

МАРЧЕВСЬКИЙ В. М., к.т.н., проф.; ВОРОНІН Л. Г., к.т.н., доц.; СМІРНОВА В. А., магістрант  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## КІНЕТИКА БІОГАЗОВОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ПАПЕРОВОГО ПАКОВАННЯ

Розроблено математичну модель біогазового перероблення відходів паперового пакування, одержано її аналітичний розв'язок. Наведено теоретичні та експериментальні залежності кількості виділеного біогазу від тривалості перероблення за різних температур субстрату, за сталих концентраціях сухих речовин й ферменту та результати перевірки їх адекватності.

**Ключові слова:** біогаз, паперове пакування, утилізація.

© Марчевський В. М., Воронін Л. Г., Смірнова В. А., 2014.

**Постановка проблеми.** В Україні щорічно утворюються тисячі тонн відходів паперового пакування, розкладання яких займає від 1 до 400 років. З огляду на це, постає проблема їхньої утилізації, зокрема перероблення в біогаз, що може скласти конкуренцію традиційним видам палива завдяки мінімальній вартості сировини.

**Аналіз попередніх досліджень.** Процес метанового бродіння і вплив на нього різних чинників аналізували автори праць [1-3]. Але в літературі, по-перше, розглядаються субстрати переважно з відходів рослинництва чи тваринництва. По-друге, не виявлено залежностей, що дозволяли б вести розрахунки конкретних процесів. Таким чином, невирішеною частиною наукової проблеми є визначення технологічних параметрів та їхнього впливу на кінетику метанового бродіння для субстратів із відходів паперового пакування.

**Метою** цієї статті є визначення аналіз кінетики біогазового процесу в біореакторах, що працюють без перемішування.

**Виклад основного матеріалу.** Бактеріальне метаболічне руйнування органічних субстратів з отриманням біогазу є складним багатостадійним процесом, який умовно можна поділити на чотири стадії. Перша стадія – гідроліз, друга – ацидогенез чи біологічне окиснення, третя – ацетогенез чи кислотне бродіння, четверта – метаногенез. Одержаний завдяки цьому процесу біогаз – це газова суміш, що складається приблизно з 55 % метану, 40 % вуглекислого газу, 1 % сірководню і незначних домішок азоту, кисню, водню й чадного газу. Закономірності анаеробного метанового бродіння органічних речовин залежать від багатьох чинників, найголовнішими з яких є температура, характеристики водного середовища – субстрату, його водневий показник, а також вміст сухих речовин і ферменту.

Найбільший вплив на процес має температура субстрату. За нею виокремлюють три режими (20, 30 і 50 °С), кожен з яких має свою швидкість розщеплення субстрату та швидкість виходу біогазу. Тому одержання залежності основних параметрів відносно температури може якісно характеризувати процес та дати можливість за сталої концентрації обирати температурний режим з максимальним виходом біогазу.

Кінетику цього процесу можна описати рівнянням  $\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c + \frac{\rho \partial V}{V_c \partial t}$  із початковими умовами  $\tau_0 = \tau_{ct}$ ;

$c = c_{ct}$ ;  $z_0 = 0$  і межовими умовами четвертого роду  $D_1 \frac{\partial c_1}{\partial z_1} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial z_2}$ , де  $D_1$  і  $D_2$  – коефіцієнти дифузії біогазу

у воді та газі відповідно;  $c_1$ ,  $c_2$  – концентрації біогазу у воді та газі відповідно;  $\tau_{ct}$  – час до стабілізації процесу;  $c_{ct}$  – концентрація стабілізації;  $V_c$  – об'єм субстрату.

У біореакторі бактерії продукують біогаз, який поглинається субстратом. Тому розв'язання рівняння кінетики концентраційного поля відносно температури дозволить за сталої концентрації обирати температурний режим із максимальним виходом біогазу.

