенствование электроёмкостных методов контроля в технологических процессах агропромышленного комплекса / Н. К. Шаруев, В. Н. Шаруев // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова. – 2010. – № 8. – С. 55–58.

161. Шаруев, Н. К. Управление биопроцессами и адаптация БГУ к региону / Н. К. Шаруев, А. М. Эфендиев // Тезисы докл. Международной конференции ЮНЕСКО в МГТУ им. Баумана. Москва, 16–19 ноября 2004 г. – М., 2004.

162. Шегельман, И.Р. Биотопливо: Состояние и перспективы использования в теплоэнергетике Республики Карелия: Монография // И.Р. Шегельман, К.В. Полежаев, Л.В. Щеголева, П.О. Щукин, – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2006. – 88 с.

163. Эдер, Б. Биогазовые установки : практическое пособие. : пер. с нем. / Б. Эдер, Х. Шульц. – Режим доступа : <http://www.zorgbiogas.ru>.

164. Экономическое обоснование организационно-технических мероприятий в курсовых и дипломных проектах / С. В. Оськин [и др.]. – Краснодар : изд-во КГАУ, 2008. – 112 с.

165. Электрические измерения неэлектрических величин / под общ. ред. П. В. Новицкого. – Л. : Энергия, 1975.

166. Электротехнология / А. М. Басов [и др.]. – М. : Агропромиздат, 1985. – 256 с.

167. Электрофизические, оптические и акустические характеристики пищевых продуктов : справочник / под ред. И. А. Рогова. – М., 1981.

168. Эме, Ф. Диэлектрические измерения : пер. с нем. / Ф. Эмме ; под ред. И. И. Заславского. – М. : Химия, 1967. – 223 с.

169. Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа : пер. с англ. / Г. Юинг. – М. : Мир, 1989. – 608 с.

170. Ягодин, Б. А. Агрохимия / Б. А. Ягодин, Ю. П. Жуков, В. И. Кобзаренко ; под ред. Б. А. Ягодина. – М. : Колос, 2002. – 584 с.

171. Яковлева, Т. Г. Оптимальная система оплаты труда на сельскохозяйственных предприятиях. Как получить от каждого работника максимальную отдачу через эффективную оплату его труда / Т. Г. Яковлева. – М. : Альфа-Пресс, 2007. – 168 с.

172. Ястребов, А. Л. Инженерные коммуникации на вечномерзлых грунтах / А. Л. Ястребов. – Л. : Стройиздат, 1972. – 164 с.

173. ACID-BASE INDICATORS by KOLTHOFF, I. M. PH.D. Professor of Analytical Chemistry University of Minnesota. – N.Y.: THE LANCASTER PRESS, INC., 1937, – 441 p.

174. Cole, K. S. Dispersion and adsorption in dielectrics : alternating current characteristics / K. S. Cole, R.H. Cole // Journal of Chemical Physics. – 1941. – Vol. 9. – P. 341–351.

175. De Loor, G. P. Dielectric properties of heterogeneous mixtures containing water / G. P. de Loor // Journal of Microwave power. – 1968. – Vol. 3. – No. 2. – P. 67–73.

176. De Loor, G. P. The dielectric properties of wet soils / G. P. de Loor // BCRS (Netherland remote sensing board). Rep. No. 90–130. Tno Physics and electronics lsb. – The Hague. 1990.

177. Fröhlich, H. The theory of dielectrics / H. Fröhlich. – Oxford : Clarendon Press, 1949. – 182 p.

178. Hoekstra, P. Dielectric properties of soils at UHF and microwave frequencies / P. Hoekstra, A. Delaney // Journal of Geophysical Research. – 1974. – Vol. 79. – No. 11. – P. 1699–1708.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

ПРИЛОЖЕНИЕ 1  
РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 104286

**ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА БИОГУМУС И БИОГАЗ С  
СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ НА БАЗЕ БЛОКА  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное  
образовательное учреждение высшего профессионального  
образования "Саратовский государственный аграрный  
университет имени Н.И. Вавилова" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2010122937

Приоритет полезной модели 04 июня 2010 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных  
моделей Российской Федерации 10 мая 2011 г.

Срок действия патента истекает 04 июня 2020 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной  
собственности, патентам и товарным знакам*

*Б.П. Симонов*



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU<sup>(11)</sup>104286<sup>(13)</sup> U1

(51) МПК

*F23G5/00* (2006.01)*F23D7/00* (2006.01)*C05F3/00* (2006.01)*C02F3/00* (2006.01)

## (12) ПАТЕНТ НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

(22) Заявка: 2010122937/21, 04.06.2010

Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.06.2010

ритет(ы):

Дата подачи заявки: 04.06.2010

Опубликовано: [10.05.2011](#)

с для переписки:

410012, г.Саратов, Театральная пл., 1, ФГУ ВПО  
"Саратовский государственный аграрный университет  
имени Н.И. Вавилова", патентный отдел

) Автор(ы):

Шаруев Николай Константинович (RU),  
Эфендиев Айдын Мамед-оглы (RU),  
Шаруев Владимир Николаевич (RU),  
Евстафьев Денис Петрович (RU)

) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
"Саратовский государственный аграрный университет  
имени Н.И. Вавилова" (RU)

## (54) ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА БИОГУМУС И БИОГАЗ С СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ НА БАЗЕ БЛОКА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

(57) Реферат:

Полезная модель относится к сельскому хозяйству и предназначена для обеспечения оптимального управления универсальными промышленными установками производства биогаза и биогумуса, и локальной стабилизации экологической ситуации на местах скопления биоотходов (навоз КРС, птичий помет, зеленая масса, солома, шелуха подсолнечника, бытовые отходы и т.д.).

