

УДК 628.336.515

Л. П. Шевченко, старший преподаватель (ПГУ);
О. Е. Шестопалова, кандидат технических наук, доцент (ПГУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МЕТАНОГЕНЕЗА ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НЕФТ ТЕПЕРЕРАБОТКИ

Изучены кинетические закономерности процесса метаногенеза (анаэробного сбраживания) органосодержащих отходов очистных сооружений нефтепереработки, а также смесей этих отходов с растительными. Разработана кинетическая модель процесса и методика расчета ее коэффициентов по экспериментальным данным. Исследованы зависимости коэффициентов кинетической модели от исходного состава отходов и температуры процесса. Получена зависимость для расчета времени сбраживания, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.

The kinetics mechanism of oil-refining industry sewage organic waste anaerobic digestion is investigated. The kinetics model and its coefficients calculation by experiments results are devised. The process temperature and initial waste composition variations of kinetics model coefficients are researched. The dependence for calculation anaerobic digestion time ensuring the required waste organic matter conversion is obtained.

Введение. Изучение кинетических закономерностей процесса метаногенеза (анаэробного сбраживания) как одной из деструктивных стадий в процессе комплексной переработки органосодержащих отходов играет определяющую роль в расчете эффективности процесса в целом [1, 2]. Знание кинетики необходимо для определения оптимального значения начальной концентрации органического субстрата, расчета времени пребывания и габаритов метантенка, а также для оценки диффузионных ограничений и требований к перемешиванию. Следует учесть, что процесс метаногенеза характеризуется высокими значениями времени пребывания органического субстрата в метантенке (несколько десятков суток) и требует значительных габаритов аппарата. Поиск возможных способов повышения эффективности и ускорения метаногенеза – важная практическая задача комплексной переработки органосодержащих отходов.

Основная сложность моделирования кинетики анаэробного сбраживания заключается в многостадийности процесса, ограничивающей возможность использования классических уравнений ферментативной кинетики Моно и Михаэлиса – Ментен для формального описания одновременно протекающих стадий: кислотного гидролиза и щелочного сбраживания субстратов. Один из вариантов формального учета единовременности и взаимного влияния процессов кислото- и метанообразования основан на введении функции субстратного ингибирования. Важной особенностью периодических процессов анаэробной ферментации в сравнении с непрерывными является отсутствие притока свежего органического субстрата. Скорости развития микроорганизмов кислотной и

щелочной стадий существенно различаются (в десятки раз). Поэтому скорость реакций преобразования органического вещества отходов на разных этапах осуществления процесса зависит от концентрации продуктов жизнедеятельности микроорганизмов отдельных стадий, что также требует учета в кинетической модели. Помимо названных особенностей следует учитывать сложность контроля концентрации биомассы в ферментационной среде (требуется использование микроскопических методов), а также ее крайне незначительный прирост.

Целью исследований кинетики метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки являлась разработка методики расчета коэффициентов кинетической модели процесса и времени осуществления процесса, обеспечивающего заданную величину конверсии органического вещества отходов в процессе обработки.

Основная часть. В качестве объектов метаногенеза использовались органосодержащие отходы промышленных очистных сооружений нефтепереработки (ОАО «Нафтан», г. Новополоцк). Важной особенностью этих отходов является непостоянство их состава и характеристик (влажности, плотности, содержания органического вещества и т. д.), обусловленное производственными факторами, а также различием во времени и условиях пребывания отходов на очистных сооружениях. Нами было установлено, что конверсия органического вещества в процессе метаногенеза зависит от срока хранения отходов на иловых площадках – для отходов с большим сроком хранения конверсия органического вещества меньше.

Помимо названных объектов также исследовались смеси отходов нефтеперерабатываю-

щей промышленности с растительными – картофельной кожурой, измельченной до крупности 0,5 мм (как аналог городских бытовых отходов). Смесь готовилась путем добавки растительных отходов к основной массе отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» (в соотношении 1 : 10 по массе).

В качестве базового уравнения для описания кинетических закономерностей метаногенеза было выбрано уравнение Герберта для кинетики периодического процесса (аналог проточного реактора идеального вытеснения) [3]:

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{K_1 \cdot S}{1 + K_2 \cdot S} + K_3, \quad (1)$$

где S – относительная массовая концентрация органического вещества в составе отходов, грамм органического вещества на грамм вещества отходов, дол. ед.; τ – время, сут; K_1 – коэффициент скорости превращения органического вещества, г/(г·сут); K_2 – коэффициент субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов, г/г; K_3 – коэффициент ингибирования процесса продуктами метаболизма, г/(г·сут).

