

УДК 658.512

## НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ОСТАТОК ИЗБЫТОЧНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ И ЕГО РОЛЬ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

*д-р техн. наук, проф. Г.Н. АБАЕВ, канд. техн. наук, доц. Р.А. АНДРЕЕВА,  
канд. техн. наук И.А. ЕЛЬШИНА, Л.П. ШЕВЧЕНКО, Н.Е. ГОРСКИЙ  
(Полоцкий государственный университет)*

*Статья посвящена исследованию свойств неорганического остатка отходов очистных сооружений. Рассматриваемый неорганический остаток является одним из продуктов комплексной переработки органических отходов, технологии, разработанной на кафедре химической техники УО «ПГУ». Результаты проведенных исследований показали, что неорганический остаток обладает важными свойствами и играет существенную роль в рассматриваемой технологии, оказывая влияние на все основные стадии процесса (обезвоживание, метаногенез, термодеструкция, разделение биогаза).*

**Введение.** Неорганический остаток – один из продуктов комплексной переработки органических отходов (КПОО). Ранее мы неоднократно сообщали о технологии КПОО [1 – 12]. Нами было опробовано 22 вида различных органосодержащих отходов: коммунального хозяйства, бытовых, сельского хозяйства и др.

КПОО обеспечивает 100 %-ную переработку органосодержащих отходов, её продукцией являются:

- топливный газ с калорийностью не ниже 11 000 ккал/кг;
- водяной пар, с абсолютным давлением  $p = 5$  атм;
- горячая вода для отопления с температурой  $t = 75...80$  °С;
- продукция теплиц, тепловой режим которых обеспечивается горячей водой КПОО, а углекислота

КПОО используется для развития технологий интенсивного выращивания растений;

- углекислота пищевой ценности;
- неорганический остаток, о котором подробно речь пойдёт в настоящей статье.

### 1. Основы технологии КПОО

На поддержание жизнедеятельности КПОО расходуется не более 15...25 % потенциала органики (в зависимости от региона и времени года), остальное является вышеперечисленной продукцией. Принципиальная схема предлагаемой опытно-промышленной установки КПОО представлена на рисунке 1.

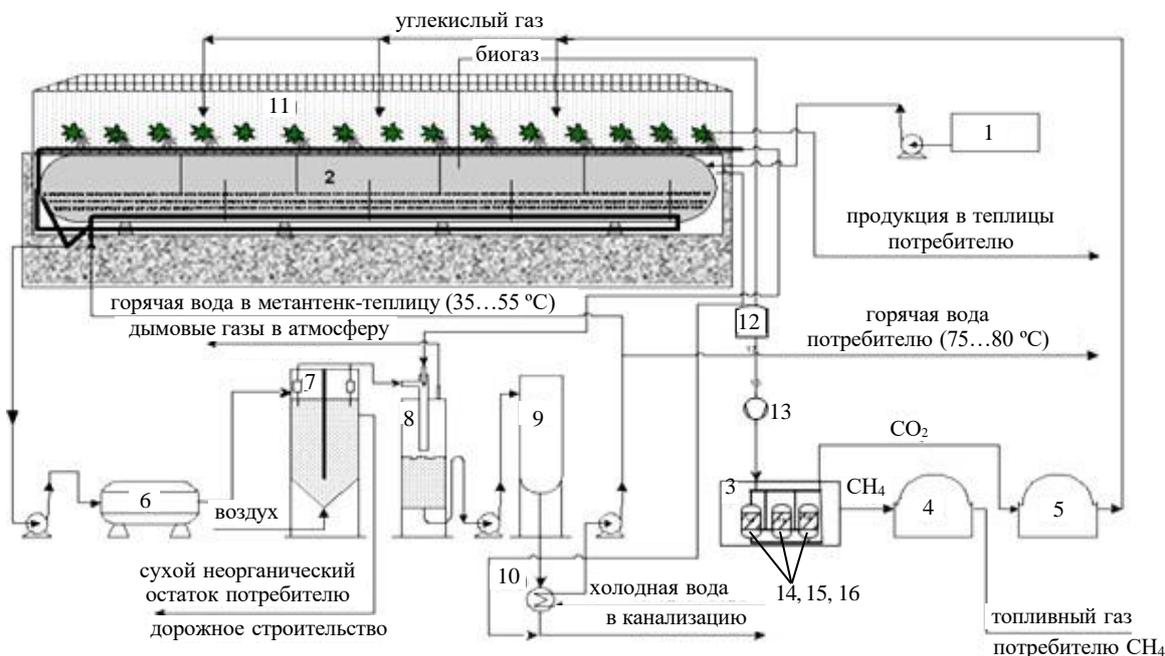


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема КПОО:

