

3 Підвищення енергетичної ефективності житлового будинку – пріоритетне завдання реконструкції [Текст]/ Г. М. Агеєва, Н. В. Марченко. – Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – Харьков, 2010. – № 9 (79), сентябрь 2010. – С. 9–15.

4 Проектирование теплоизоляционной оболочки по максимально допустимым удельным теплотерям здания [Текст]/ Н. В. Тимофеев, С. А. Сахновская. – Реконструкция жителя. – Вып.12. – 2011. – С. 149–155.

5 Принципові технічні рішення термореконструкції фасадів житлових будинків 1960–1995 р.р. забудови [Текст]/ НДІБК. – К., 2012. – 50 с.

6 ДБН В.2.6-33:2008 Конструкції будівель і споруд. Конструкція зовнішніх стін із фасадною теплоізоляцією. Вимоги до проектування, улаштування та експлуатації [Текст]. – Чинні від 2009-07-01. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 23 с

7 Олійник Є. М. Аналіз, зауваження та пропозиції до ДБН В-2.5-77-2014 «Котельні».[Електронний ресурс] / Є. М. Олійник. – Режим доступу: <http://www.uabio.org/img/files/news/pdf/ppt-oleynik-dbn.pdf>. – Назва з екрану. – Дата звернення: 03.03.2016.

© Д. В. Варавін,  
Р. В. Сіпаков

*Надійшла до редакції 25 серпня 2016 р.  
Рекомендувала до друку  
докт. техн. наук О. С. Волошкіна*

УДК 504.05

*О. В. Харламова  
Кременчуцький національний університет  
імені Михайла Остроградського*

## **ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ УПРАВЛІННЯ ЕКОЛОГІЧНОЮ БЕЗПЕКОЮ В ПРИРОДНО-АНТРОПОГЕННИХ ВОДОЙМАХ**

Доведено, що у якості елементів управління екологічною безпекою в природно-антропогенних водоймах доцільно розглядати утилізацію ціанобактерій, масовий неконтрольований розвиток яких формує високий рівень екологічної небезпеки в об'єктах гідросфери. За результатами дослідження хіміко-кінетичних закономірностей виділено стадії розкладу біомаси синьо-зелених водоростей. Доведено, що попередня підготовка субстрату сільськогосподарських відходів методом подрібнення та делігніфікації дозволяє підвищити показники утворення газу. Встановлено, що на інтенсивність метаногенезу в значній мірі впливають рН середовища та температура. Розглянуто мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу одержання біогазу. Визначено заходи з мінімізації наслідків проявів екологічної небезпеки.

**Ключові слова:** екологічна безпека, ціанобактерії, природно-антропогенні водойми, хіміко-кінетичні закономірності, біогаз.

Доказано, что в качестве элементов управления экологической безопасностью в природно-антропогенных водоемах целесообразно рассматривать утилизацию цианобактерий, массовое неконтролируемое развитие которых формирует высокий уровень экологической опасности в объектах гидросферы. По результатам исследования химико-кинетических закономерностей выделены стадии разложения биомассы сине-зеленых водорослей. Доказано, что предварительная подготовка субстрата

сельскохозяйственных отходов методом измельчения и делигнификации позволяет повысить показатели образования газа. Установлено, что на интенсивность метаногенеза в значительной степени влияют pH среды и температура. Рассмотрены микробиологические и биохимические закономерности процесса получения биогаза. Определены меры по минимизации последствий проявлений экологической опасности.

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, цианобактерии, природно-антропогенные водоемы, химико-кинетические закономерности, биогаз.

Proved that as an element controls of ecological safety in natural and man-made reservoirs should be considered recycling cyanobacteria, because massive uncontrolled development creates a high level of ecological danger in facilities hydrosphere. Was defined the stage of decomposition of biomass of blue-green algae on the results of the study of chemical and kinetic laws. Established that the preliminary preparation substrate of agricultural waste, by grinding and delignification, can increase the performance of gasification. Found that the intensity of methane genesis heavily influenced by pH and temperature. Considered microbiological and biochemical regularities of obtaining biogas. Identify measures to minimize the effects of displays ecological danger.