Технической задачей создания полезной модели является обеспечение минимальных затрат физического труда и времени оператором системы управления универсальной промышленной установкой, предназначенной для переработки любых органических отходов на биогумус и биогаз, в зависимости от ее мощности, конструктивного исполнения, теплового режима брожения, способу обогрева, перемешивания, способу предварительной подготовки, загрузки и выгрузки биомассы, качеству очистки биогаза; достижения легкой адаптации ее работы к природно-климатическим, вводно-почвенным и растительным условиям регионов; максимальной простоты, надежности, безопасности; получение требуемой производительности установки с оптимальными параметрами процесса сбрасывания биомассы в биореакторе и достижение высокой экономичности и экологичности самой установки и обслуживаемого объекта.

Поставленная техническая задача достигается тем, что промышленная установка для переработки органических отходов на биогумус и биогаз с системой управления на базе блока информационных технологий, включающая: биореактор, с вертикально размещенной в нем бродильной камерой; с системой обогрева биомассы, состоящей из водяной рубашки, расположенной между внешней обечайкой реактора и бродильной камерой и солнечного обогревателя в виде плоского солнечного коллектора с аккумулятором тепла и циркуляционным насосом, который смонтирован на установке и соединен с водяной рубашкой и бродильной камерой; механизма перемешивания биомассы, дополнительно снабженного гидравлической и пневматической системами; и системы механической загрузки и разгрузки биомассы, сдублированной гидравлической; трехступенчатой системой очистки выделяемого биогаза и его сборки отличающаяся тем, что установка снабжена емкостью предварительной подготовки биомассы, причем в эту емкость и в биореактор, дополнительно к датчикам температуры биомассы и давления биогаза, размещены электроемкостные датчики, которые включены в термисторный самобалансирующий дифференциальный трансформаторный мост, являющийся цепью обратной связи

автогенераторного измерительного преобразователя (АИП), и производят измерения активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления сбраживаемой биомассы в реальном масштабе времени на дисперсных рабочих частотах, которые поступают в блок информационных технологий, выполненный на базе ПЭВМ, состоящий из вычислительно-логического блока, формирующего управляющие сигналы для систем регулирования качественных параметров процесса

сбраживания ( $pH$ ,  $P$ ,  $W$ ), систем управления режимными параметрами ( $t^\circ$ ,  $P_r$ ,  $T_{ц.б.}$ ); систем подготовки, загрузки и выгрузки сырья; блоков памяти, индикации и пульта управления. Кроме того, для промышленных установок с объемами биореактора  $30+100 \text{ м}^3$  целесообразно устанавливать блок информационных технологий с автоматическим измерением основных

параметров ( $t^\circ$ ,  $P_r$ ,  $P$ ) и построением системы управления на базе серийных микропроцессорных устройств, например, типа Ремиконт Р-130, по замкнутому временному циклу (алгоритму); а промышленные установки с объемами биореактора  $3+30 \text{ м}^3$  необходимо изготавливать для работы в ручном режиме: с минимумом средств контроля и регулирования ( $t^\circ$ ,  $P_r$ ,  $W$ ,  $pH$ ); С установкой автономных серийных средств управления и регулирования.

В работе описаны исследования на базе приборов экспресс-контроля количества взвешенных в растворе твердых диэлектрических компонентов, дисперсного состава и проводимости сельскохозяйственных продуктов (Парусов В.П., Шаруев Н.К., Шаруев В.Н. Автогенераторные преобразователи с термисторным мостом в измерительной цепи. Приборы и

техника эксперимента. № 5, 2003. - С.79-82.), близких по свойствам к биомассе, с помощью которых появляется возможность одновременно контролировать указанные управляющие параметры в реальном масштабе времени, что делает возможным устранить необходимость проведения сложных и длительных лабораторных измерений.

В основу работы приборов положен принцип одновременного раздельного измерения активной (проводимости) и реактивной (емкостной) составляющих комплексного сопротивления контролируемого объекта на рабочих частотах от 0,1

до 10 МГц. Активной составляющей в биомассе является дисперсионная среда с проводимостью  $\sigma$ , состоящая из воды с растворенными солями, щелочами и кислотами, а реактивной составляющей является электрическая емкость  $C$  измерительного конденсатора, величина которого определяется взвешенными в дисперсионной среде твердыми

диэлектрическими компонентами биоотходов размерами не более  $1+3 \text{ мм}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  которых известна, причем размеры взвесей в процессе сбраживания непрерывно изменяются в сторону уменьшения. Прибор работает в диапазоне частот от единиц до десятков МГц, обеспечивая возможность проведения дисперсного анализа взвесей.

В качестве первичного преобразователя здесь применен электроемкостной датчик, конструктивно выполненный как

трехточечный конденсатор с равномерным полем в зоне измерения (патент РФ № 2006788 30 января 1994 г.), который включен в термисторный самобалансирующийся дифференциальный трансформаторный мост, являющийся цепью обратной связи автогенераторного измерительного преобразователя АИП.

Исследования проводились при сбраживании коровьего навоза. С периодом в 1 час описанным выше прибором измерялись активная и реактивная составляющие среды, а также брались пробы, и с помощью pH-метра и методом выпаривания измерялись pH и влажность  $W$  среды. При этом были выявлены корреляционные связи между измерениями прибором и лабораторными измерениями качественных параметров сбраживаемой среды. В частности на рабочей частоте прибора  $\sim 1 \text{ МГц}$  была выявлена однозначная связь измеренной прибором проводимости и измеренной лабораторными методами pH среды в зоне наибольшего выхода биогаза.

