

УДК 628.336.6

Л.А. Хрокало, Т.І. Обушенко, Є.С. Перерва, О.А. Козловець

**ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ БІОГАЗУ ВОЛЮМОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ**

In this paper, we develop the method of volumetric analysis to estimate biogas content due to using the gas analyzer (Gas Analyser Chemical Laboratorial-1). We propose the list of absorbing chemical solutions and sequence of their application, notably solution of 50–60 % sulfuric acid – for ammonia absorption; saturated solution of  $I_2$  in 0,1 M water solution of KI – for hydrogen sulphide absorption; and solution of 35 % potassium hydroxide – for carbon dioxide absorption. Catalytic oxidations of methane and hydrogen should be conducted together at the temperature of +900...+950 °C in electric furnace equipped by thermal couple and automatic temperature controller. We measure biogas content obtained in the laboratorial bioreactor by co-fermentation of pig manure and apple residue to test the device and to appraise the gas analyse method. We also present the protocol of biogas pattern measurement. The biogas content obtained from the laboratorial bioreactor has such residual moisture and  $NH_3$  – 6,6 %;  $H_2S$  – 4,2 %;  $CO_2$  – 21,4 %;  $H_2$  – 1,08 %;  $CH_4$  – 65,22 %;  $N_2$  – 1,49 %. The simple device construction and reduced analytical equipment costs compared with other physical-chemical and physical methods of gas analysis are the advantages of gas analysis volumetric method.

**Вступ**

Біогаз являє собою горючу суміш газів, яку отримують безкисневою ферментацією органічних речовин. В сучасній альтернативній енергетиці велике значення відводять біогазовим технологіям, оскільки сировиною для отримання енергоносія є відходи тваринницьких комплексів, причому вирішуються питання їх безпечної для довкілля утилізації. Набувають все більшого поширення технології сумісного зброджування рослинної біомаси та гною, різноманітних органічних відходів. Однак залишається ряд невирішених технологічних проблем, пов'язаних з утилізацією відходів птахофабрик, ферментацією рослинної біомаси, процесами безперервного зброджування із щоденним завантаженням метантенка. Удосконалення біогазових технологій сьогодні проводять за такими напрямками: скорочення тривалості зброджування, залучення широкого спектра органічних відходів як сировини, збільшення валового виходу біогазу та вмісту в ньому метану.

Біогаз, отриманий внаслідок ферментації відходів тваринництва, містить такі компоненти [1, 2]:  $CH_4$  – 53–75 %,  $CO_2$  – 20–44 %,  $H_2S$  – 1–5 %,  $H_2$  – 0,5–2 %, в кількості менше 1 % сумарно  $NH_3$ ,  $N_2$  і  $O_2$ . Відповідно до нормативів, вміст сірководню, водню, азоту, аміаку в товарному біогазі разом не має перевищувати 8 % [2]. Крім того, газ, що відходить з біореактора, насичений водяною парою. В промислових умовах волога конденсується в системі труб, через які пропускають біогаз після його очищення від сірководню. Аналіз компонент-

ного складу біогазу є обов'язковою умовою для складання техніко-економічного обґрунтування рекомендацій для виробництва та проведення лабораторних досліджень метанового зброджування.

**Постановка задачі**

Метою роботи було відпрацювання та метрологічне забезпечення методики визначення кількісного вмісту компонентів біогазу волюмометричним методом за використання лабораторного газоаналізатора ГХЛ-1. Цей метод відносять до хімічних методів газового аналізу. Він заснований на послідовних вимірюваннях зменшення об'єму газової проби після вловлювання компонентів суміші розчинами реагентів у поглинальних посудинах та після спалювання або каталітичного окиснення [3].