Рассмотрим предельное состояние анаэробной обработки, соответствующее $\tau \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_\infty = \text{const}$, для которого (1) запишется как

$$S_\infty = -\frac{K_3}{K_1 + K_2 \cdot K_3}. \quad (2)$$

Полученное соотношение констант (2) имеет физический смысл предельной концентрации остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной обработки.

Проинтегрируем уравнение (1) от 0 до $\tau_{\text{кон}}$, где τ – время завершения процесса, с учетом того, что для τ от 0 до $\tau_{\text{кон}}$ концентрация органического вещества в составе отходов изменяется в пределах от S_0 до $S(\tau_{\text{кон}})$, где $S_0 = S(0)$ – начальная массовая относительная концентрация органического вещества в составе отходов, дол. ед. Получим:

$$\left(\frac{1}{K_2} + S_\infty \right) \ln(S - S_\infty) \Big|_{S_0 - S_\infty}^{S - S_\infty} + (S - S_0) = -\left(\frac{K_1}{K_2} + K_3 \right) \tau. \quad (3)$$

Определение кинетических коэффициентов анаэробной ферментации K_1 , K_2 и K_3 из уравнения (1) начинается с уточнения значения предельной остаточной концентрации органического вещества S_∞ . За начальное приближе-

ние к этому значению в анализе результатов экспериментов мы выбирали концентрацию на момент завершения эксперимента [3]. Искомое значение остаточной концентрации органического вещества принималось по соответствию максимуму значения квадрата коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными значениями $S(\tau)$.

Экспериментальные и расчетные данные кинетики анаэробной ферментации, полученные для отходов разного происхождения и состава, представлены в табл. 1. Найденные значения коэффициентов кинетической модели обеспечивают приемлемую точность совпадения экспериментальных и расчетных значений $S(\tau)$ (квадрат коэффициента корреляции для разных типов отходов составил от 0,80 до 0,99).

Анализ зависимости коэффициента прямой биохимической реакции K_1 от температуры сбраживания (см. табл. 1) показывает его увеличение с ростом температуры от +23 до +55°C для всех анализируемых отходов. Наибольшие значения K_1 имеет для смеси отходов нефтепереработки с растительными.

Растительная добавка (картофельная кожура) оказывает на скорость анаэробного сбраживания осадков очистных сооружений действие, аналогичное дополнительному нагреву: увеличивает скорость прямой биохимической реакции (рост K_1 при высокой температуре (+55°C) в 3 раза, а при 23°C почти в 30 раз), одновременно снижая субстратное ингибирование (K_2).

При температурах 23 и 55°C наблюдалось снижение субстратного ингибирования соответственно в 2,2 и 2,7 раза, в то время как рост температуры в том же пределе на тех же отходах, но без добавки, уменьшал ингибирование лишь на 30%. Таким образом, растительная добавка проявляет большую эффективность в снижении субстратного ингибирования, чем температурный фактор.

Абсолютное значение коэффициента K_2 , характеризующего скорость ингибирования субстратом, с ростом температуры уменьшается. Оно также изменяется с ростом начальной концентрации органического вещества. С ростом значений исходного содержания органического вещества в составе отходов растет и абсолютное значение K_3 .

Влияние растительной добавки сказывается на изменении абсолютного значения K_3 : при низких температурах оно больше в 10 раз, а при высоких – в 2 раза. Причем минимум ингибирования продуктами метаболизма (наименьшее значение K_3) наблюдается при температуре +33°C.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные кинетических исследований анаэробного сбраживания