#### Формула полезной модели

Промышленная установка для переработки органических отходов на биогузмус и биогаз с системой управления на базе блока информационных технологий, включающая: биореактор с вертикально размещенной в нем бродильной камерой; с системой обогрева биомассы, состоящей из водяной рубашки, расположенной между внешней обечайкой реактора и бродильной камерой, и солнечного обогревателя в виде плоского солнечного коллектора с аккумулятором тепла и циркуляционным насосом, который смонтирован на установке и соединен с водяной рубашкой и бродильной камерой; механизма перемешивания биомассы, дополнительно снабженного гидравлической и пневматической системами; и системы механической загрузки и разгрузки биомассы, сдублированной гидравлической; трехступенчатой системой очистки выделяемого биогаза и его сборки, отличающаяся тем, что установка снабжена емкостью предварительной подготовки биомассы, причем в эту емкость и в биореактор дополнительно к датчикам температуры биомассы и давления биогаза размещены электроемкостные датчики, которые включены в термисторный самобалансирующийся дифференциальный трансформаторный мост, являющийся цепью обратной связи автогенераторного измерительного преобразователя (АИП), и производят измерения активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления сбраживаемой биомассы в реальном масштабе времени на дисперсных рабочих частотах, которые поступают в блок информационных технологий, выполненный на базе ПЭВМ, состоящий из вычислительно-логического блока,

формирующего управляющие сигналы для систем регулирования качественных параметров процесса сбраживания ( $pH$ ,  $P$ ,  $W$ ), систем управления режимными параметрами ( $t^\circ$ ,  $P_r$ ,  $T_{ц.б.}$ ); систем подготовки, загрузки и выгрузки сырья; блоков памяти, индикации (дисплея) и пульта управления (клавиатуры).



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СОГЛАСОВАНО  
 Директор  
 УНПК «Агроцентр»  
 Д. Ю. Бреднев  
 « 5 » октября 2011 г.



УТВЕРЖДАЮ  
 Проректор по НИР  
 СГАУ им. И.И. Вавилова  
 И. Л. Воротников  
 « 5 » октября 2011 г.

А К Т

### тарировочных испытаний

электротехнического устройства контроля рН биоотходов (ЭУК рН).

Комиссия в составе сотрудников кафедры «Энергообеспечение предприятий АПК»: к.т.н., доцент Шаруев Н. К., аспирант Евстафьев Д. П. и сотрудники УНПК «Агроцентр»: заведующая агрохимической лабораторией Синякова Л.Ю. и микробиолог Камаева Е.В. - настоящим актом подтверждает, что в «Агрохимической лаборатории» учебно-научно-производственного комплекса проведены испытания электротехнического устройства контроля рН.

Контрольная проверка рН навоза КРС, птичьего помёта и свиных отходов, разбавленных водой до заданной влажности (методом определения потери массы пробы органического удобрения при высушивании до постоянной массы по ГОСТ 26713-85) при одинаковой температуре, а также продукта переработки вышеперечисленных биоотходов жизнедеятельности сельскохозяйственных животных и птицы в биогазово-биогумусной установке (БГУ) по технологии анаэробного мезофильного сбраживания, при той же влажности, проводилась потенциометрическим методом по ГОСТ 27979-88.

Повторность опытов трехкратная. Результаты испытаний и оценки погрешности измерения по кривым регрессии представлены в таблице.

Таблица - Тарировочные испытания ЭУК рН



Метод измерения \ рН биосырья, ед.	№ п.п.	рН <sub>0</sub>	рН <sub>1</sub>	рН <sub>2</sub>	рН <sub>3</sub>	рН <sub>4</sub>	рН <sub>5</sub>
Потенциометрический метод рН, ед.	1	5,6	6	6,5	7,15	8,15	9,8
	2	5,65	6,05	6,65	7,1	8,25	9,65
	3	5,65	6,1	6,65	7,2	8,3	9,85
	ср.	5,63	6,05	6,6	7,15	8,23	9,77
Электротехническое устройство контроля (ЭУК рН) σ, мСм	1	0,62	8,603	14,983	24,553	42,89	66,023
	2	0,63	8,62	14,969	24,559	42,9	66,017
	3	0,634	8,611	14,977	24,542	42,89	66,03
	ср.	0,628	8,611	14,976	24,551	42,893	66,023
Погрешность измерения	Δ, %	+0,02	-0,05	+0,1	+0,05	-0,1	+0,07

**Заключение:** показания ЭУК рН биотходов в диапазоне от 5,6 до 9,7 единиц не превышают  $\pm 0,1\%$  расхождения между результатами двух параллельных измерений. Предельное значение суммарной погрешности результатов тарировочных испытаний разработанного электротехнического устройства контроля рН биотходов при доверительной вероятности  $P=0,95$  в данном диапазоне рН составило  $\pm 0,09\%$  (0,1 ед.), что соответствует требованиям ГОСТ 27979-88.

Сотрудники УНИК «Агроцентр»:  
Зав. «Агрохимической лабораторией»  
Микробиолог

 /Синякова Л.Ю./  
 /Камаева Е.В./

Сотрудники кафедры «ЭОП АПК»:  
Научный руководитель,  
к.т.н., доцент  
Аспирант

 /Шарусев Н.К./  
 /Евстафьев Д.П./

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ЗАО

«Агрофирма «Волга»

Г. Х. Кубайтов

2013 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НИР  
ФГБОУ ВПО

«Саратовский ГАУ»

И. Л. Воротников

2013 г.



## А К Т

**о проведении производственных испытаний  
и внедрении опытного образца  
электротехнического устройства контроля pH биоотходов (ЭУК pH).**

Мы, нижеподписавшиеся, представители ЗАО «Агрофирма «Волга»: главный энергетик Джусубалиев Т.Ж., инженер-механик Тарлев В.И. и представители ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ» в составе сотрудников кафедры «Энергообеспечение предприятий АПК»: к.т.н., доцент Шаруев Н. К. и аспирант Евстафьев Д.П. - составили настоящий акт в том, что электрическом цеху в июле-августе 2011-2012 годов были проведены производственные испытания опытного образца ЭУК pH биоотходов.

