

¹Соловійов В. В., д. х. н., професор, ¹Давиденко Л. П., к. х. н., доцент,
¹Ілляш І. О., к. т. н., доцент, ¹Іванченко А. В., ²Клименко В. В., д. т. н.,
професор, ¹Зоценко М. Л., д. т. н., професор, ¹Винников Ю. Л., д. т. н.,
професор, ¹Калюжний А. П., к. т. н., доцент

¹Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія
Кондратюка», м. Полтава, Україна

²Центральноукраїнський національний технічний університет,
м. Кропивницький, Україна

ВПЛИВ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИНИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У БІОГАЗОВИХ РЕАКТОРАХ В АСПЕКТІ РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ЇХ ПРОЕКТУВАННЯ

Одним із видів нетрадиційних джерел енергії передбачає використання біомаси. Джерелами походження біомаси є як промислові відходи так і відходи сільськогосподарського виробництва. Такі відходи є цінною сировиною та можуть використовуватись як пальне. В біореакторах завдяки анаеробному бродінню біомаси отримується біогаз.

Основні режими бродіння відбуваються при таких температурах: кріофільний – при 20 °С; мезофільний – 37,5 °С, термофільний – 50 °С. Градієнтні коливання температури не повинні перевищувати 1-3 °С для забезпечення сприйнятливих умов для ферментації бактерій. Це забезпечується перемішуванням і рівномірним прогріванням речовини в біореакторі.

Анаеробне бродіння в біореакторі процес складний і нестійкий, на його проходження впливають як зовнішні, так і внутрішні чинники. Відомі основні фактори, що впливають на процес бродіння: зовнішня температура, внутрішня температура біомаси, лужність середовища рН, наявність речовин інгібіторів, вплив хімічного складу та типу вихідного матеріалу, тиск в системі, інтенсивність перемішування тощо.

Абсорбція біогазу проводиться при низькій температурі що обумовлено зменшенням розчинності газів у рідинах із підвищенням температури. Бікарбонати, що утворюються при поглинанні CO₂ розчинами карбонатів менш розчинні у воді, ніж карбонати.

Відповідно, підвищення температури має забезпечувати збільшення розчинності у воді солей – карбонатів і бікарбонатів. Завдяки тому, що розчинність солей калію вища ніж розчинність солей натрію для очищення застосовують саме розчин карбонату калію при підвищеній температурі. Негативний вплив температури на розчинність газу компенсується зростанням концентрації солі в розчині зі збільшенням температури. В

результаті підвищення температури забезпечує зростання швидкості гідратації і швидкості усього процесу абсорбції CO₂.

Зазначимо, що розчинність CO₂ залежить від парціального тиску діоксиду вуглецю над розчином. Оптимальним є парціальний тиск, що 1,4 рази перевищує атмосферний. У результаті абсорбція і регенерація при дотриманні зазначених фізико-хімічних характеристик може бути проведена при однаковій температурі.

При недостатній температурі для прискорення процесу абсорбції можуть бути застосовані активуючі домішки, наприклад з'єднання тривалентного миш'яку.

Реакція може відбуватися за такою схемою:



Процес утворення метану відбувається в три основних стадії: на першій стадії ферментні бактерії гідролізують органічну речовину з утворенням кінцевих продуктів у вигляді оцтової кислоти та інших ненасичених жирних кислот, CO₂ і водню.

На другій стадії ацетогенні бактерії виробляють водень і оцтову кислоту з кінцевих продуктів першої стадії. На третій стадії відбувається розклад метаногенними бактеріями оцтової кислоти, CO₂ і водню в метан.

Очищення отриманого біогазу від діоксиду вуглецю відбувається шляхом поглинання діоксиду вуглецю розчинами карбонатів натрію й калію з утворенням бікарбонатів. У водному розчині процес поглинання відбувається через стадію дисоціації карбонат-іонів таким чином [1]:



Так як дисоціація молекул Me₂CO₃ залежить від катіонного складу біомаси актуальним є вивчення впливу катіонного оточення на механізм взаємодії Me_n^{(mn-2)+} із CO₃²⁻. У якості тестових катіонів були вибрані із однозарядних Li⁺, а із двозарядних Be²⁺, як катіони найбільшої ефективної дії.

Квантово-хімічне дослідження реакційної здатності ЕАЧ проводилось шляхом порівняння, отриманих за допомогою програми GAMESS методом *ab initio* [2, 3] мінімізованих енергетичних характеристик, величин атомних зарядів і порядків зв'язків в ізольованому іоні та в присутності катіонів Li⁺ та Be²⁺. Величини енергій активації ΔE визначались як різниця повних енергій взаємодії Me_n^{(mn-2)+} із CO₃²⁻ та суми Me_n^{(mn-2)+} та CO₃²⁻.

Результати проведених квантово-хімічних розрахунків наведені на рис. 1.

Проведені розрахунки вказують на максимум взаємодії при $n=3$ для катіонів Li^+ і $n=2$ для катіонів Be^{2+} , що дозволяє підібрати оптимальну концентрацію катіонного складу сировини для отримання біогазу.

Остаточний результат можна отримати тільки при урахуванні кислотно-основних властивостей середовища та проведення відповідних розрахунків щодо можливості підбору оптимальної концентрації катіонного складу сировини для отримання біогазу.