**Keywords:** eecological safety, natural and man-made reservoirs, cyanobacteria chemical and kinetic laws, biogas.

**Постановка проблеми.** Загальний стан екологічної безпеки є досить напруженим [11]. У штучно створених водосховищах, зокрема Дніпровського каскаду, значно збільшилася чисельність синьо-зелених водоростей, про що свідчить інтенсивне "цвітіння" води в літній період, чому сприяють значна кількості біогенних елементів, що поступають із стічними водами, а також "збагачення" вод органічними речовинами. Негативні наслідки "цвітіння" для санітарно-біологічного стану води полягають в ускладненні рекреаційного використання природних вод і служать причиною виникнення небезпечних в гігієнічному відношенні ситуацій для людей, масових літніх заморозів риби, проблемах на водозабірних і очисних спорудах систем водопостачання. Важливим завданням управління екологічною безпекою є забезпечення здоров'я населення на основі ослаблення впливу проявів екологічної небезпеки. Перспективним є спосіб очищення поверхневих вод від синьо-зелених водоростей та використання концентрованої біомаси, як субстрату для отримання біогазу шляхом біотехнології метанового "бродіння" та забезпечення належного рівня якості води в каскаді водосховищ за умови економії енергоресурсів.

**Аналіз результатів попередніх досліджень та наукових публікацій.** Перспективність використання синьо-зелених водоростей для отримання корисної продукції доведена різними науковцями [2, 6, 8]. Результати досліджень [2] підтверджують доцільність виробництва із зібраних водоростей біодизелю та біогазу. Деякі вчені, зокрема [12], розглядають обробку поверхневих вод у кавітаційному полі як спосіб, що може застосовуватись для забезпечення відмирання цианобактерій. Отже, розробка заходів із ослаблення наслідків проявів екологічної небезпеки є достатньо важливим завданням. Виникла нагальна необхідність хіміко-кінетичного дослідження закономірностей розкладу біомаси синьо-зелених водоростей та особливостей попередньої підготовки субстрату.

**Ціль роботи** – обґрунтувати використання у якості елементів управління екологічною безпекою в природно-антропогенних водоймах утилізацію цианобактерій на основі теоретико-експериментального дослідження хіміко-кінетичних закономірностей розкладу біомаси синьо-зелених водоростей.

**Методологія проведення дослідження** базується на використанні системного аналізу закономірностей формування екологічної небезпеки, пошуку ефективних засобів і

методів реалізації елементів управління екологічною безпекою в природно-антропогенних водоймах та забезпечення на цій основі управління екологічною безпекою.

**Результати досліджень та їх обговорення.** У якості елементів управління екологічною безпекою в природно-антропогенних водоймах, де формується екологічна небезпека внаслідок масового неконтрольованого розвитку ціанобактерій, будемо розглядати їх утилізацію.

Проаналізовано можливості регулювання процесу отримання продуктів цільового призначення із біомаси синьо-зелених водоростей на основі моделювання кінетичних і фізико-хімічних параметрів цього процесу.

Процес розкладу біомаси синьо-зелених водоростей (СЗВ) можна поділити на два етапи. На першому з них первинні анаеробні бактерії піддають ферментативному гідролізу та бродінню білків, ліпідів та полісахаридів з утворенням нижчих карбонових кислот, спиртів, альдегідів, кетонів,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$ . Всі продукти первинного перетворення, включаючи нижчі карбонові кислоти, добре розчинні у воді, що дозволяє розглядати утворення біогазу без чутливих до глибокого окислення стадій перетворення специфічних мікрокомпонентів біомаси СЗВ. На другому етапі вторинні анаероби використовують метаболіти первинних анаеробів як субстрат для перетворень. Сульфат-редукція є основним процесом не тільки анаеробної мінералізації біомаси ціанобактерій, завдяки сульфат-редукції проходить і метаморфізація донних відкладів водосховищ.

З використанням результатів досліджень, викладених у роботах [9,10], встановлено наступні закономірності:

- наявність аліфатичних органічних речовин (оцтової, пропіонової, фенілоцтової та інших кислот) у біомасі СЗВ збільшує вихід біогазу;
- неароматичні гетероциклічні сполуки, до складу яких входять азот і сірка, є джерелом утворення в складі біогазу сірководню та незначної кількості аміаку;
- ароматичні речовини (фенол, похідні толуолу, ксилол і т.і.) є лімітуючими чинниками в процесі утворення біогазу;
- утворення біогазу протікає по експоненційному типу з оптимальним виходом біогазу при  $t = 35-37^\circ\text{C}$ . Підвищення температури збільшує вміст побічних домішок ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) і ненасичених вуглеводнів (етилену, пропілену).