**Обґрунтування розроблення методики**

Відповідно до умов експлуатації газоаналізатора ГХЛ-1 розрахований на визначення компонентного складу коксового газу, а саме  $CO$ ,  $O_2$ , суми всіх кислих газів ( $CO_2$ ,  $H_2S$  тощо),  $H_2$ , ненасичених вуглеводнів, насичених вуглеводнів,  $N_2$  та інших інертних газів [4]. Стандартна методика передбачає використання наступних реагентів у такій послідовності:

- розчин лугу (30–35 % КОН) для поглинання кислих газів;
- насичений розчин бром у водному 20 %-му розчині броміду калію для поглинання ненасичених вуглеводнів;

- лужний розчин пірогалолу для поглинання кисню;
- суспензія закису міді (розчин аміакатного комплексу з іонами одновалентної міді) для поглинання СО.

Після поглинання вказаних компонентів коксового газу визначають вміст водню та насичених вуглеводнів методом їх роздільного спалювання за різних температур. Водень спалюють за температури 260–270 °С, а насичені вуглеводні – за 850–950 °С.

Визначення кількісного вмісту компонентів біогазу передбачає видозміну типової процедури експлуатації газоаналізатора, використання інших поглинальних розчинів і в іншій послідовності. Запропонована методика була відпрацьована на газі, отриманому в лабораторних умовах при зброджуванні органічних відходів.

Крім хімічних методів, склад біогазу також визначають за використання газової хроматографії. Остання дає найбільш точні результати, але за використання хроматографів нового покоління (наприклад, Agilent 3000A, модель G280). Більш старі хроматографи радянського виробництва (наприклад, ЛХМ-8МД) не дають можливості фіксувати вміст вологи та сірководню. Натомість, у таких апаратах сірководень окиснюється до елементарної сірки, яка осідає на цеолітах і катарометрі, що з часом може призвести до виведення приладу з функціонального стану [3–5]. Перевагами запропонованого методу є відносна простота конструкцій газоаналізаторів і, відповідно, значно дешевше обладнання порівняно з газовою хроматографією.

## Матеріал і методи

### *Отримання лабораторних зразків біогазу.*

На газоаналізаторі ГХЛ-1 був визначений склад біогазу, одержаного при зброджуванні відходів яблучного жому. При зброджуванні рослинної біомаси важливо дотримуватись такої умови: кількість перебродженого залишку (інокуляту) за вмістом сухої органічної речовини (СОР) має щонайменше вдвічі перевищувати кількість завантаженого рослинного матеріалу [6]. Якщо кількість рослинних відходів, багатих на вуглеводи, буде перевищено, то відбудеться “закисання” субстрату. Це означає, що після проходження гідролізу сполук у субстраті будуть накопичуватись переважно пропіонова та масляна кислоти замість оцтової, за таких умов знизиться рН, що є несприятливим для бактерій.

За значень рН < 5 відбувається інгібування метаболізму метанпродукуючих бактерій і є очевидною нестача ацетатів та оцтової кислоти – основних субстратів метаногенезу [2]. Тому перед завантаженням лабораторного метантенку було експериментально визначено вміст СОР в яблучному жомі та перебродженому залишку, одержаному з гноївки свиней. Яблучний жом містив 79,2 % вологи і 90,5 % СОР, інокулят – 93,6 % вологи і 84,3 % СОР.

Субстрат був завантажений до шести реакторів по 3 л, робочий об'єм яких становить 80 % у такому масовому співвідношенні субстрату: 95 % інокуляту і 5 % жому (три реактори) та 85 % інокуляту і 15 % жому (три реактори). На першу добу роботи реактора почалося виділення газу, а через чотири дні газ горів автогенно. З того часу, коли щодоби вихід біогазу становив близько 2 л і горів автогенно, були проведені випробовування газоаналізатора.

**Підготовка ГХЛ-1 до роботи.** Схему газоаналізатора з основними деталями, зібраного для аналізу складу біогазу, наведено на рисунку.