Урахування залежності протікання фізико-хімічних процесів у реакторах від кислотно-основних властивостей сировини дало змогу розробити схемно-конструктивне рішення біогазового ферментатора (біореактора) [4] із застосуванням ґрунтоцементної технології бурозмішувальним методом. Обґрунтовано можливість надійного ізолювання простору біореактора від навколишнього масиву ґрунтоцементним екраном до відкопування котловану. За наявності близького за глибиною водотривкого шару ґрунту екран занурюють у нього, а за його відсутності дно котловану ізолюють пошаровим укладанням литого ґрунтоцементу чи січними ґрунтоцементними елементами.

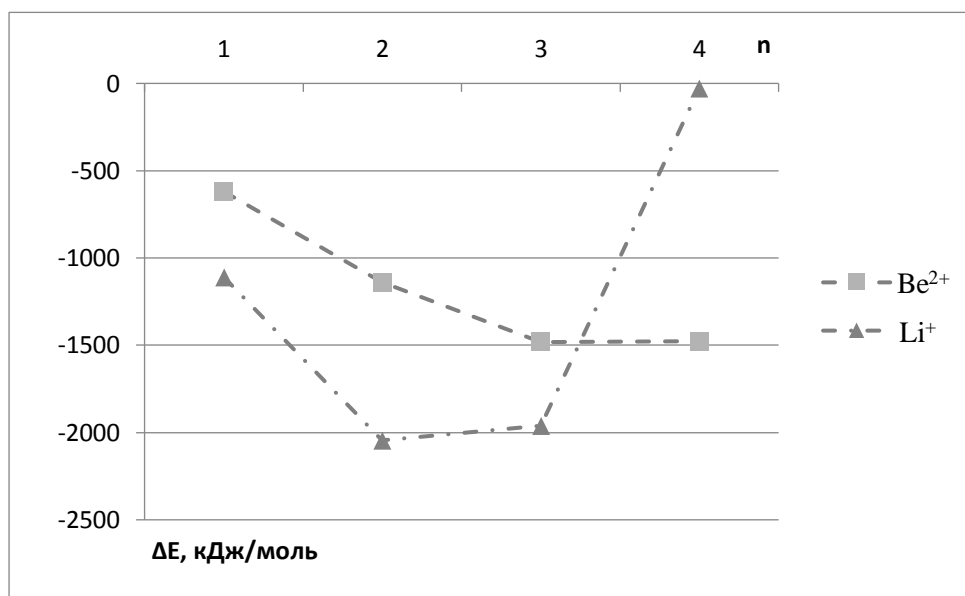


Рис. 1. Залежність енергії зв'язку ΔE в катіонізованих аніонах $[\text{Me}_n\text{CO}_3]^{(m-2)+}$ від кількості n катіонів, що оточують CO_3^{2-}

Наведено результати експериментальних досліджень корозійної стійкості та міцності ґрунтоцементного водонепроникного екрану для умов використання лужних та кислотних модельних розчинів із концентрацією речовин, що можуть бути наявними в технологічному обладнанні біогазової установки [5 – 7].

Установлено, що коефіцієнт хімічної стійкості ґрунтоцементних зразків поступово знижується при збільшенні періоду їх витримки в

модельних розчинах, але він залишається в межах, що характеризують ґрунтоцемент як хімічно високостійкий.

Таким чином, можна стверджувати що на підставі результатів проведених досліджень відкривається практична можливість розроблення методів проектування та зведення основних елементів біогазової установки утилізації відходів агропромислового та лісогосподарського комплексів із застосуванням ґрунтоцементної технології.

Використані інформаційні джерела:

1. Шаповал В. И., Соловьев В. В., Малышев В. В. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // Успехи химии. Т.№70.№2. М., 2001. С.182–199.
2. Granovsky A. A. URL [http classic. Chem..msu.su/gran/games/sndex.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/sndex.html)
3. Shmidt M. W., Balridge K. K., Boatz J.A. et.al. GAMESS // J. Comput. Chem. Vol.14. №7, 1993. P.1347–1352.
4. Substantiation of schematic and structural solutions of the main elements of biogas plant for the disposal of fallen leaves / V. Klymenko, V. Kravchenko, M. Zotsenko, Yu. Vynnykov, V. Martynenko // Academic Journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. – Poltava: Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University. 2019. Is. 2(53)'. P. 115- 121.
5. Голуб Г. А., Кухарець С. М., Марус О. А., Павленко М. Ю., Сєра К. М. & Чуба В. В. (2016). Біоенергетичні системи в аграрному виробництві. К. : НУБіП України.
6. Ратушняк Г. С., Лялюк О. Г., Коцєєв І. А. (2017). Біогазові установки з відновлюваними джерелами енергії термостабілізації процесу ферментації біомаси. Вінниця : ВНТУ.
7. Zotsenko N., Vynnykov Yu., Zotsenko V. Soil-cement piles by drilling-mixing method. Vestnik Perm. nac. issled. politehn. un-ta. Stroitel'stvo i arhitektura, 2015, no. 4, P. 122–133. doi: <http://dx.doi.org/10.15593/2224-9826/2015.4.10>.