Процес метаногенезу біомаси СЗВ описується диференціальним рівнянням Михаеліса-Ментена, що має вигляд:

$$C = \lambda C_o (1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

де  $C_o$  – початкова концентрація органічних сполук у біомасі СЗВ;

$\lambda$  – швидкість метаногенезу біомаси СЗВ;

$k$  – стала накопичення біогазу;

$t$  – тривалість процесу.

Аналізуючи вираз (1) констатуємо наступне. Накопичення біогазу в біологічній системі на початку процесу незначне. Зі збільшенням різниці між сталою накопичення біогазу та сталою метаногенезу зростає його кількість. При цьому, швидкість метаболізму (кількість молекул, які руйнуються за одиницю часу) пропорційна загальному вмісту речовини. Для прискорення процесу метаболізму СЗВ необхідно накопичення біогазу хоча б у незначній кількості. При певній концентрації швидкість метаболізму врівноважується зі швидкістю надходження, що й визначає максимальний вихід біогазу. Найбільш певно відображає процес утворення біогазу (оскільки у ціанобактеріях міститься значна кількість полісахаридів) наступне рівняння:



Можна констатувати, що у результаті експериментально-аналітичних досліджень одержана кінетична схема конверсії біомаси в метан, в присутності природного консорціуму із синьо-зелених водоростей.

З метою подальшого дослідження процесу отримання біогазу із синьо-зелених водоростей є сенс порівняти дані метанового бродіння такої сировини, як солома, торф, тирса та гній. Встановлено, що для реальних сільськогосподарських субстратів швидкість конверсії значно нижча, ніж для модельних, тому що кількість полімерів із більш довгими ланцюгами і високою кристалічною стадією гідролізу обмежена. На швидкість біогенезу метану впливає також наявність неконвертованих домішок, наприклад, лігніну. З вищенаведеного констатуємо, що для інтенсивного розвитку процесу метагенезу потрібна попередня підготовка субстрату.

Достатньо важливим є встановлення впливу на утворення біогазу різних методів попередньої обробки сировини, подрібнення, делігніфікація лугом при підігріві. Хімічний склад досліджуваних субстратів наведено в табл. 1. За результатами експериментів з перетворення у метан органічної сировини встановлено, що подрібнення дає більш високий коефіцієнт газифікації: солома – 68%, тирса соснова – 14%, торф – 47%, гній – 54%.

Таблиця 1

#### Хімічний склад сільськогосподарської сировини

С/г сировина	Вміст органічної речовини, %	Гексозні рештки, %	Пентозинні рештки, %	Лігнін, %
Солома	91,8	46,2	28,4	30,2
Тирса сосни	99,7	60,5	12,0	27,0
Торф	98,0	29,4	11,4	57,2
Гній	86,0	21,5	10,5	66,1

Як свідчать дані табл. 1, ефективним способом підготовки субстрату є делігніфікація та подрібнення. При обробці лугом за високої температури проходить розрив складноефірних зв'язків між лігніном і вуглеводними молекулами, а також деградація лігнінової сітки, що призводить до збільшення площі поверхні, доступної до ферментів мікроорганізмів.

Під впливом водного розчину лугу проходить вимивання разом із лігніном більшої частини геміцелюлоз. Оскільки останні мають більш низьку ступінь полімеризації, ніж целюлоза, вони легко гідролізуються і тому є прийнятні для конверсії в метан, що повністю відповідає результатам попередніх експериментів. Це підтверджується і тим, що максимальний ефект попередньої обробки лугом має місце для соломи (близько 30% геміцелюлоз), соснової тирси (близько 30%), торфу (більш 56%) і гною (більше 60%). Подрібнення субстрату призводить до зменшення кристалічності, а значить і збільшення поверхні, доступної для ферментів мікроорганізмів, що прискорює швидкість ферментативного гідролізу і, як наслідок, інтенсифікує процес утворення біогазу. Подрібнення є найбільш ефективним способом попередньої обробки біомаси, яка не має в своєму складі лігніну і геміцелюлоз.