Вимірювальна бюретка слугує для вимірювання змін об'єму газу і складається з двох градуйованих вертикальних трубок, які спаяні зверху в один загальний капіляр з нульовою позначкою на місці спаю. Права трубка (4) має циліндричну форму і об'єм 21 см<sup>3</sup> та градуйована по всій довжині з ціною поділки 0,05 см<sup>3</sup>. Ліва трубка (3) має загальний об'єм 80 см<sup>3</sup> та розділена циліндричними звуженнями на чотири рівні частини по 20 см<sup>3</sup> кожна. Нижні кінці обох трубок бюретки з'єднані за допомогою гумових трубок зі скляним перехідником на три виходи. Третій вихід з'єднаний з гумовою трубкою зі склянкою-манометром. Для попередження різких температурних перепадів та впливів бюретка поміщена в скляний циліндр-мантію, закритий гумовими трубками, який заповнюють водою.

Склянка-манометр слугує для створення розрідження або надлишкового тиску в бюретці при заборі або витісненні газу. Склянка заповнена забарвленою запиральною рідиною. Як запиральну рідину в бюретці та зрівнювальній склянці використовували 22 %-й розчин NaCl. Розрідження або створення тиску газу в системі ГХЛ відбувається за рахунок зміни положення рівня рідини під час піднімання та опускання зрівнювальної склянки дослідником вручну.

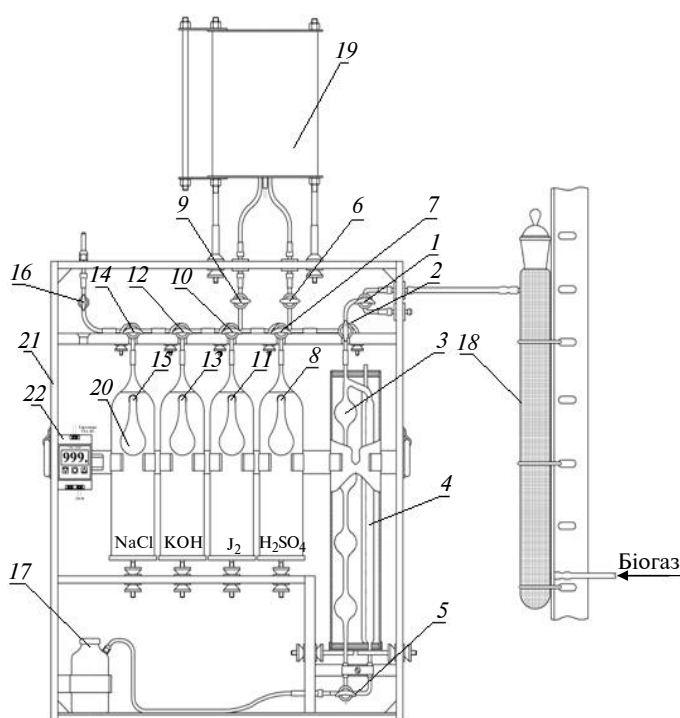


Схема конструкції ГХЛ-1 для аналізу складу біогазу: 1 – триходовий серповидний кран для забору проби та сполучення з атмосферою; 2 – триходовий Т-подібний кран для набору газу в бюретку; 3 – ліва трубка бюретки, об'ємом 80 мл; 4 – права трубка бюретки, об'ємом 21 мл; 5 – триходовий серповидний кран, що з'єднує трубки бюретки та склянку-компенсатор; 6, 9 – двоходові крани до електропечі; 7, 10, 12, 14 – триходові серповидні крани до поглинальних посудин; 8 – поглинальна посудина із концентрованою (50–60 %) сірчаною кислотою; 11 – поглинальна посудина з насиченим розчином  $I_2$  в KI; 13 – поглинальна посудина з 35 %-м розчином лугу; 15 – поглинальна посудина з насиченим (22 %) розчином NaCl; 16 – двоходовий кран з виходом на атмосферу; 17 – склянка-компенсатор з трубкою; 18 – скляна колонка, заповнена силікагелем; 19 – електропіч; 20 – гумова кулька; 21 – дерев'яний ящик-футляр, 22 – автоматичний регулятор температури хромель-алюмелевої термомпари