- 1 – узел подготовки отходов; 2 – метантенк; 3 – узел газоразделения; 4 – газгольдер CH<sub>4</sub> (топливный газ);  
5 – газгольдер CO<sub>2</sub> (углекислота); 6 – шнековый фильтр-пресс; 7 – реактор термодеструкции;  
8 – струйный абсорбер; 9 – накопитель горячей воды; 10 – теплообменник; 11 – теплица;  
12 – газгольдер биогаса; 13 – компрессор; 14, 15, 16 – адсорберы

14, 15, 16 – адсорберы

Отходы после обезвоживания на центрифуге до содержания абсолютно сухого вещества (АСВ) 9... 10 % масс. направляются в правый крайний отсек метантенка. Время пребывания отходов в метантенке 10...15 суток, температура  $\approx 55$  °С (термофильный режим). Метантенк расположен в бункере под землёй и секционирован по длине вертикальными перегородками. Сверху метантенк может быть закрыт теплицей. Левый крайний отсек метантенка – отстойник, где отходы отстоем концентрируются до АСВ = 10...12 % масс. и из его нижней части направляются на обезвоживание фильтр-прессованием до АСВ = 35...40 % масс. Осветлённая жидкость сливается в канализацию сверху правого, крайнего отсека. Паста с АСВ = 35...40 % масс. шнековым насосом направляется в левую часть реактора термодеструкции с «кипящим» слоем неорганического материала. Реактор термодеструкции может эксплуатироваться в двух режимах:

- 1) пиролиз-термоокислительная деструкция;
- 2) термоокислительная деструкция (на рисунке 1 представлен вариант термоокислительной термодеструкции).

Биогаз из метантенка направляется в узел адсорбционного газоразделения по методу PSA [13] на чистую углекислоту и топливный газ.

При работе реактора термодеструкции по любому из 2-х режимов практически освобождённый от органики неорганический остаток отходов выводится по уровню из правой секции реактора. Циркуляция твёрдой фазы между левой и правой частями реактора с кипящим слоем реализуется по принципу сообщающихся сосудов, а избыток образовавшейся вновь твёрдой фазы выводится. По высоте реактора расположены секционирующие решётки, что приближает реактор к аппарату идеального вытеснения по твёрдой фазе.

Важную роль в КПОО играет использование в составе органосодержащих отходов очистных сооружений избыточного ила и сырого осадка. Определение неорганического остатка как продукта КПОО первоначально авторам казалось естественным, и он оценивался в качестве инертного материала, который может быть использован в строительстве по аналогии с песком. По мере изучения стадий КПОО роль и свойства неорганического остатка проявлялись всё явственней, стало ясно, что он может играть важную роль в самой КПОО и быть использован гораздо эффективней, чем просто инертный материал.

## 2. Химический состав и физико-химические характеристики неорганического остатка КПОО

В таблице приведен химический состав неорганического остатка КПОО при переработке отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

Таблица 1

Состав неорганического остатка КПОО  
при переработке отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» [5]

№ п/п	Компоненты	Состав, % масс.
1	SiO <sub>2</sub>	32,5...43
2	CaO	11,4...18,0
3	Na <sub>2</sub> O	2...2,8
4	K <sub>2</sub> O	12,0...14,6
5	MgO	2,0...2,4
6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0...25,6
7	Ni	0,0034
8	Zn	0,077
9	V	0,07
10	Mo	0,07
11	P	0,39

Как видно из таблицы 1, в состав неорганики, помимо окислов кремния (менее 43 %), входят также окислы кальция, железа, магния, натрия, калия и другие соединения. Присутствие окислов металлов в неорганическом остатке КПОО можно объяснить в первую очередь наличием в сточных водах продуктов коррозии технологической аппаратуры. Очевидно, что неорганический остаток КПОО может значительно отличаться для различных очистных сооружений. Неорганический остаток КПОО является пористым, а его пористость и внутренняя поверхность изменяются в зависимости от способа его получения (в реакторе термодеструкции КПОО с «кипящим» слоем или в муфельной печи). Внутренняя поверхность неорганического остатка может составлять более 60 м<sup>2</sup>/г. Как нами было установлено, обладая специфическими физико-химическими характеристиками, неорганический остаток КПОО влияет на осуществление всех стадий КПОО.