На хід каталітичних реакцій утворення біогазу часто впливає інгібіторна дія продуктів бродіння та вихідного субстрату. За певних концентрацій цей вплив стає доміантним. Тому, для побудови математичної моделі процесу біотрансформації складних органічних речовин, необхідно враховувати зв'язок між питомою швидкістю росту  $\mu$  та концентрацією субстрату  $S$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_S + S}{\mu_{\max} \cdot S} = \frac{K_S}{\mu_{\max} \cdot S} + \frac{1}{\mu_{\max}}, \quad (3)$$

де  $K_s$  – концентрація субстрату при  $S = \max$ .

Значення  $\mu$  в реальній ситуації визначається так:

$$\mu = \frac{S_1 - S_0}{S_0(t_1 - t_0)}, \quad (4)$$

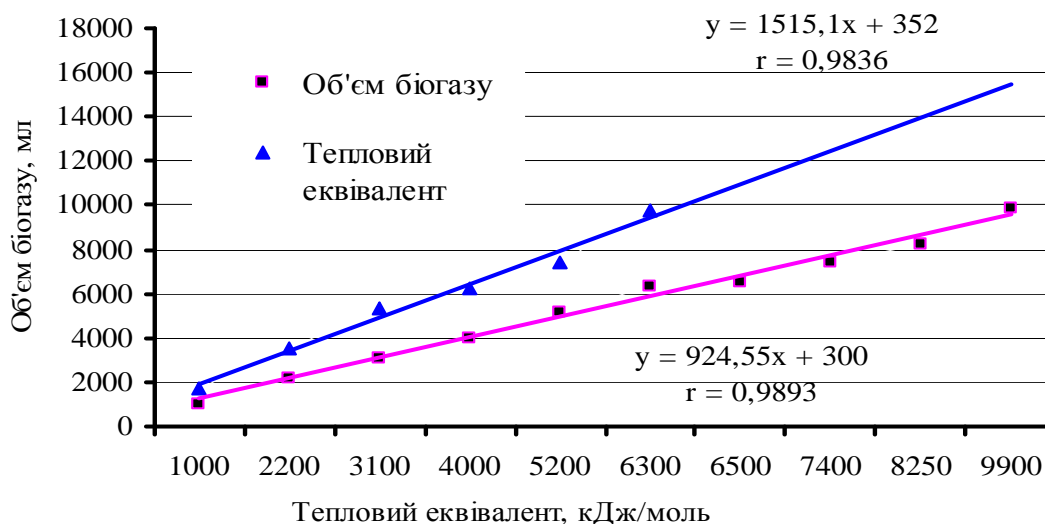
де  $S_1$  та  $S_0$  – концентрації органічної речовини в вихідному та зброженому субстраті, відповідно;

$t_1$  та  $t_0$  – час початку та кінця збродження.

Особливості зміни швидкості росту можна пояснити гальмуванням ферментативних реакцій, які проходять в процесі збродження, спочатку нестачею, а потім збільшенням витрати лімітованого субстрату. Проте, у випадку метанового збродження, при надлишковому тиску біогазу поряд із субстратним інгібуванням враховується гальмування процесу за рахунок блокування доступу свіжого субстрату до мікроорганізмів асоціації, як наслідок повільного відведення газоподібних продуктів метаноболізму, що дає можливість розробляти процеси біоконверсії органічної маси [1].

Відомо, що в замкнених анаеробних системах органічні речовини за відсутності кисню розкладаються та перетворюються один в одного без окислювальних реакцій. Загальне значення ХСК повинно залишатися сталим. Однак, у водному залишку після відокремлення біомаси ціанобактерій, що містить органічні сполуки, які завдяки метаногенезу перетворюються на біогаз, ХСК знижується за рахунок утворення метану (рис. 1).

У процесі метаногенезу органічні речовини не повністю перетворюються на біогаз. Менша їх частина (5–15% від загальної кількості активної маси) утворює біомасу, інша (0–5%) – втрачається або залишається розчиненою у воді. Вуглекислий газ слугує не тільки єдиним джерелом вуглецю, але й кінцевим акцептором електронів при окисленні водню. Біля 90% використаного  $\text{CO}_2$  відновлюється до  $\text{CH}_4$ .