Поглиналині посудини сполучені послідовно з бюреткою через систему трубок і кранів. Внутрішня частина поглинальних посудин у верхній частині зведена на конус і закінчується капіляром, а для збільшення активної поверхні реакції всі чотири посудини заповнені насадками у вигляді тонкостінних скляних трубок. Зовнішня частина поглинальних посудин являє собою приймальну камеру, до якої витісняється поглинальний розчин при заповненні посудини газом. Приймальні камери у верхній частині поглинальних посудин закривають гумовими кульками (див. рисунок, 20) для попередження окиснення розчинів. На зовнішню поверхню поглинальних посудин водостійким

маркером наносять мітки верхнього та нижнього рівнів поглинальних розчинів при прокачуванні газу.

Усі скляні прилади перед складанням газоаналізатора відповідно до схеми (див. рисунок) були ретельно промиті хромовою сумішшю та висушені. Після закінчення збирання приладу пробки кранів і внутрішню поверхню муфт протирали фільтрувальним папером, змоченим етиловим спиртом. На чисту і суху поверхню пробок наносили тонкий шар вакуумного мастила та повільно обертали пробку в муфті, поки шліф не ставав прозорим. Перед початком аналізу газових проб кожен з кранів та кожне сполучення послідовно були перевірені на герметичність.

Перед подачею газу на аналіз проводили його осушення, пропускаючи через колонку, заповнену силікагелем (див. рисунок, 18). Як основний наповнювач колонки використовували силікагель марки КСМГ (Крупный силикагель мелкопористый гранулированный) з діаметром пор 20–30 Å за ГОСТ 3956-76. До основного наповнювача додавали невелику кількість гранул силікагелю індикаторного (ГОСТ 8584-75), який має синій колір за рахунок вмісту солей кобальту. У випадку зміни кольору з синього на рожевий силікагель необхідно було регенерувати в сушильній шафі за температури 150–170 °С.

Для визначення вмісту таких складових біогазу, як амоніак, сірководень, вуглекислий газ, використовували поглинальні розчини. Враховуючи об'єм газомірної бюретки, очікуваний вміст компонентів біогазу, хімічні властивості його компонентів, розчинність утворених сполук, а також загальні аспекти роботи з газоаналізаторами типу ГХЛ [3], визначили послідовність необхідних реагентів та їх концентрації для поглинання:

- амоніаку – 50–60 %-й розчин сірчаної кислоти;
- сірководню – насичений розчин  $I_2$  в 0,1 М водному розчині KI;
- вуглекислого газу – 35 %-й розчин KOH;
- парів води після каталітичного окиснення водню та метану – насичений водний розчин NaCl (22 %).

Як індикатор ступеня насиченості розчину KOH вловлюваним компонентом використовували метиловий червоний. Якщо після серії дослідів розчин із солом'яно-жовтого ставав червоним

(перехід через помаранчевий), потрібно було замінювати розчин лугу у поглинальній посудині на новий. Використання 22 %-го водного розчину NaCl як запиральної рідини у склянці-манометрі і четвертій поглинальній посудині зумовлено тим, що у сольовому розчині не будуть поглинуті легкорозчинні у воді компоненти біогазу ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ). У ході роботи приладу не допускається потрапляння розчинів у крани та газоходи, інакше аналіз зупиняють, а прилад промивають.