Тип отходов (влажность; S_0 ; О/Н)	Эксперимент		Расчетные значения кинетических коэффициентов и предельной концентрации органического вещества			
	Температура, °C \pm 1,5	Конверсия органического вещества, %	S_{∞} , дол. ед.	K_1 , г/г·сут	$-K_2$, г/г	$-K_3$, г/г·сут
Отходы нефтепереработки (0,963; 0,0245; 1,96)	23	22,45	0,0171	0,0018	40,47	$9,8 \cdot 10^{-5}$
	33	33,88	0,0161	0,0296	30,79	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	55	37,55	0,0153	0,0303	34,00	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Отходы нефтепереработки (0,945; 0,0378; 2,2)	23	10,00	0,0353	0,0011	25,23	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	33	18,00	0,0319	0,0059	23,22	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	55	21,60	0,0294	0,0311	18,88	$2,01 \cdot 10^{-3}$
Отходы нефтепереработки (0,936; 0,0405; 1,72)	55	26,00	0,0266	0,0151	12,74	$6,1 \cdot 10^{-4}$
Отходы нефтепереработки (0,919; 0,0517; 1,76)	55	21,40	0,0389	0,0330	5,30	$1,62 \cdot 10^{-3}$
Отходы нефтепереработки (0,869; 0,0855; 1,89)	55	37,50	0,0478	0,0280	4,99	$1,76 \cdot 10^{-3}$
Смесь отходов нефтепере- работки с растительными (0,933; 0,0471; 2,37)	23	23,00	0,0373	0,0483	11,59	$3,17 \cdot 10^{-3}$
	33	32,00	0,0323	0,0550	8,08	$2,28 \cdot 10^{-3}$
	55	36,00	0,0308	0,1118	6,90	$4,38 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Характеристики отходов, приведенные в колонке «тип отходов», соответствуют влажности образца отходов, начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов (S_0) и соотношению массовых долей органического вещества отходов к неорганическому (О/Н). Соответствующие значения приведены в указанном порядке в скобках после наименования типа отхода.

Таким образом, снижение ингибирования продуктами метаболизма, помимо регулирования значения K_3 температурой, также можно обеспечить за счет изменения организации процесса, а именно периодически выводить из системы часть сбраживаемых отходов и вводить растительную добавку для стимулирования процессов ферментации трудно сбраживаемых отходов нефтепереработки.

Как уже отмечалось выше, полученные экспериментальные данные и результаты расчета коэффициентов кинетической модели (табл. 1) показывают существенные различия значений коэффициентов кинетической модели, в особенности K_2 и K_3 , для различных типов отходов. Это, по-видимому, объясняется как различным соотношением исходной органики и неорганики в отходах, так и различной природой органики в отходах, что создает дополнительные сложности в проектировании метантенков и выборе технологических режимов обработки данных отходов – значения коэффициентов кинетической модели требуют постоянного уточнения.

Проанализируем зависимости предельного значения остаточной концентрации органи-

ческого вещества S_{∞} и значений коэффициентов кинетической модели от исходного состава для отходов очистных сооружений с начальной концентрацией органического вещества от 0,0245 до 0,0855 дол. ед. при термофильном режиме сбраживания (см. данные табл. 1 для +55°C). Предельное значение S_{∞} тем выше, чем выше начальная концентрация органического вещества, и при этом во всех опытах конверсия органического вещества не превышает 40%.

Предел сбраживания зависит от исходного содержания органического вещества, поскольку существует некий вид органики, который не подвергается сбраживанию при данных условиях, а требует дополнительных видов обработки для разложения. Кроме того, в рассматриваемых опытах состав сбраживаемых отходов имеет различное соотношение массовых долей органического вещества отходов к неорганическому (О/Н) и отличается количеством исходного содержания абсолютно сухого вещества (C_0) и, соответственно, качественной характеристикой органического вещества, зависящей от срока и условий хранения отходов на очистных сооружениях. Введем в качестве ме-

ры «старения» отходов безразмерную величину соотношения S_0/C_0 .

Для термофильного режима сбраживания ($T = +55^\circ\text{C}$) на отходах очистных сооружений нефтепереработки константа K_1 имеет практически одно и то же значение вне зависимости от исходного содержания органического вещества и его качественных характеристик. Следовательно, по аналогии с кинетикой биокаталитических процессов, где максимальная скорость роста микроорганизмов принимается как константа при максимальном насыщении субстратом, примем максимальное значение коэффициента скорости сбраживания для отходов нефтепереработки при термофильном режиме сбраживания $K_1 = 0,033$ постоянным для всех типов отходов.

Специфический характер изменения скорости сбраживания на рассматриваемых образцах отходов можно объяснить субстратным ингибированием ферментативных реакций, которые проходят как в области нехватки субстрата (конкурентное ингибирование), так и в области, превышающей значения лимитируемого количества субстрата (неконкурентное ингибирование).