**Рис. 1.** Залежність об'єму біогазу від величини теплового еквіваленту

Для з'ясування механізму анаеробного перетворення вологої біомаси СЗВ проаналізована її водна складова. За результатами газорідинної хроматографії встановлено наявність різних сполук [7]. Встановлено, що в біомасі ціанобактерій в значних кількостях містяться глютамінова та аспарагінова кислоти, пролін, лейцин, аланін. Процес старіння культури водоростей супроводжується змінами в кількісному

співвідношенні амінокислот. З часом різко зменшується вміст лейцину, фенілаланіну, тирозину й аланіну [9]. З'ясовано, що похідні пропілового спирту та пропіонової кислоти уповільнюють виділення метану, реакція інгібується на стадії утворення оцтової кислоти. Азотомісні сполуки дають додатково оксид азоту, хоча й в незначних кількостях.

Важливим є те, що метаногенезу піддаються бензол, ксилол, толуол і їх похідні, наявність яких була встановлена у поверхневих природних водах водосховищ. Варіюванням співвідношення кількості біомаси ціанобактерій та інокулянту можна визначити найбільш оптимальні режими отримання максимальної кількості біогазу. Крім того, на цей процес значною мірою впливають температура і рН середовища, в якому відбувається утворення біогазу. Встановлено, що найбільш оптимальним для процесу метаногенезу є інтервал температур 26–37°C, рН – 7,5-7,8 [4]. Газовий хроматографічний аналіз отриманого біогазу показав наявність метану (CH<sub>4</sub>) – 61,1%; диоксиду вуглецю (CO<sub>2</sub>) – 31%; кисню (O<sub>2</sub>) – 0,33%; азоту (N<sub>2</sub>) – 7,4%; оксиду вуглецю (CO) – 0,12%. Густина газу склала 0,914-0,922 кг/м<sup>3</sup> із теплотою згорання Q= 5100-5200 кДж/м<sup>3</sup>, що за своїми параметрами наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші) [4].

Класична технологія отримання біогазу із органічних відходів базується на симбіотичній взаємодії трьох груп мікроорганізмів, на одному з етапів якої відбувається процес біосинтезу метанобактеріями суміші газів із переважанням метану (більше половини за об'ємом) і домішок інших газів, у присутності яких метаногени розвиваються (H<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub>) або пригнічуються (O<sub>2</sub>).

За результатами аналізу літературних джерел [5] та власних спостережень і узагальнень ми дійшли наступних висновків:

- синтезувати метан можуть біля 50 видів із 17 родів, котрі належать до Archaeobacteriobionta. Традиційно їх розглядають як групу метаноутворюючих бактерій, але філогенетично вона досить неоднорідна. Виділено три порядки метаногенів: Methanobacteriales, Methanococcales и Methanomicrobiales;

- розвиток усіх бактерій-метаногенів чутливий до вмісту кисню в системі. Для деяких із них ріст повністю пригнічується вже за вмісту кисню в газовій фазі у концентрації 0,004%. Більшість із метаногенів є мезофіли і мають оптимум росту в області 30-40°C та при рН 6,5-7,5 і є галофітами;

- біля половини видів автотрофні та фіксують вуглекислий газ, деякі із них здатні до азотофіксації. Сірка засвоюється у відновленій формі, тому можливо залучення до метаболізму молекулярної сірки, сульфід-аніону. Лише декілька видів можуть використовувати сульфат-аніон;

- окислювати водень вуглекислим газом здатні практично всі метаногени, однак лиш дві родини (Methanosarcina, Methanotrix) можуть декарбоксілювати ацетат. При цьому, власне, вони дають максимальний внесок в емісію метану. Метаногени завершують анаеробну деструкцію речовини із використанням H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> і CO, а також нижчі органічні кислоти, що виділяються в процесах бродіння.