Вміст водню та метану визначали через окиснення (спалювання) залишкової газової суміші в електропечі за температури  $+920 \pm 15$  °C і використання каталізатора CuO. Температуру в печі підтримували за рахунок хромель-алюмелевої термопари та автоматичного терморегулятора UDS-220.R TP 999 (4–999 °C). Регенерацію каталізатора проводили за рахунок окиснення гранульованої міді киснем повітря за температури 500 °C безпосередньо в трубці для спалювання. Для цього (див. рисунок), відкрили кран 1 на сполучення з атмосферою і, створюючи розрідження в трубках бюретки за рахунок зміни положення склянки-компенсатора, набрали в бюретку 100 мл повітря. Закрили кран 1, встановили крани 7, 10, 12 в положення горизонтального капіляра. Потім відкрили крани 5, 6, 9 і кран 14 на сполучення з поглинальною склянкою 15. Останнім відкрили кран 2, встановлюючи сполучення з бюретки з поглинальною склянкою 15 через трубку електропечі. Регулюючи висоту підйому склянки-манометра переводили повітря із бюретки через трубку електропечі до поглинальної склянки і назад. Операцію повторили п'ять разів, після чого замірювали об'єм газової проби. Якщо скорочення об'єму повітря внаслідок окиснення міді істотне, операцію повторюють кілька разів із новими порціями повітря, випускаючи відпрацьоване повітря на атмосферу через кран 16. Якщо скорочення об'єму повітря не перевищує 2–3 мл, то процес окиснення каталізатора припиняють.

**Заповнення газоходів системи ГХЛ-1 досліджуваним газом за атмосферного тиску.** У ліву трубку бюретки 3 набирають 80 мл досліджуваного біогазу, пропустивши його попередньо через колонку з силікагелем (для цього загалом необхідно близько 500 мл біогазу). Закривають кран 1, а крани 2, 7, 10, 12, 14 ставлять в позицію загального горизонтального капіляра та відкривають кран 16 на атмосферу. Потім відкривають кран 5 на сполучення склянки-

компенсатора з бюреткою 3 та пропускають біогаз через всю систему трубок за рахунок підняття рівня рідини в бюретці, регулюючи останнім положенням склянки-компенсатора. Переконавшись, що всі газоходи заповнені біогазом, можна, якщо газ, який виходить з системи через кран 16, загориться від полум'я сірника.

**Забір проби біогазу (100 см<sup>3</sup>) в бюретку.** Спочатку відкривають кран 1 на сполучення з трубою, що веде до колонки з силікагелем і, поставивши у відповідне положення крани 2 і 5, при цьому опускаючи склянку-компенсатор і регулюючи рівень менісків запиральної рідини, набирають газ спочатку у ліву трубку 3, а потім у праву трубку 4 бюретки. Рівень запиральної рідини в трубках бюретки встановлюють за нульовим нижнім положенням. Щоб чітко встановити рівень, склянку-манометр підносять впритул до бюретки і суміщають рівні менісків рідини.

**Пропускання газу через розчин сірчаної кислоти.** Відкривають крани 5, 2, і кран 7 на сполучення з поглинальною склянкою 8. Пропускання газу через розчин концентрованої сірчаної кислоти проводять 10 разів. Потім повертають газ до бюретки і вимірюють зменшення об'єму. Важливо, щоб під час проведення аналізу розчин у посудинах піднімали на одну й ту саму висоту (рівні позначено водостійким маркером на зовнішній поверхні поглинальних посудин). Якщо об'єм залишку газу менше 80 см<sup>3</sup>, то рівень рідини в лівій трубці бюретки встановлюють залежно від об'єму на 60, 40 або 20 см<sup>3</sup>. Пропускають газ через поглинальний розчин ще п'ять разів і проводять контрольне вимірювання об'єму проби. Прокачування газу повторюють до постійного об'єму. Таким чином, у посудині поглинається амоніак і залишкова (не адсорбована на силікагелі) волога.

Розрахунок відсоткового вмісту компонентів біогазу після поглинання проводили за формулою

$$\chi = \frac{V_0 - V_1}{V_0} 100 \%, \quad (*)$$

де  $\chi$  – об'ємний вміст компонентів у газовій суміші, %;  $V_0$  – початковий об'єм аналізованої проби газу;  $V_1$  – об'єм газу, що залишився після поглинання.