## 3. Влияние неорганического остатка на осуществление стадий КПОО

Обезвоживание отходов происходит при КПОО как до стадии метаногенеза, так и перед подачей отходов на стадию термодеструкции. Обезвоживание до АСВ = 9...10 % масс. на первой стадии необхо-

димо для того, чтобы, с одной стороны, при сохранении времени метаногенной обработки отходов (15... 30 суток) сократить объём метантенка, а с другой – сохранить подвижность реакционной системы при её перемещении по метантенку. Глубокое обезвоживание отходов после их метаногенной обработки до  $ACB = 35...40$  % масс. необходимо для того, чтобы максимально извлечь влагу из отходов с целью термоавтономности и термоэффективности второй стадии переработки органосодержащих отходов. Чем больше влаги из отходов будет удалено в жидком состоянии, тем выше термоэффективность КПОО. Это, пожалуй, одна из главных отличительных особенностей КПОО, по сравнению с биогазовыми установками и другими методами переработки органосодержащих отходов. Как показали наши исследования, неорганический остаток КПОО оказывает положительное влияние на обезвоживание как на первой её стадии, так и на второй.

**3.1. Стадия фильтр-прессования.** Как видно из рисунка 2, добавление неорганического остатка к влажным отходам влияет на  $ACB$  и увеличивает этот показатель при фильтр-прессовании значительней, чем это следует из условия аддитивности. А из рисунка 3 следует, что добавление при обезвоживании в качестве присадки неорганического остатка стадии термодеструкции гораздо эффективней, чем речного песка.

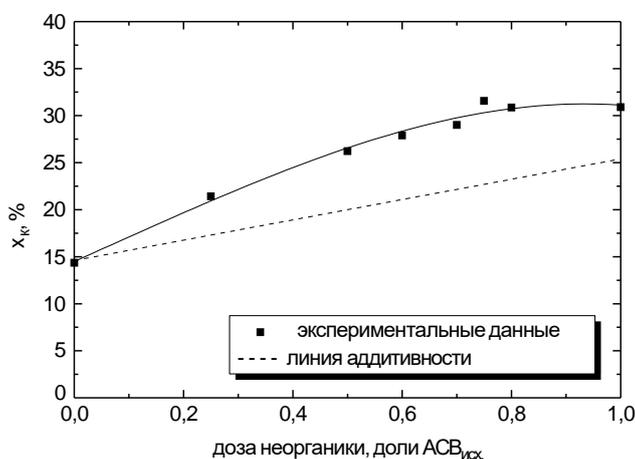


Рис. 2. Влияние дозы неорганики стадии термодеструкции КПОО на результаты фильтр-прессования комбинированного осадка (смесь избыточного ила очистных сооружений с растительной добавкой)

Из рисунка 4 следует, что существует оптимальная доза неорганики при добавлении которой достигается наилучший эффект обезвоживания. Таким образом, становится очевидным (рис. 2 – 4), что добавление неорганического остатка стадии окислительной термодеструкции при обезвоживании органосодержащих отходов даёт положительный эффект как за счёт разрушения флокул, образующих сжимаемый осадок, так и за счёт сорбционного взаимодействия флокул и неорганического остатка.

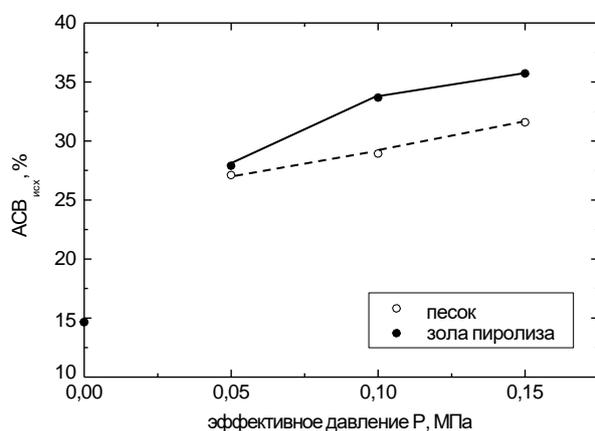


Рис. 3. Влияние степени нагруженности и неорганических добавок на результаты фильтр-прессования