Значения величин скорости процесса увеличиваются с увеличением значения коэффициента K_2 , т. е. при низких значениях концентраций органического вещества. При высоких значениях исходной органики в большей степени начинает сказываться влияние второго слагаемого уравнения (1) – коэффициента K_3 . В нашем случае для $S_0 \geq 0,04$ дол. ед. и при соотношении О/Н = $2 \pm 0,4$ абсолютные значения коэффициента K_2 изменяются от 5,30 до 12,74. В области низких концентраций исходного органического вещества ($S_0 < 0,03$ дол. ед.) значения константы $|K_2| > 20$, т. е. в этом случае скорость процесса в большей степени определяется величиной первого слагаемого уравнения (1). Исследование зависимости K_2 от S_0 для отходов с усредненным составом (О/Н = $2 \pm 0,4$) позволило получить ее аппроксимацию функцией, показанной на рис. 1, и выражение для ее расчета:

$$-K_2 = 0,0646 \cdot S_0^{-1,66}. \quad (4)$$

Исследуем влияние исходного содержания органики и ее природы на скорость протекания химических реакций, которое связано с ингибированием процесса сбраживания продуктами метаболизма (второе слагаемое (K_3) уравнения (1)). Нами установлено, что ингибирование более всего проявляется на высоких концентрациях органического вещества и зависит от влажности отходов. В результате блокирования

продуктами метаболизма доступа микроорганизмов к свежему субстрату происходит снижение скорости сбраживания. Также сказывается «старение» отходов, т. е. расходование части органического субстрата на иловых площадках в аэробных условиях. Ранее проведенными исследованиями была показана практическая целесообразность ведения процесса на высоких плотностях субстрата, поскольку, несмотря на торможение скоростей процесса сбраживания, итоговая производительность процесса сбраживания по целевому продукту была выше [4].

Для описания зависимости K_3 от введенной меры «старения» отходов с использованием метода наименьших квадратов была получена зависимость вида:

$$K_3 = -0,656 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^3 + 0,089 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^2 - 0,00029 \cdot \frac{S_0}{C_0}. \quad (5)$$

Исследование полученной зависимости (5) в рассматриваемом диапазоне концентраций органического вещества подтвердило, что с ростом начальной концентрации скорость анаэробной ферментации снижается за счет ингибирования продуктами сбраживания.

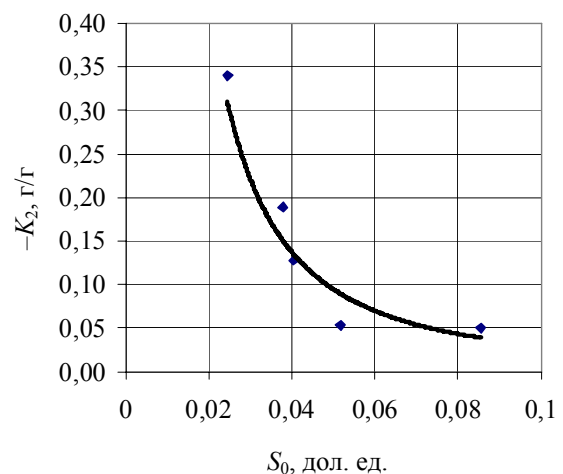


Рис. 1. Зависимость коэффициента субстратного ингибирования K_2 от начальной концентрации органического вещества для отходов с усредненным составом в термофильном режиме сбраживания

С использованием представленной зависимости (4) получим подстановкой в (1) окончательную форму предлагаемой кинетической модели метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки, в которой K_3 определяется с использованием (5):

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{0,033 \cdot S_0^{1,66} \cdot S}{S_0^{1,66} - 0,0646 \cdot S} + K_3. \quad (6)$$

Результаты расчета по разработанной модели для S_{∞} , предельной конверсии и конверсии при $\tau = 20$ сут для отходов нефтепереработки

Тип отходов (влажность; S_0 ; О/Н)	Результаты расчета			Экспериментальная конверсия на 20-е сутки, %
	S_{∞} , дол. ед.	Предельная конверсия, %	Конверсия на 20-е сутки, %	
0,963; 0,0245; 1,96	0,0157	35,90	33,90	36,30
0,945; 0,0378; 2,2	0,0269	28,90	25,40	22,20
0,936; 0,0405; 1,72	0,0274	32,20	27,40	19,75
0,919; 0,0517; 1,76	0,0346	33,20	25,50	16,80
0,869; 0,0855; 1,89	0,0447	47,70	31,60	30,00
0,86; 0,091; 1,88	0,0407	55,30	35,70	29,50
Смесь с растительной до- бавкой 0,933; 0,0471; 2,37	0,0305	35,20	34,60	33,70

Интегрированием (6) получим формулу для расчета времени осуществления процесса до заданной величины конечной концентрации органического вещества в составе отходов:

$$\tau = \int_S^{S_0} \frac{S_0^{1,66} - 0,0646 \cdot S}{K_3 \cdot S_0^{1,66} + (0,033 \cdot S_0^{1,66} - K_3 \cdot 0,0646) \cdot S} dS. \quad (7)$$