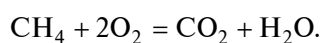
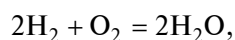
**Пропускання газу через розчин йоду.** Аналогічним чином залишок газової проби пропускають через насичений розчин йоду в 0,1 М водному розчині KJ, який міститься в поглинальній посудині 11. Прокачування продовжу-

ють до постійного об'єму газового залишку ( $V_2$ ). Остаточну різницю приймають за об'єм сірководню  $\chi(\text{H}_2\text{S})$ , розрахунок проводять аналогічно за формулою (1), з відповідними значеннями об'ємів  $V_1, V_2$ .

**Пропускання газу через розчин лугу.** Для визначення вмісту вуглекислого газу у біогазі залишок газової проби прокачують кілька разів через поглинальну посудину 13, заповнену 35 %-м розчином КОН. Одержують стає значення об'єму ( $V_3$ ). Різницю приймають за  $\chi(\text{CO}_2)$ , розрахунки аналогічні попереднім (див. формулу (\*)).

**Спалювання газового залишку і розрахунок вмісту водню.** Спалюють (каталітично окиснюють) горючі компоненти біогазу ( $\text{H}_2$  і  $\text{CH}_4$ ) за температури 900–950 °С. З метою успішного проведення процесу окиснення до залишку газової проби додають повітря для наявності вільного кисню в газовій суміші. Залишаємо в бюретці 50 мл біогазу і додаємо 50 см<sup>3</sup> повітря (можливі інші варіанти розведення біогаз:повітря, наприклад, 30:70). Процес спалювання проводимо перекачуванням суміші з бюретки до поглинальної склянки з насиченим розчином хлориду натрію (див. рисунок, 20) через розігріту електропіч. Перше прокачування проводять повільно (20 мл/хв), наступні – зі швидкістю, що відповідає тій, яку використовували при поглинанні компонентів.

Процеси окиснення газів проходять відповідно до таких рівнянь реакцій:



Після спалювання об'єм суміші зменшується, одержуємо стає значення  $V_4$ . Виходячи з того, що на окиснення компонентів спочатку був використаний вільний кисень, а потім кисень каталізатора (каталізатор брали з надлишком) вважаємо, що остаточна різниця об'ємів газової суміші після спалювання (контракція) дорівнює вмісту кисню і водню, а об'єм метану, що згорів, кількісно дорівнює об'єму вуглекислого газу, що утворився в результаті. Розрахунки вмісту водню проводимо за формулою

$$\chi(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{ал}} + \frac{100 - \chi_{\text{O}_2}}{100} V_{\text{пов}} - V_4}{V_{\text{ал}}} \frac{V_3}{V_0} 100 \%,$$

де  $\chi(\text{H}_2)$  – відсотковий вміст водню;  $V_{\text{ал}}$  – об'єм аліквоти (залишку газової суміші, яку змішали з повітрям);  $V_{\text{пов}}$  – об'єм повітря, який додали;  $V_0$  – початковий об'єм проби (100 мл);  $V_3$  – попередній об'єм суміші, що залишився після поглинання всіх попередніх компонентів (води, аміаку, сірководню, вуглекислого газу);  $V_4$  – об'єм суміші, що залишився після спалювання.

**Поглинання вуглекислого газу після спалювання і розрахунок вмісту метану.** Як видно з наведеного вище рівняння реакції, при спалюванні одного молю метану одержуємо один моль вуглекислого газу. Прокачуючи кілька разів залишок газу після спалювання через розчин лугу в поглинальній склянці 13 (див. рисунок) до сталого об'єму, одержуємо значення  $V_5$ . Розрахунок вмісту метану робимо за формулою

$$\chi(\text{CH}_4) = \frac{V_4 - V_5}{V_{\text{ал}}} \frac{V_3}{V_0} 100 \%,$$

де  $\chi(\text{CH}_4)$  – відсотковий вміст водню;  $V_5$  – об'єм, що залишився після пропускання газу через розчин КОН.