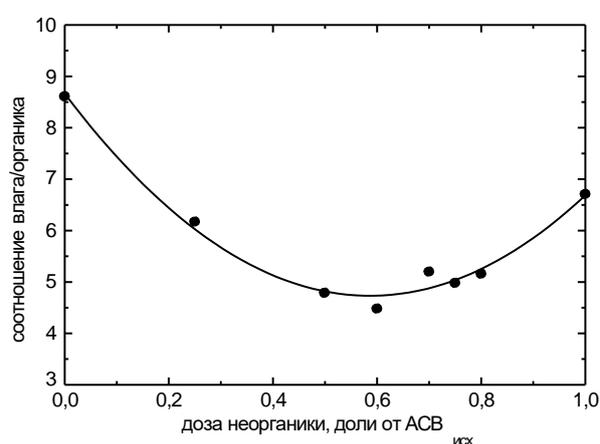


Рис. 4. Зависимость отношения влага/органика от дозы неорганики, добавляемой при обезвоживании активного ила при фильтр-прессовании

Такое различие объясняется, вероятно, различием физико-химических характеристик этих материалов, внутренней поверхности, сорбционными характеристиками неорганики отходов, которые более эффективно разрушают связанную структуру (вода – органика) влажных отходов. Обезвоживание отходов очистных со-

оружений заметно улучшается в результате метаногенной обработки отходов. Положительное влияние метаногенной обработки на обезвреживание тем существенней, чем выше содержание АСВ в отходах.

**3.2. Метаногенная стадия КПОО.** В наших исследованиях и опубликованных работах [10, 11] показано, что органика отходов на стадии метаногенеза не подвергается конверсии на 100 %, при любых технологических условиях, т.е. часть органики отходов в метанообразовании не участвует. На рисунке 5 показана зависимость предельной конверсии органики отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» от соотношения долей органики и неорганики в отходах ( $O/H$ ).

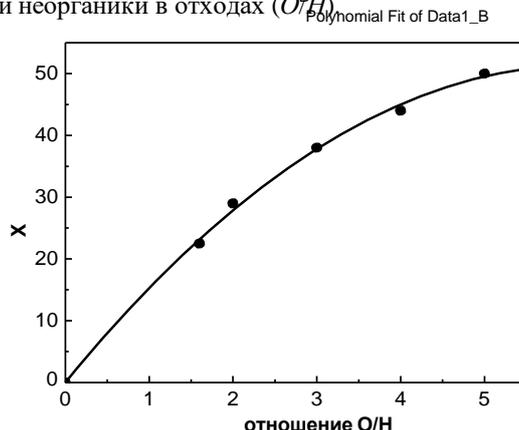


Рис. 5. Зависимость предельной ( $\tau \rightarrow \infty$ ) конверсии органики ( $X$ ) от отношения  $O/H$

Как видно из рисунка 5, неорганический остаток ограничивает метаногенез, и этот факт необходимо учитывать при проектировании метантенков для переработки отходов.

Кинетика метаногенеза, с учётом доли органики  $v$ , не участвующей в метанообразовании, описывается модифицированным уравнением Моно – Герберта [7, 10]:

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

где  $S$  – концентрация субстрата (органики) отходов;  $K_1, K_2, K_3$  – кинетические константы;  $v$  – доля органики, не участвующая в метанообразовании;  $\tau$  – длительность процесса (время пребывания в метантенке для аппарата идеального вытеснения).

Кинетические константы, индивидуальные для различных отходов, рассчитываются по экспериментальным данным и зависят от температуры (растут с ростом температуры сбраживания).

**3.3. Стадия термодеструкции КПОО.** Стадии пиролиза и термоокислительной деструкции КПОО осуществляются до полной утилизации органики при температурах 500...550 °С, что на 200...300 °С ниже, чем в традиционных методах пиролиза и сжигания отходов (без предварительной метаногенной обработки отходов и без специфической неорганики). Есть достаточные основания считать, что неорганика, располагающая развитой поверхностью и содержащая соли тяжёлых металлов, оказывает катализирующее действие на протекание стадий пиролиза и окислительной термодеструкции, чем и объясняется возможное существенное снижение температуры.