Початкові концентрації біогазу в рідкій і газовій фазах є сталими. При цьому початкову концентрацію біогазу в рідкій фазі беремо рівною середній концентрації метану та вуглекислого газу в природному середовищі  $c_1 = c_0 = 0,012$  кг/м<sup>3</sup>. На межі поділу фаз концентрація біогазу на початку його виходу буде визначатися сумарною граничною розчинністю його компонентів у субстраті:

$$c_2 = 1,5493e^{-0,026t} + 0,983 \cdot 10^{-9} t^4 - 0,274 \cdot 10^{-6} t^3 + 0,2986 \cdot 10^{-4} t^2 - 0,00161t + 0,0554 .$$

Питома об'ємна потужність джерела біогазу, кг/(м<sup>3</sup> · год):

$$\frac{\rho \partial V}{V_c \partial t} = m_V = \frac{331,77 \cdot (0,0077t - 0,0378)}{t + 273} .$$

Залежності коефіцієнтів дифузії, м<sup>2</sup>/год, від температури субстрату  $t$ , °С за атмосферного тиску [3]:

$$\text{для CO}_2 - \text{H}_2\text{O: } D = 5,256 \cdot 10^{-2} \left( \frac{t + 273}{273} \right)^{1,84} ;$$

$$\text{для } \text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}: D = 6,516 \cdot 10^{-6} \left( 1 + \left( \frac{\left( 0,2\sqrt{0,000002t^3 + 0,0005t^2 - 0,0453t + 1,7285} \right)}{9,993} \right) (t-25) \right).$$

Оскільки процес не є квазістаціонарним, умови дифузійної стехіометрії не виконуються. Тому швидкість процесу визначатиметься дифузійною компонентом з найменшим коефіцієнтом дифузії [4].

Щоб розрахувати поле концентрацій на межі поділу фаз, запишемо математичну модель у вигляді  $U_t = DU_{xx} + m_v$ ; коли  $\tau = 0$ ,  $U = U_0$ ; коли  $x = 0$ ;  $U = U_1$ ; коли  $x = l$ ;  $U = U_2$ , де  $\tau$  – розрахунковий час;  $l$  – висота шару субстрату в реакторі;  $x$  – висота шару субстрату, на якому розраховується концентрація;  $U_0$ ,  $U_1$ ,  $U_2$  – концентрації в початковий момент часу, на початку виходу біогазу та на межі поділу фаз.

Шукатимемо розв'язок у вигляді  $U = V(x, \tau) + W(x)$ . Розглянемо кожну складову окремо.

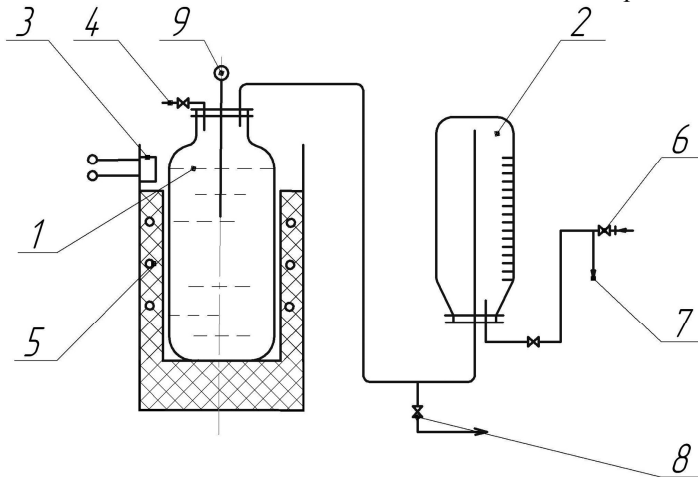
Розв'язком першої крайової задачі є  $V(x, \tau)$ . При цьому  $V(x, 0) = U_0 - W(x)$ ;  $V\tau' = DV_{xx}$ ;  $V(0, \tau) = 0$ ;  $V(l, \tau) = 0$ . Використовуючи метод Фур'є, одержимо:

$$V(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{2(U_0 - U_1)}{n\pi} (\cos n\pi - 1) - \frac{2l^2 m_v}{n^3 \pi^3 D} \left( \left( \frac{n^2 \pi^2}{2} - 1 \right) \cos n\pi + 1 \right) + \left( \frac{U_2 - U_1}{l} + \frac{m_v l}{2D} \right) \frac{2l}{n\pi} \cos n\pi \right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{l^2}\right) \sin \frac{n\pi x}{l}.$$