**Розрахунок вмісту азоту в біогазі.** Відсотковий вміст азоту в біогазі розраховуємо за балансом

$$\chi(\text{N}_2) = 100 - \chi(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) - \chi(\text{H}_2\text{S}) - \chi(\text{CO}_2) - \chi(\text{H}_2) - \chi(\text{CH}_4).$$

### Результати. Приклад оформленого протоколу дослідження зразка біогазу

Джерело зразка: Реактор № 3 (95 % інокуляту і 5 % яблучного жому за СОР).

Дата проведення аналізу: 15.03.2013.

1. Початковий об'єм газу, відібраного для аналізу, такий:  $V_0 = 80 + 20 = 100 \text{ см}^3$ .

2. Визначення вмісту залишкової вологи та амоніаку (поглинання  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

Номер вимірювання	Об'єм газу в бюретці на 80 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Об'єм газу в бюретці на 20 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Загальний залишковий об'єм, см <sup>3</sup>
I	80	16,8	96,8
II	80	14,6	94,6
III	80	13,9	93,9
IV	80	13,4	93,4
V	80	13,4	93,4

$$V_1 = 93,4 \text{ см}^3;$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) &= \frac{V_0 - V_1}{V_0} 100 \% = \\ &= \frac{100 - 93,4}{100} 100 \% = 6,6 \%. \end{aligned}$$

3. Визначення вмісту сірководню (поглинання насиченим розчином J2 в KJ):

Номер вимірювання	Об'єм газу у бюретці на 80 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Об'єм газу у бюретці на 20 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Загальний залишковий об'єм, см <sup>3</sup>
I	80	11,8	91,8
II	80	10,2	90,2
III	80	9,2	89,2
IV	80	9,2	89,2

$$V_2 = 89,2 \text{ см}^3;$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{V_1 - V_2}{V_0} 100 \% = \\ &= \frac{93,4 - 89,2}{100} 100 \% = 4,2 \%. \end{aligned}$$

4. Визначення вмісту вуглекислого газу (поглинання розчином лугу):

Номер вимірювання	Об'єм газу у бюретці на 80 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Об'єм газу у бюретці на 20 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Загальний залишковий об'єм, см <sup>3</sup>
I	60	7,8	67,8
II	60	7,8	67,8

$$V_3 = 67,8 \text{ см}^3;$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{CO}_2) &= \frac{V_2 - V_3}{V_0} 100 \% = \\ &= \frac{89,2 - 67,8}{100} 100 \% = 21,4 \%. \end{aligned}$$

5. Розведення залишкового біогазу повітрям перед спалюванням.

Фіксуємо об'єм аліквоти біогазу та повітря як показники  $V_{\text{ал}}$  та  $V_{\text{пов}}$ :

$$V_{\text{ал}} = 50 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{пов}} = 50 \text{ см}^3, \chi_{\text{O}_2} = 21 \%.$$

6. Каталітичне окиснення та конденсація паливної суміші:

Номер вимірювання	Об'єм газу у бюретці на 80 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Об'єм газу у бюретці на 20 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Загальний залишковий об'єм, см <sup>3</sup>
I	80	15,2	95,2
II	80	9,3	89,3
III	80	8,7	88,7
IV	80	8,7	88,7

$$V_4 = 88,7 \text{ см}^3;$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{H}_2) &= \frac{V_{\text{ал}} + \frac{100 - \chi_{\text{O}_2}}{100} V_{\text{пов}} - V_4}{V_{\text{ал}}} \frac{V_3}{V_0} 100 \% = \\ &= \frac{50 + \frac{100 - 21}{100} 50 - 88,7}{50} \frac{67,8}{100} 100 \% = 1,08 \%. \end{aligned}$$

7. Поглинання вуглекислого газу, утвореного в результаті спалювання метану:

Номер вимірювання	Об'єм газу у бюретці на 80 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Об'єм газу у бюретці на 20 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Загальний залишковий об'єм, см <sup>3</sup>
I	40	0,6	40,6
II	40	0,6	40,6

$$V_5 = 40,6 \text{ см}^3;$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{CH}_4) &= \frac{V_4 - V_5}{V_{\text{ал}}} \frac{V_3}{V_0} 100 \% = \\ &= \frac{88,7 - 40,6}{50} \frac{67,8}{100} 100 \% = 65,22 \%. \end{aligned}$$

8. Розрахунок вмісту азоту у досліджуваному зразку:

$$\begin{aligned} \chi(\text{N}_2) &= 100 - \chi(\text{CH}_4) - \chi(\text{H}_2) - \chi(\text{CO}_2) - \\ &- \chi(\text{H}_2\text{S}) - \chi(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) = 100 - 65,22 - 1,08 - \\ &- 21,4 - 4,2 - 6,6 = 1,49 \%. \end{aligned}$$

### Висновки

Таким чином, нами запропоновано оригінальну методику визначення складу біогазу за використання газоаналізатора ГХЛ-1, зокрема, точного визначення кількісного вмісту таких газів:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{N}_2$ . Наведено хімічний склад поглинальних розчинів для ГХЛ-1 і послідовність їх застосування. Вміст горючих компонентів біогазу (водню та метану) рекомендовано визначати методом спільного спалюван-

ня за температури 900–950 °С з подальшим поглинанням утвореного вуглекислого газу концентрованим розчином лугу. Вміст парів води у біогазі буде залежати від типу газгольдера, в якому зберігається газ, що надходить з біореактора. В лабораторіях найбільш поширеними є “мокрі” газгольдери. В таких умовах парціальний тиск водяної пари в газгольдері дорівнює тиску насиченого водяного пару в рівновазі з водою за певних значень температури і тиску.

Відповідно до запропонованої методики було проведено визначення компонентного складу біогазу, одержаного метановою ферментацією інокуляту гноївки свиней та яблучного жому (відповідно, 95 і 5 % за СОР) в лабораторії кафедри екобіотехнології і біоенергетики НТУУ “КПІ”. Через

один тиждень після завантаження реактора було одержано біогаз такого складу: залишкова волога і  $\text{NH}_3$  – 6,6 %;  $\text{H}_2\text{S}$  – 4,2 %;  $\text{CO}_2$  – 21,4 %;  $\text{H}_2$  – 1,08 %;  $\text{CH}_4$  – 65,22 %;  $\text{N}_2$  – 1,49 %.

Перевагою запропонованої методики є істотно менша вартість аналітичного обладнання, яке використовують в газовому аналізі. Крім того, поглинальні розчини можуть бути використані для очищення газу від негорючих компонентів у лабораторних умовах.

Загалом, враховуючи зростаючу потребу суспільства в енергоносіях і потенціал сировинної бази в Україні, дослідження перебігу процесів метанового зброджування та складу біогазу, одержаного з різних субстратів, мають бути продовжені.

1. Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М. Биогаз: теория и практика / Пер. с нем. М.Н. Серебрянного. – М.: Колос, 1982. – 148 с.
2. H. Schulz, V. Eder, Biogas Praxis. Ökobuch, 2006, 240 p.
3. Еремина Б.Г. Газовый анализ. – Л.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит., 1955. – 380 с.
4. Газоанализатор ГХЛ-1. Паспорт Мб 2.840.002.ПС / Мин. приборостроения, средств автоматизации и систем управления СССР. – 1984. – 14 с.
5. R. Wawrzyniak, and W. Wasiak, “Chromatographic, Spectrophotometric and Electrochemical Methods in Determination of Biogas Component”, Ecol. Chem. and Eng., vol. 18, no. 4, pp. 537–544, 2011.
6. VDI 4630 Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Apr. 2006. ICS 13.030.30; 27.190. Düsseldorf, 2006, 92 p.

Рекомендована Радою  
факультету біотехнології і біотехніки  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
2 квітня 2013 року