Сорбционное разделение биогаза по методу PSA [13], в принципе, позволяет получить на основе биогаза метаногенной стадии КПОО чистую углекислоту и высококалорийный топливный газ, с калорийностью ~ 11 000 ккал/кг. В качестве сорбента для разделения биогаза может быть использован неорганический остаток КПОО. На лабораторной установке по исследованию сорбционных характеристик в качестве адсорбентов для сравнения, помимо неорганического остатка отходов КПОО, использовались также подготовленный активированный уголь и речной песок. Установлено, что кинетическая кривая адсорбции углекислоты на неорганическом остатке имеет вид экспоненты (рис. 6) и удовлетворительно описывается уравнением:

$$p = p^* \cdot (1 - e^{-K_o}), \quad (2)$$

где  $p$  – текущее давление в патроне;  $p^*$  – предельное остаточное давление в патроне;  $K_o$  – критерий контакта адсорбции [7].

$$K_o = \int K \frac{V_{адс} \cdot P_o}{N_o} d\tau = \int const \cdot d\tau \approx \tau, \quad (3)$$

где  $K$  – константа сорбции;  $V_{адс}$  – объем адсорбента;  $p_0$  – начальное давление в патроне;  $N$  – число молей адсорбируемого вещества (углекислоты) в патроне.

Уравнение (2) легко линеаризуется:  $-\ln\left(1 - \frac{p}{p^*}\right) = K_o \cdot \tau$ , а из данных линеаризованной кинетической кривой определяются



Рис. 6. Изменение давления  $p$  (вакуума) в патроне в процессе адсорбции

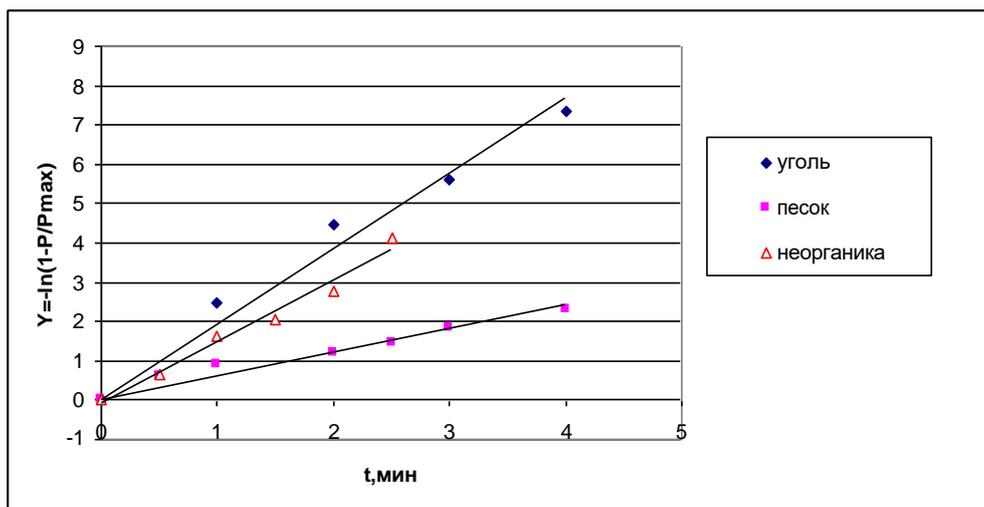


Рис. 7. Зависимость  $-\ln\left(1 - \frac{p}{p^*}\right)$  от времени сорбции  $\tau$

В таблице 2 представлены кинетические характеристики сорбции  $\text{CO}_2$  для всех 3-х материалов.

Таблица 2

Характеристика сорбции  $\text{CO}_2$  различными сорбентами

№ п/п	Наименование сорбента	Температура $t$ , °C	Кинетическая константа $K$	$p^*$ , мм вод. ст.
1	Активированный уголь	35	0,94	17,7
2	Песок	35	0,72	2,53
3	Неорганика	25	1,2	7,07
		35	1,52	12,5
		45	2,14	15,5

Рассчитаны кинетические константы адсорбции  $\text{CO}_2$  для неорганического остатка отходов КПОО для температур: 25, 35 и 45 °C (см. табл. 2). Выполненное экспериментальное исследование сорбционных свойств неорганического остатка КПОО показало, что они вполне соизмеримы со свойствами общепризнанного адсорбента – активированного угля.