Розв'язком наступної крайової задачі є  $W(x)$ . При цьому  $W''_{xx} = -m_v/D$ ,  $W(0) = U_1$ ;  $W(l) = U_2$ . Після інтегрування:

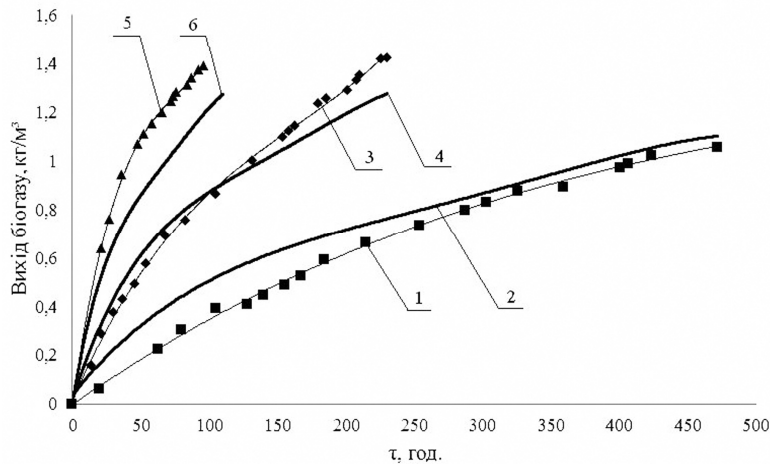
$$W(x) = -\frac{m_v x^2}{2D} + \left( \frac{U_2 - U_1}{l} + \frac{m_v l}{D} \right) x + U_1.$$

Щоб підтвердити адекватність одержаних залежностей, розроблено лабораторну установку, що складається зі з'єднаних між собою теплоізолюваного біореактора періодичної дії та газгольдера (рис. 1).



1 – реактор; 2 – газгольдер; 3 – регулятор температури;  
4 – штуцер для скиду повітря; 5 – нагрівники; 6 – штуцер для заповнення газгольдера водою; 7 – штуцер для відведення води;  
8 – штуцер для відбору газу; 9 – термометр

**Рис. 1 - Схема експериментальної установки**



експеримент: 1 – 20 °C; 3 – 30 °C; 5 – 50 °C;  
розрахунок: 2 – 20 °C; 4 – 30 °C; 6 – 50 °C

## Рис. 2 – Кінетика виходу біогазу за різної температури

На ній через фіксовані проміжки часу вимірювали вихід біогазу, що збирався в газгольдері й температуру субстрату за заданих концентрацій сухих речовин й ферменту. Як сировину використовували подрібнені відходи ламінованого паперового пакування.

Повільніше за все вихід біогазу відбувається за температури 20 °С (рис. 2). Найбільша швидкість спостерігається за температури 50 °С. При цьому питомий вихід біогазу за різних температур залишається сталим, змінюється лише швидкість.

Перевірка відповідності одержаних аналітичних залежностей експериментальним даним за критерієм Фішера засвідчила, що математична модель адекватно описує кінетику біогазового процесу.

**Висновки.** Розроблено математичну модель біогазового перероблення відходів паперового пакування, одержано її аналітичний розв'язок. Визначено кінетичні закономірності біогазового процесу. Експериментальним шляхом підтверджено адекватність запропонованої моделі й можливість промислового здійснення запропонованого процесу.

Подальші дослідження будуть спрямовані на створення методики розрахунку промислового біореактора та розроблення його конструкції.