В результате испытаний установлено:

1. Экспериментальный образец ЭУК, спроектированный и изготовленный аспирантом Евстафьевым Денисом Петровичем под руководством научного руководителя к.т.н., доцента Шаруева Н.К., соответствует техническим требованиям, предъявляемым к контрольно-измерительному оборудованию агрохимических производств.
2. Погрешность измерения pH в пределах 3,56÷9,18 единиц не превысила 0,1 ед.
3. ЭУК pH помещается в емкость предварительной подготовки биомассы или непосредственно в биореактор.
4. Время проведения измерений – не более 1-3 сек.
5. Диапазон рабочих частот – от 1 до 5 МГц.
6. Представление результатов измерений – цифровое табло.
7. Частота индикации результатов измерения – 100 Гц.
8. Время подготовки устройства к работе – не более 1 мин.
9. Обслуживающий персонал обучен работе и правилам эксплуатации разработанного электротехнического устройства контроля pH биоотходов.
10. Устройство калибруется по стандарт-титрам.
11. ЭУК pH работает от сети 220 В, 50 Гц.
12. Габариты измерительного блока – 40\*100\*205 мм., габариты первичного преобразователя – 50\*50\*150 мм.
13. Максимальная эффективность применения электротехнического устройства контроля pH биоотходов достигается при его комплексном

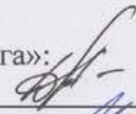
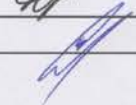
использовании как на этапе предварительной подготовки биомассы к анаэробному сбраживанию, так и во время анаэробного сбраживания в биогазово-биогазусной установке (БГУ).

14. Исполнение первичного преобразователя устройства из пищевой нержавеющей стали, стойкое в агрессивных средах, позволяет его закреплять на стенку, как емкости предварительной подготовки, так и реактора БГУ.

15. ЗАО «Агрофирма «Волга» принимает электротехническое устройство контроля pH биоотходов к испытанию в промышленных условиях биогазово-биогазусной технологии утилизации отходов сельскохозяйственного производства и сообщает ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ» результаты его работы.

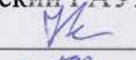

Представители ЗАО «Агрофирма «Волга»:

Главный энергетик  
Инженер-механик

 /Джусубалиев Т.Ж./  
 /Гарлев В.И./

Представители ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ»:

Доцент, к.т.н.  
Аспирант

 /Шаруев Н.К./  
 /Евстафьев Д.П./

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

УТВЕРЖДАЮ  
ДИРЕКТОР  
ЗАО «АГРОФИРМА «ВОЛГА»  
Г.Х. Кубайтов  
2013 г.



АКТ

производственных испытаний по внедрению способа интенсификации процесса анаэробного сбраживания биоотходов за счет применения электротехнических устройств контроля влажности и рН.

Мы, нижеподписавшиеся представители ЗАО "АГРОФИРМА "ВОЛГА" и сотрудники ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова» провели в ЗАО "АГРОФИРМА "ВОЛГА" производственные испытания электротехнических устройств контроля влажности W и рН биоотходов (ЭУК-ВБ и ЭУК рН, соответственно) при их подготовке и анаэробном сбраживании в биогазово-биогазусной установке (БГУ), на основе результатов проведенных исследований, и полученного Патента на полезную модель № 104286 РФ «Промышленная установка для переработки органических отходов на биогазус и биогаз с системой управления на базе блока информационных технологий».

Исследования проводились в рамках хозяйственных договоров с Министерством сельского хозяйства Саратовской области и Ассоциацией «Аграрное образование и наука», выполняемых научно-исследовательской лабораторией «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (далее НИЛ «НиВИЭ») в 2011÷2012 гг. по теме №35 «Разработка и внедрение биогазово-биогазусных установок для использования в качестве сырья отходов животноводческих ферм» 1 этап (заключительный).

Цель производственных испытаний:

1. Подтверждение теоретических и лабораторных исследований разработанных опытных образцов ЭУК-ВБ и ЭУК рН, как на стадии предварительной подготовки биомассы к сбраживанию, так и во время анаэробного сбраживания в режиме реального времени;

## 2. Обоснование экономической эффективности применения разработанных ЭУК-ВБ и ЭУК рН.

Исходное сырье забиралось из животноводческой фермы, в качестве сырья использовался только свежий навоз КРС и отходы свиноводства со сроком хранения не более 1÷3 дней.

Для подтверждения эффективности способа интенсификации процесса анаэробного сбраживания биоотходов за счет применения ЭУК-ВБ и ЭУК рН технологический процесс осуществлялся по следующей методике:

1. Измерялась рН исходного навоза КРС и отходов свиноводства с помощью закрепленного в ёмкости предварительной подготовки (ЕПП) первичного преобразователя (ПП) ЭУК рН. Значения снимались с цифрового табло вторичного преобразователя ЭУК рН.

2. Забирались пробы каждого вида сырья в отдельности для измерения исходной влажности  $W$  с помощью ЭУК-ВБ, по которым рассчитывался объем воды, необходимый для доведения влажности биомассы до нормативных параметров.

3. Смешанный с подогретой до 40°C водой навоз КРС и отходов свиноводства в ЕПП миксером доводился до однородного состояния: улавливаемые крупные остатки соломы и корма, инородные включения удалялись из биомассы, измерялись влажность  $W$  и рН среды. Окончательные значения контролируемых параметров для трех вариантов составили:

- влажность биомассы: для навоза КРС –  $W_1=W_2=W_3=90\%$ ; для отходов свиноводства -  $W_1=W_2=W_3=92\%$ ;

- рН биомассы: для навоза КРС -  $pH_1=7,1$ ;  $pH_2=8,25$  и  $pH_3=9,7$ ; для отходов свиноводства -  $pH_1=6,5$ ;  $pH_2=6,1$ ;  $pH_3=5,6$ .

- температура биомассы перед загрузкой не превышала 30°C.