Нами проведено обследование действующей водородной установки на предприятии ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), где водород получают паровой конверсией метана и выделяют из реакционной смеси по методу PSA [13], а состав реакционной смеси газов близок к биогазу. В ходе обследования стадии сдвухки было подтверждено, что реакционные газы при их десорбции выделяются в строгой последовательности, позволяющей выделить углекислоту из смеси.

**Заключение.** Выполненное исследование свойств неорганического остатка отходов очистных сооружений показало, что он не является инертным, а обладает важными свойствами и играет существенную роль в технологии КПОО, оказывая влияние на все основные стадии процесса (обезвоживание, метаногенез, термодеструкция, разделение биогаза), что нельзя не учитывать при разработке процесса переработки органосодержащих 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; М-во прир. ресурсов и охр. окр. среды. – Минск, 2001. – 47 с.
2. Способ переработки органосодержащих отходов и установка для его осуществления: пат. 2253 Респ. Беларусь, СО2F 11/04, 11/00 / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева, С.А. Статкевич. – № 960341; заявл. 03.07.96; опубл. 30.09.98 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. вед. Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 13. – С. 158 – 159.
3. Статкевич, С.А. Моделирование стадии термодеструкции комплексной переработки органосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / С.А. Статкевич. – Новополоцк: ПГУ, 1999. – 229 с.
4. Абаев, Г.Н. Техничко-экономическая эффективность комплексной переработки органосодержащих отходов / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева, С.А. Статкевич // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Труды МНТК, Гродно, 1999. – Т. 1. – С. 240 – 243.
5. Рудинская, Т.А. Физико-химические свойства неорганического вещества отходов очистных сооружений нефтепереработки и нефтехимии: дис. магистра техн. наук: 05.17.08 / Т.А. Рудинская. – Новополоцк: ПГУ, 2003. – 61 с.
6. Горский, Н.Е. Выделение углекислоты из биогаза сорбционным методом с использованием неорганического остатка КПОО: дис. магистра техн. наук: 05.17.08 / Н.Е. Горский. – Новополоцк: ПГУ, 2010.
7. Шевченко, Л.П. Методика расчета кинетических констант анаэробного сбраживания некоторых органосодержащих отходов / Л.П. Шевченко, Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 75 – 80.
8. Ельшина, И.А. Моделирование процессов обезвоживания в комплексной переработке органосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / И.А. Ельшина. – Новополоцк: ПГУ, 2006. – 130 с.
9. Роль метаногенной стадии в составе КПОО / Р.А. Андреева [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Труды МНТК, Минск, 28 – 30 мая 2008 г. / УО «БГТУ». – С. 237 – 240.
10. Андреева, Р.А. Изменение влажности и водоотдающих свойств осадков очистных сооружений после их анаэробного сбраживания по технологии КПОО / Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев, Л.П. Моисеенко // Природные ресурсы. – 2008. – № 1. – С. 63 – 68.
11. Абаев, Г.Н. Моделирование кинетики метаногенеза органосодержащих отходов очистных сооружений / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева // Химическая промышленность. – СПб., 2009. – № 8.
12. Абаев, Г.Н. Кинетические закономерности метаногенеза органосодержащих отходов / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева, А.В. Спиридонов // Материалы, технологии, инструмент. – Гомель, 2010. – № 1.
13. Mezei, Sean. Methane Enrichment of Biogas Using Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption / Sean Mezei, Andrew Hall // Электронный журнал Quest Air Technologies. – 2007. – № 1.

Поступила 16.06.2010

#### THE INORGANIC REST OF A WASTE OF TREATMENT FACILITIES AND ITS ROLE IN COMPLEX RECYCLING TECHNOLOGY

G. ABAEV, R. ANDREEVA, I. ELSHINA, L. SHEVCHENKO, N. GORSKIY

*Article is devoted to research of properties of the inorganic rest of a waste of treatment facilities. The considered inorganic rest is one of products of complex recycling technology, the technology developed in Polotsk State University at the Chemical engineering department. Results of the spent researches have shown that the inorganic rest possesses the important properties and game-et an essential role in considered technology, influencing all basic stages of technology (dewatering, methanogenesis, thermodestruction, biogas separation).*