У процесі біометаногенезу виділяємо три стадії: гідроліз органічних сполук біомаси ціанобактерій; ацетилогенез; метаногенез (синтез метану). У відповідності до цього розглядаємо три групи бактерій:

- такі, що перетворюють органічну складову ціанобактерій у пропанову, молочну та масляну кислоти;

- бактерії, які використовують продукти життєдіяльності першої групи як живильне середовище, сприяють синтезу із органічних кислот водню, ацетату та вуглекислого газу;

- бактерії, які відновлюють вуглекислий газ до метану із поглинанням водню (надлишок водню може інгібувати ацетокисли бактерії).

**Висновки.** Доведено, що у якості елементів управління екологічною безпекою в природно-антропогенних водоймах доцільно розглядати утилізацію ціанобактерій,

масовий неконтрольований розвиток яких формує високий рівень екологічної небезпеки в об'єктах гідросфери.

За результатами дослідження хіміко-кінетичних закономірностей виділено стадії розкладу біомаси синьо-зелених водоростей. Встановлено, що попередня підготовка субстрату методом подрібнення та делігніфікації дозволяє підвищити показники газифікації. Встановлено, що на інтенсивність метаногенезу впливають рН середовища та температура (оптимальні діапазони рН=7,5-7,8 та  $t=26-37^{\circ}\text{C}$ ). Результати хроматографічного аналізу біогазу дають підстави стверджувати, що за своїми параметрами біогаз, отриманий із ціанобактерій, наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші). Розглянуто мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу одержання біогазу. Визначено заходи з мінімізації наслідків проявів екологічної небезпеки.

### Література

- 1 Малашенко Ю. Р., Романовская В. А., Троценко Ю. А. Метаноокисляющие микроорганизмы. – М.: Наука, 1978. – 248 с.
- 2 Мальований М. С. Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій / М. С. Мальований, О. Д. Синельников, О. В. Харламова, А. М. Мальований // Хімічна промисловість України :наук.-виробн. журнал. – 2014. – № 5. – С. 39-43.
- 3 Никифоров В. В. Использование сине-зелёных водорослей для получения биогаза / В. В. Никифоров, В. П. Алфёров, В. М. Шмандий и др. // Гигиена и санитария. – М.: НИИ ЭЧиГОС, 2010. – № 6. – С. 35–37.
- 4 Никифоров В. В., Козловская Т. Ф., Дегтярь С. В. Химическая биология метаногенеза сине-зеленых водорослей и положительные эффекты их утилизации // Екологічна безпека. – 2008. – № 2. – С. 83-91.
- 5 Никифоров В. В., Козловская Т. Ф. Химико-биологические причины ухудшения качества природной воды // Вісник КДПУ. – 2002. – Вип. 6 (17). – С. 82-85.
- 6 Никифоров В. В. Обеспечение экологической безопасности Днепроовского бассейна путём использования гидробионтов для получения биогаза: межвуз. сб. науч. раб. / В. В. Никифоров, С. В. Дегтярь, Е. В. Шмандий // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности. – М.: Машиностроение, 2008. – Вып. 5. – С. 51–56.
- 7 Никифоров В. В. О методах подавления массового развития сине-зелёных водорослей // Вісник проблем біології і медицини. – 2002. – Вип. 4. – С. 27-31.
- 8 Приймаченко А. Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ [Текст] / А. Д. Приймаченко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 278 с.
- 9 Таштаналиев А. С., Стручалина Т. И. Биодegradация отходов микробиологического синтеза аминокислот в анаэробных условиях // Проблемы и перспективы развития химии и химических технологий в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2001. – С. 260-265.
- 10 Чань Динь Тоай, Хлудова М. С., Панцхава Е. С. Биогенез метана / Итоги науки и техники. Биотехнология. – М.: ВИНТИ, 1983. – С. 151-194.
- 11 Шмандий В. М., Харламова Е. В., Ригас Т. Е. Исследование проявлений экологической опасности на региональном уровне. – Научно-практический журнал «Гигиена и санитария», М.: НИИ ЭЧиГОС, – 2015.-№7.- С. 90-92.
- 12 M. Malovanyu; V. Nikiforov; O. Kharlamova; O. Synelnikov Production of renewable energy resources via complex treatment of cyanobacteria biomass// Journal «Chemistry & Chemical technology». – Vol. 10, No. 2, 2016.– С. 251-254.