Также из (6), аналогично выводу уравнения (2), можно получить формулу расчета предельной концентрации остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной обработки S_{∞} :

$$S_{\infty} = \frac{K_3 \cdot S_0^{1,66}}{0,033 \cdot S_0^{1,66} + 0,0646 \cdot K_3}. \quad (8)$$

С использованием модели (6) и уравнения (8) были получены данные для расчета значений предельной конверсии органического вещества (при $\tau \rightarrow \infty$) и конверсии на 20-е сутки осуществления процесса при $T = 55^\circ\text{C}$ для отходов с разным начальным содержанием органического вещества, а также для смеси отходов с растительной добавкой (см. табл. 2). Как видно, значения S_{∞} для термофильного режима сбраживания, рассчитанные с использованием (8), практически совпадают со значениями, полученными по экспериментальным данным (см. столбец S_{∞} из табл. 1). Аналогично расчетные значения конверсии на 20-е сутки с удовлетворительной точностью совпадают с экспериментальными данными (см. табл. 2 и рис. 2).

Как следует из рис. 2, уже на 11-е сутки для смеси отходов достигается конверсия метаногенеза более 30%, а для отходов нефтепереработки – более 20%. Даже второй результат вполне удовлетворителен для технологии комплексной переработки органосодержащих от-

ходов [4], где следующей деструктивной стадией является термодеструкция, на которой происходит удаление всей оставшейся после метаногенной обработки органики. При этом, с добавкой растительных отходов, можно уменьшить время сбраживания до требуемой величины конверсии или увеличить конверсию органического вещества органосодержащих отходов при определенном времени сбраживания.

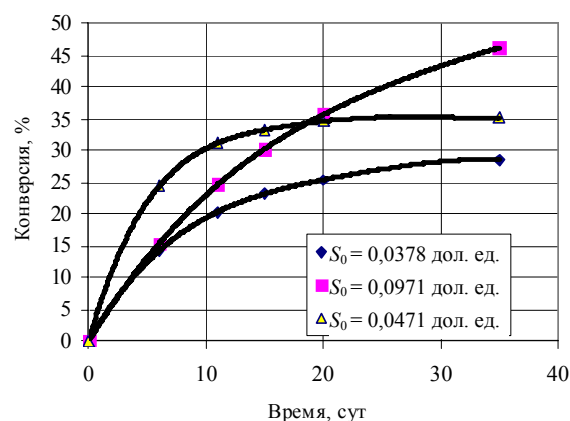


Рис. 2. Изменение расчетной конверсии органического вещества отходов очистных сооружений нефтепереработки ($S_0 = 0,0378$ и $0,0971$ дол. ед.) и их смеси с растительной добавкой ($S_0 = 0,0471$ дол. ед.) во времени для термофильного режима сбраживания

Заключение. Проведенные исследования показали, что для описания метаногенеза органосодержащих отходов можно использовать модификацию уравнения Герберта с кинетическими коэффициентами, учитывающими индивидуальные характеристики отходов (S_0 , S_0/C_0 , О/Н). Экспериментальные данные и результаты моделирования позволили установить следующее:

– на скорость сбраживания влияет как температурный фактор, так и исходный состав сбраживаемых отходов (органосодержащего субстрата);

– добавление растительных отходов в сбраживаемый продукт увеличивает скорость сбраживания (кинетический коэффициент K_1 увеличивается в 3 раза), что позволяет сократить время процесса.

Приведенные результаты подтверждают возможность использования разработанной кинетической модели для описания и прогнозирования протекания процесса анаэробного сбраживания отходов нефтепереработки, в том числе для расчета времени сбраживания, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.

Литература

1. Андреева, Р. А. Комплексная переработка органосодержащих отходов в высококалорийный топливный газ – важное направление

решения экологических и энергетических задач республики Беларусь: обзор. информ. / Р. А. Андреева, Г. Н. Абаев. – Минск: М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды, 2001. – 47 с.

2. Роль метаногенной стадии в составе КПОО / Р. А. Андреева [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 мая 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – С. 237–240.

3. Шевченко, Л. П. Методика расчета кинетических констант анаэробного сбраживания некоторых органосодержащих отходов / Л. П. Шевченко, Р. А. Андреева, Г. Н. Абаев // Вестник Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 75–80.

4. Статкевич, С. А. Моделирование стадии термодеструкции комплексной переработки органосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / С. А. Статкевич. – Новополоцк, 1999. – 229 л.

Поступила 26.03.2012