4. Подготовленная жидкая биомасса насосом закачивалась в биореактор, водяная рубашка которого предварительно была подогрета до 37÷38°C. Изменение кислотности или щелочности среды брожения фиксировались закрепленным на внутренней стенке биореактора ПП ЭУК рН. По мере загрузки в реактор,

температура биомассы постепенно снижается до  $32\div 33^{\circ}\text{C}$ , и в течение  $4\div 6$  часов доводится до термофильного режима и с помощью термостатов с термозащитой, установленных в водяной рубашке и в реакторе, поддерживается в диапазоне  $35\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Через каждые 4 часа осуществлялось перемешивание биомассы в реакторе, со скоростью  $0,52$  м/сек по всему объему. Изменение рН в процессе брожения не превышало  $\pm(0,15\dots 0,30)$ . Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты производственных испытаний

№ цикла*	Дата проведения испытаний	рН**, ед.	УВБ $\text{м}^3/\text{м}^3 V_p$ , в сутки	$\text{CH}_4$ *** в биогазе, %
1	июнь 2011 г.	$6,5\div 6,7$	3,55	76
2	июль 2011 г.	$7,1\div 7,3$	3,62	77
3	июль 2012 г.	$6,8\div 7,1$	3,94	80
4	август 2012 г.	$6,8\div 7,0$	3,96	81

\* - один цикл производственных испытаний продолжался 18 суток. По завершению каждого цикла реактор разгружался и цикл повторялся вновь.

\*\* - при колебаниях рН навоза КРС и отходов свиноводства, в качестве нейтрализаторов среды использовался дозатор с щелочным раствором известкового молока, отфильтрованного через трехслойную марлю;

\*\*\* - вырабатываемый биогаз подвергался частичной очистке цеолитом.

Производственные испытания показали высокую эффективность разработанных устройств и совпадение экспериментальных данных по выходу биогаза с теоретическими и лабораторным исследованиями. ЭУК-ВБ, включающее оригинальное техническое решение ИП путем увеличения зазора между электродами в его рабочей зоне, и новой конструкции охранных электродов, выполненных из пищевой нержавеющей стали, показало высокую стабильность и эффективность работы. Применение автогенераторного измерительного преобразователя (АИП) на рабочей частоте  $3\div 5$  МГц повысило чувствительность измерений влажности биомассы. ЭУК рН, позволяющее производить измерения удельной проводимости биомассы путем измерения сопротивления термистора на постоянном токе  $J_r=1\text{мА}$  с помощью аналого-цифровых преобразователей, также показало высокую стабильность и эффективность работы. Вопрос селективного контроля  $\text{H}^+$  при подготовке и анаэробном сбраживании биоотходов решается за

счет применения воды из местных источников, параметры которых, по составу растворенных веществ, достаточно стабильны.

Расчет экономической эффективности был проведен по общепринятым методикам. Применение разработанных ЭУК-ВВ и ЭУК рН делает возможным управление технологическим процессом сбраживания при соответствующей калибровки АИП и дает ряд экономических эффектов: снижение себестоимости конечной продукции за счет сокращения времени измерений, снижение продолжительности процесса сбраживания, повышение агрохимических свойств биоудобрений, увеличение удельного выхода биогаза и содержания в нем метана. Экономический эффект от внедрения разработанных ЭУК-ВВ и ЭУК рН составил за 1 год работы БГУ ( $V_p=1,25 \text{ м}^3$ ) (10 циклов) составил около 400 тыс. руб.

По результатам испытаний комиссия пришла к следующим выводам: предлагаемый способ интенсификации процесса анаэробного сбраживания биоотходов за счет применения электротехнических устройств контроля влажности W и рН пригоден для применения в хозяйствах с целью стабилизации биопроцесса и сокращения продолжительности цикла сбраживания при переработке отходов животноводческих и свиноводческих комплексов, позволяет управлять технологическим процессом в БГУ и получать стабильный выход биогаза, идущего на технологические нужды хозяйства, и биоудобрения с улучшенными агрохимическими свойствами.

Представители ЗАО «АГРОФИРМА «ВОЛГА»:

Главный энергетик  
Инженер-механик  
Электрик

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
/Джусубалиев Т.Ж./  
/Тарлев В.И./  
/Прегер А.Г./

Сотрудники кафедры «Энергообеспечение предприятий АПК»  
ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ»:

Руководитель НИЛ «НиВИЭ»,  
д.т.н., профессор  
Научный руководитель: к.т.н., доцент  
Аспирант

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
/Эфендиев А.М./  
/Шаруев Н.К./  
/Евстафьев Д.П./



## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

УТВЕРЖДАЮ  
 Директор НИПК «Агроцентр»  
 Д.Ю. Бреднев  
 « 31 » октября 2011 г.

### ПРОТОКОЛ

**испытания органического несенарированного биоудобрения с питательными и почвообразующими компонентами, приготовленного из навоза КРС и отходов свиноводства путем их анаэробного сбраживания при диагностировании влажности W и pH среды как на этапе подготовки биомассы, так и в процессе анаэробного сбраживания электротехническими устройствами контроля.**

Производитель удобрения: ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова», кафедра «Энергообеспечение предприятий АПК».

Место производства: животноводческий комплекс ЗАО «Агрофирма «Волга» Марковского района Саратовской области.

Место испытания: Учебно-научно-производственный комплекс "Агроцентр", г. Саратов, 3-й Пролетарский пос., ул. Усиевича, защищенный грунт (теплица «ГДР»), 2 блок.

Испытания проводились с 3 августа по 18 октября 2011 года.

В сравнительных испытаниях участвовали:

Представители «Агрохимической лаборатории»:

1. Заведующая лабораторией - Сипякова Людмила Юрьевна;
2. Микробиолог - Камаева Елена Владимировна;

Цех «Цветоводство»:

1. Начальник цеха – Агibalова Любовь Александровна;
2. Технолог – Отъкало Олег Владимирович.

Кафедра «Энергообеспечение предприятий АПК»:

1. Руководитель НИЛ «НиВИЭ», д.т.н., профессор - Эфендиев Айдын Мамед-оглы;
2. Доцент, к.т.н. - Шаруев Николай Константинович;
3. Аспирант - Евстафьев Денис Петрович.

