

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Національний центр «Мала академія наук України»

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

«Академічна й університетська наука: результати та перспективи»

Збірник наукових праць
за матеріалами

XVII Міжнародної
науково-практичної конференції

12 – 13 грудня 2024 року

Полтава 2024

УДК 621.98.04

**КВАНТОВО-ХІМІЧНА ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СИРОВИНИ НА
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У БІОГАЗОВИХ РЕАКТОРАХ**

Соловйов В.В., Кузнецова Т.Ю.

Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка
kuznetsova13tat@gmail.com

Дрючко О.Г, Голік Ю.С., Ілляш О.Е., Усенко Д.В.

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Біореактори є одним із видів нетрадиційних джерел енергії, які передбачають використання біомаси. Джерелами походження біомаси є як промислові відходи, так і відходи сільськогосподарського виробництва. В біореакторах завдяки анаеробному бродінню біомаси отримується біогаз, який можуть використовуватись як пальне.

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 та 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 з 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. В 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 і калію з утворенням бікарбонатів. У водному розчині процес поглинання відбувається через стадію дисоціації карбонат-іонів таким чином:



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

зав'язків в ізольованому іоні та в присутності катіонів Li^+ та Be^{2+} . Величини енергій активації ΔE визначались як різниця повних енергій взаємодії $\text{Me}_n^{(mn-2)+}$ із CO_3^{2-} та суми $\text{Me}_n^{(mn-2)+}$ та CO_3^{2-} . Результати проведених квантовохімічних розрахунків наведені на рисунку 1.

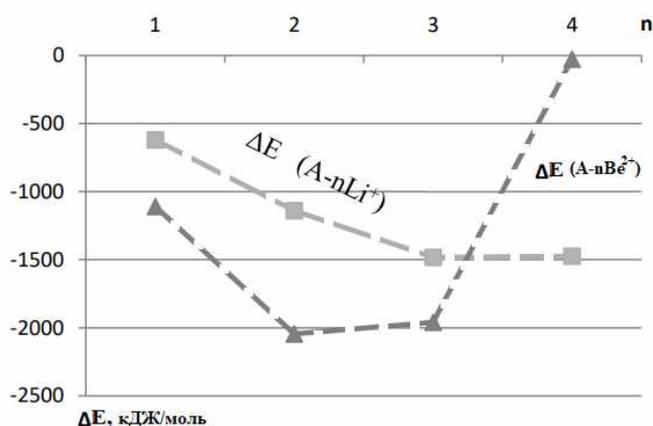


Рисунок 1 – Залежність енергії зв'язку в катіонізованих аніонах від кількості катіонів, що оточують CO_3^{2-}

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 сольватаційних властивостей середовища та проведення відповідних розрахунків.

На підставі проведеної квантовохімічної оцінки по впливу катіонного складу сировини на фізико-хімічні процеси у біогазових реакторах можна зробити висновок щодо можливості підбору оптимальної концентрації катіонного складу сировини для отримання біогазу.

Література:

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В. *Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // Успехи химии. Т.№70.№2. – Москва, 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.