### Список використаної літератури

1. *Баадер В.* Биогаз: Теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Брендерфер ; пер. с нем. – М. : Колос, 1982. – 148 с.
2. *Эдер Б.* Биогазовые установки. Практическое пособие / Б. Эдер, Х. Шульц. – Zorg Biogas, 2008.
3. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин – М. : Госхимиздат, 1961.
4. *Франк Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 502 с.

Надійшла до редакції 17.02.2014.

**Marchevsky V. M., Voronin L. G., Smirnova V. A.**

## **BIOGAS KINETICS OF RECYCLING PAPER PACKAGING**

*One of the main objectives of developed countries is rational and economical use of energy. Despite the low development level of renewable energy today and disadvantages of energy strategy, Ukraine has good preconditions for further development of renewable energy and in particular bioenergy. Hundreds of tons of waste paper packaging are annually produced in Ukraine. Time of decomposition of paper packaging is from 1 to 400 years in the case of exclusion of film and foil lamination. Biogas released as a result methane fermentation of any organic matter. Therefore, studies to solve this problem by recycling paper packaging by means of fermentation and fermentation anaerobic fermentation in biofuels is important.*

*Biogas – is a product of metabolism as a result of Vital Functions many groups of organisms of bacterias, that is a mixture of gaseous substances obtained by anaerobic, namely without air, and methane fermentation of organic matter. This mixture consists of approximately 65 % methane, 30 % carbon dioxide, hydrogen sulfide and 1 % minor impurities of nitrogen, oxygen, hydrogen and carbon monoxide. Regularities of methane fermentation process is extremely complex and depends on many factors, the most important of which are temperature, pH and concentration of dry matter.*

*Highlight the four most important stages, namely: hydrolysis, acidogenesis or biological oxidation or acetogenesis or acid fermentation and the last stage, methanogenesis, at this stage 90 % methane is synthesized, 70 % of which comes from acetic acid.*

*Among the technological parameters on the speed decoupling most valuable impact is the temperature of the substrate, for her, there are three modes, each of which has the speed of substrate cleavage and the speed of biogas. Temperature is the main parameter in terms of research and process optimization for the temperature regimes.*

*The aim of this article is analytical research of the kinetics of the concentration field of the liquid and gas phases in bioreactors operating without stirring.*

*Developed a mathematical model of the biogas process of recycling waste of paper packaging, the analytical solution of a mathematical model for a given initial and boundary conditions, which provides new biogas dependence of selected depending on the time and temperature at a given solids concentration and amount of enzyme.*

*In order to conduct a pilot study to confirm the adequacy of dependency, the analytical solution of the mathematical model developed laboratory setup consisting of insulated bioreactors periodic operation and the gas container, which are interconnected.*

*From Dependence found that most slow release biogas process takes place at a temperature of 20 °C, the maximum rate is observed at 50 °C. However, the specific biogas yield at different temperatures remains the same, changing only the rate of release of biogas.*

*Analysis of the theoretical and experimental dependences shows that temperature influences the rate of biogas yields during biochemical processing of laminated paper packaging. A mathematical model with sufficient accuracy describes the kinetics of the process at different temperatures of the substrate.*

*Adequate theoretical dependences experimental data was checked and confirmed by the Fisher criterion.*

**Keywords:** *biogas, utilization, biomass.*

### **References**

1. *Baader V. Byoghaz: Teoryja i praktika. [Biogas: Theory and practice]. – Moscow : Kolos Publ., 1982. – 148 p.*
2. *Eder B. Bioghazovye ustanovki. Prakticheskoe posobie [Biogas installation. Practical guide]. – Zorg Biogas Publ., 2008.*
3. *Kasatkin A. G. Osnovnye procesy i aparaty khimichnoji tekhnologhiji [Basic processes and devices of chemical technology]. – Moskva : Goskhimizdat Publ., 1961.*  
*Frank-Kamenetskyy D. A. Dyffuzija i teploperedacha v khimicheskoj kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. – Moscow : Nauka Publ., 1987. – 502 p.*