Виды растений, на которых испытывалось биоудобрение: роза «Red Velvet»

Площадь пролетов 2250 м<sup>2</sup>

Время подкормок:

1. 8 августа 2011 года;
2. 15 августа 2011 года;
3. 22 августа 2011 года;
4. 29 августа 2011 года;
5. 5 сентября 2011 года.

Испытания проводились по усеченной программе, т.е. обработка семян и подкормка рассады не производились. Испытания проводились путем корневой подкормки однолетних, пятилетних и десятилетних растений.

Было использовано 500 кг концентрированного биоудобрения на 9 пролетах по 250 м<sup>2</sup> каждый.

Подкормка осуществлялась разбавленным в пропорции 1:75 раствором 5 раз.

Результаты анализа тепличных грунтов: 3 августа 2011 года

№ Пролета	N, мг/л	P, мг/л	K, мг/л	Mg, мг/л	Ca, мг/л	Es, мг/л	pH, мг/л
1	84,8	25,5	199,2	42,4	200	1	6,67
2	84,8	23,5	166	28	200	0,8	6,48
3	84,8	15	154,4	28	160	0,8	6,76
4	60	10	207,5	22	120	0,7	6,85
6	95,2	21	190,9	26,8	180	0,9	6,66
7	100,8	32	207,5	38	160	0,8	7,05
8	56	12,5	207,5	12,4	160	0,7	7,24
9	56	10	154,4	18	120	0,8	7,05
10	84,8	15	182,6	34,8	120	0,9	7

Характеристики грунта до испытаний: почвосмесь: торф: земля: песок в пропорциях 1:2:1, соответственно.

Результаты анализа тепличных грунтов: 8 сентября 2011 года

№ Пролета	N, мг/л	P, мг/л	K, мг/л	Mg, мг/л	Ca, мг/л	Es, мг/л	pH, мг/л
1	189,6	32	298,8	48	240	1,4	6,17
2	160	44	257,3	48	200	1,2	5,81
3	120	25,5	190,9	37,2	160	1	5,85
4	169,6	25,5	232,4	49,2	200	1,2	5,65
6	133,6	44	207,5	37,2	140	1,1	4,85
7	146,4	46	190,9	49,2	200	1,2	5,49
8	169,6	21	265,6	48	180	1,2	5,91
9	153,6	10	199,2	34,8	200	1,1	6,5
10	169,6	17	207,5	45,2	200	1,2	6,7

Характеристики почвы после внесения подкормки - почвосмесь: торф: земля: песок + гумус + микро- и макроэлементы.

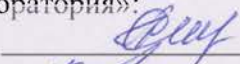
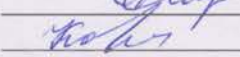
Результаты испытаний органического биоудобрения:

Используемое биоудобрение обеспечило почвосмесь материалом, необходимым для жизнедеятельности микроорганизмов и образованию слоя гумуса, улучшающего структуру почвосмеси, увеличило содержание углекислого газа в почве и приземном слое воздуха. Кроме того, вместе с биоудобрением в почвосмесь поступило значительное количество микро- и макроэлементов, необходимых для нормального роста и цветения растений, что привело к увеличению срезки цветов на 30% по сравнению с использованием минеральных удобрений.

**Заключение:** Применение электротехнических устройств контроля влажности W и диагностирования pH среды при подготовке и анаэробном сбраживании навоза КРС и отходов свиноводства улучшает агрохимические свойства производимых биоудобрений. Эффективность разработанных электротехнических устройств контроля влажности W и pH заключается в ускорении процесса подготовки биосырья к сбраживанию, а также создания и поддержания благоприятной среды для возникновения и размножения соответствующих каждому этапу анаэробного сбраживания бактерий, и, следовательно, в более полной переработке органической массы. Биоудобрение рекомендуется для подкормки на всех стадиях выращивания.

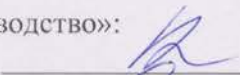
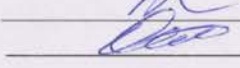
«Агрохимическая лаборатория»:

Заведующая лабораторией  
Микробиолог

 /Синякова Л.Ю./  
 /Камаева Е.В./

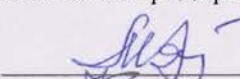
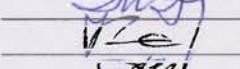
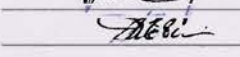
Цех «Цветоводство»:

Начальник цеха  
Технолог

 /Агибалова Л.А./  
 /Откало О.В./

Сотрудники кафедры «Энергообеспечение предприятий АПК»:

Руководитель НИЛ «НиВИЭ»,  
д.т.н., профессор  
к.т.н., доцент  
Аспирант

 /Эфендиев А.М./  
 /Шаруев Н.К./  
 /Евстафьев Д.П./

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица - Исходные данные для оценки технико-экономической эффективности

№ п/п	Наименование	Значение параметра	
		ЭУК рН	рН-метр
1	Потребляемая мощность, Вт	15	15
2	Пределы измерений в диапазоне рН = 5,6–9,7	0,1 ед.	при $t \leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,1 ед., при $35 \leq t \leq 37 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,2 ед., при $55 \leq t \leq 57 \text{ }^\circ\text{C}$ – срыв данных
3	Время установления рабочего режима, с	1–3	60
4	Время измерения, мин	0,00139	1
5	Частота измерений, раз/сут.	согласно методики п. 3.3	
6	Калибровочные мероприятия	При монтаже и ТО	Каждые 40 ч по 15 мин
7	Время взятия пробы, мин	-	15

## ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Таблица – Расчетные данные

№ п/п	Сравниваемый параметр	БГУ с ЭУК рН	БГУ с контролем по ГОСТ
	Объем реактора, м <sup>3</sup>		
1	Загрузочный	16,5	16,5
2	Общий	21	21
	Цикличность загрузки/выгрузки, сут.	18	25
Затраты электроэнергии при контроле рН, руб. (цены июль 2014 г)			
1	на нагрев водяной рубашки до выбранного температурного режима: а) время выхода на термофильный режим $t_{\text{вых}} - 1,615$ ч; б) время восстановления температурного режима после остывания с 57 до 55 °С $t_{\text{вос}} - 0,061$ ч.; в) время остывания теплоносителя в трубопроводе водяной рубашки $t_{\text{ост}} - 0,0287$ ч; г) время работы ТЭНов $t_{\text{рэн}}$ в сут. с учетом $t_{\text{ост}} - 17,963$ ч	6722,1	9336,27
2	- на перемешивание биомассы	612,36	850,5
3	- на применение устройств контроля рН	0,0021	0,232
4	- на работу циркуляционного насоса для равномерного распределения подогреваемой воды водяной рубашки реактора	840,26	1167,03
5	- на работу микроконтроллера Ремиконт Р-130	2313,36	2313,36
	Итого:	8185,12	11354,31

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Таблица – Смета на строительный материал для возведения БГУ (в ценах 2014 г)

№ п/п	Наименование	Кол- во	Ед. измер.	Цена за ед.	Всего
1	Кирпич керамический красный М 150	1500	шт.	12	18000
2	Цемент М 500	40	меш. по 50 кг.	230	9200
3	Песок речной	1,5	тн.	550	825
4	Арматура А-240 стерж. 16 мм.	60	м	33,8	2028
5	Лист стальной 3 мм	1.5	м <sup>2</sup>	2300	3450
6	Уголок стальной 5 мм	1.5	м	400	600
7	Погружной фекальный насос с режущим механизмом FEKACUT V1100DF	1	шт.	6800	6800
8	Насос циркуляционный Grundfos TP 32-320/2. Мощность 2200 Вт, максимальная производительность 20 м <sup>3</sup> /час, макс. напор 32 м	1	шт.	36736	36736
9	Металлополимерная труба MULTIPEX 32x2,5	150	м	211	31640
10	Редуктор	1	шт.	1400	1400
11	Электродвигатель АИР 100 L8 1,5 кВт 750 мин <sup>-1</sup>	1	шт.	2530	2530
12	ТЭН 100, 2 кВт	2	шт.	1200	2400
13	Труба металлическая				
14	Мешалка	1	шт.	3000	3000

15	Теплоизоляция с фольгой	18	м <sup>2</sup>	100	1800
16	Гибкое газовое соединение	3	м	40	120
17	Распределитель биогаза (тройник)	2	шт.	50	100
18	Гидроизоляция	20	м <sup>2</sup>	25	500
19	Клей монтажный	1	шт.	150	150
20	Пена монтажная	1	шт.	120	120
21	Микроконтроллер Ремиконт Р-130	1	шт.	28000	28000
22	Газгольдер подземный вертикальный Antonio Merloni V=1000 л, макс. раб. давление 17,65 бар	1	шт.	170000	170000
ИТОГО:					291309

## ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Таблица - Затраты на аппаратуру, материалы и реактивы для потенциометрического метода, в ценах 2014 г.

№ п/п	Наименование	Кол-во, ед. изм.	Цена, руб.
1	pH-метр или иономер с погрешностью измерения не более 0,05 единиц pH	1 шт	11980
2	Электрод стеклянный для измерения активности ионов водорода	1 шт	1900
3	Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792-72	1 шт	1950
4	Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104-88	1 шт	18500
5	Колба мерная вместимостью 100 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности, исполнение 1 или 2 по ГОСТ 1770-74	1 шт	71
6	Колба мерная вместимостью 1000 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности, исполнение 1 или 2 по ГОСТ 1770-74	1 шт	133
7	Стакан химический вместимостью 100 см <sup>3</sup> , исполнение 1 по ГОСТ 25336-82	1 шт	36
8	Стакан химический вместимостью 200 см <sup>3</sup> , исполнение 1 по ГОСТ 25336-82	1 шт	50
9	Цилиндры вместимостью 100 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности, исполнение 1 или 2 по ГОСТ 1770-74	4 шт	264
10	Бутыль для реактивов с притертой пробкой	4 шт	1180
11	Палочки стеклянные с оплавленным концом для перемешивания суспензии (длина 150-200 мм, диаметр 3-4 мм)	4 шт	440



12	Часовое стекло	1 шт	246
Итого:			36750
<b>Расходные материалы, рассчитанные 1 цикл работы БГУ (68 измерений)</b>			
13	Бумага фильтровальная по ГОСТ 120266-76	68 шт	68
14	Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, раствор концентрации $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$	50 мл	200
15	Калия гидроксид по ГОСТ 24363-80, раствор с массовой долей 10%	50 мл	200
16	Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с массовой долей 10 %	50 мл	200
17	Стандарт-титр для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда по ГОСТ 8135-74	1 уп.	288
18	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72	5 л	80
Итого:			1036

**ПРИЛОЖЕНИЕ 10**

Таблица – Затраты на покупку материала, изготовление и монтаж комплектующих ЭУК рН (цены 2014 г)

№ п/п	Комплектующие	Тип, марка	Кол- во	Цена 1 ед. руб./шт.	Стоимость, руб.
1	Транзисторы	КП903 КП305ж КТ315Б	8	100	800
2	Термистор	ТШ-2	1	350	350
3	Микросхемы	К176ИЕ4, К176ЛА7, К176ТМ1	9	100	900
4	Микросхема	К176ИЕ12	1	250	250
5	Индикатор	WH1602В ИЖЦ 14-4/7	1	380	380
6	Микросхема	КРЕН5Б, 8В	3	450	1350
7	Трансформатор	ТА	1	320	320
8	Трансформатор	МИТ-3В	3	150	450
9	Диоды	КД521Г 1N4001	9	300	2700
10	Конденсаторы	К50-35 К73-44 К73-17 К10-17	30	50	1500
11	Резисторы	С1-4 С2-23	34	30	1020
12	Коаксиальный кабель	50-BRF-0623	2 м	100	200

13	Разъемы	-	1		100
14	Корпус	-	1	550	550
15	Лист нержавеющей стали	500x300x10 мм	1	2100	2100
<b>Затраты на изготовление:</b>					
16	первичного преобразователя	-			5000
17	печатных плат	-			5000
Итого:					22970

## ПРИЛОЖЕНИЕ 11

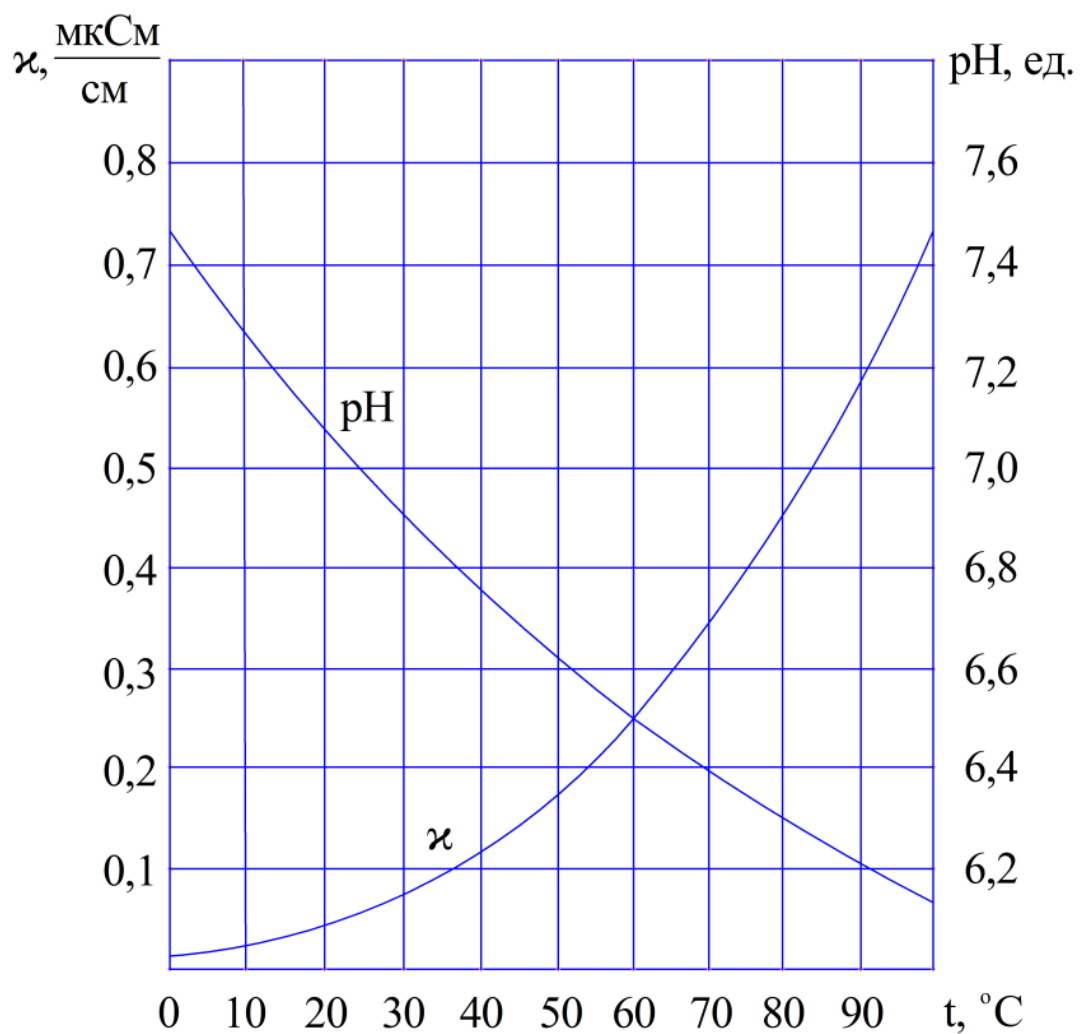


Рисунок – Влияние температуры  $t$  на электрическую проводимость  $\kappa$  и pH теоретически чистой воды, согласно МУ 34–70–114–85

Таблица – Приведение результатов измерений  $\sigma$  электротехническим устройством контроля по формуле:  $pH = \frac{\sigma - A}{B}$

Параметры разбавителя - воды					рН биоотходов до смешивания			Параметры биомассы после смешивания с водой			
$t$ , °C	$\kappa$ , мкСм/см	$\alpha$	$\zeta_0$	$\psi$ , град	$pH_0$ , ед.	$T-T_0$	данные с ЭУК рН $\sigma$ , мкСм	коэфф-т А	коэфф-т В	рН, ед.	
психрофильный режим сбраживания биоотходов											
20	0,0433417	0,2758	-0,065	15,6937	7,065	2	0,016129	-218,662	31,3224	6,981521	
21	0,0451475	0,3043	-0,087	15,7771	7,087	1	0,016129	-109,481	15,6901	6,978753	
22	0,0471269	0,3011	-0,052	15,8782	7,052	2	0,016129	-221,281	31,7044	6,980026	
мезофильный режим сбраживания биоотходов											
35	0,0937097	0,5481	-0,025	19,0428	6,825	2	0,015689	-257,622	38,0606	6,769149	
35	0,0981529	0,5665	-0,011	19,3506	6,811	1	0,015689	-130,845	19,3396	6,766444	
37	0,1024521	0,5833	-0,002	19,646	6,802	2	0,015689	-265,903	39,29	6,7681	
термофильный режим сбраживания биоотходов											
55	0,2062322	0,8345	-0,061	26,0889	6,561	2	0,024542	-336,884	52,1168	6,464488	
56	0,2158349	0,8467	-0,046	26,617	6,546	1	0,024542	-171,649	26,571	6,460934	
57	0,2260505	0,8585	-0,031	27,1702	6,531	2	0,024542	-351,068	54,3094	6,464675	