

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 628.336.515

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

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

Предложена методика расчета кинетических констант анаэробного сбраживания органосодержащих отходов по модифицированному уравнению Герберта на примере отходов нефтепереработки и нефтехимии г. Новополоцка. Рассмотрено сбраживание смеси отходов нефтепереработки с бытовыми растительными отходами.

Среди различных методов решения экологических и энергетических проблем важное место занимает анаэробное сбраживание крупнотоннажных органосодержащих отходов.

В данной работе анаэробное сбраживание рассматривается как одна из определяющих стадий комплексной переработки органосодержащих отходов (КПОО) в высококалорийный топливный газ [1].

Основную сложность для моделирования кинетики анаэробного сбраживания представляет стадийность процесса, ограничивающая 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 питательного субстрата. Отличаются также и скорости развития микроорганизмов кислотной ($ч^{-1}$) и щелочной ($сут^{-1}$) стадий. Поэтому скорость реакций преобразования органического вещества отходов зависит от скорости отмирания микроорганизмов отдельных стадий, что требует учета в кинетической модели. Помимо названных особенностей следует учитывать сложность контроля концентрации биомассы в ферментационной среде (крупность микроорганизмов составляет менее одного микрона), а также ее незначительный прирост. Целью работы является поиск наиболее рациональных методов расчета кинетики процессов, протекающих при анаэробном сбраживании.

Объектом исследования в лабораторных условиях стали разнообразные органосодержащие отходы, но наиболее подробно исследовались отходы промышленных очистных сооружений нефтепереработки (ОАО «Нафтан») и нефтехимии (ОАО «Полимир») города Новополоцка. Исследовались также смеси отходов нефтеперерабатывающей промышленности (ОАО «Нафтан») с растительными, в частности, картофельной кожурой, измельченной до крупности 0,5 мм. Смесь готовилась путем добавки растительных отходов к основной массе отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» из соотношения 1:10 по массе. Следует отметить непостоянство состава отходов такого рода.

Отходы промышленных очистных сооружений являются смесью массы сырого осадка, выводимой из сооружений механической очистки сточных вод, и биомассы (в основном микробной) активного ила, выводимой из сооружений биохимической очистки. Состав органического вещества сырых осадков и илов включает кроме специфических производственных отходов также и хозяйственно-бытовые отходы. При этом отходы, поступив на сооружения биохимической очистки (аэротенки, биофильтры), подвергаются окислительной деструкции в разной степени.

Для исследований закономерностей метаногенеза использовали несколько лабораторных установок - анаэроостатов, схема одной из них представлена на рис. 1.

Установка представляет собой термостат, где заданную температуру среды поддерживают с помощью ламп накаливания. Образцы проб помещались в стеклянные емкости (реакторы объемом 100 мл) с резиновой пробкой, герметично соединенные с моноостатом через стеклянные (или газонепроницаемые полимерные шланги) газообразные трубки. Резиновые полимерные переходники соединяют реактор с газовой пипеткой, опущенной в емкость с водой. Перед началом эксперимента установка проверялась на герметичность.

Эксперименты проводили в контактном режиме при температурах (23, 33, 55) $\pm 1,5$ °С. Контроль процесса осуществляли по газовой и плотной фазам по унифицированным методикам. Образцы отходов

(массой $10 \pm 0,5$ г), анаэробно сбраживаемых в анаэроостате, были представлены в двух повторениях. Содержание органического вещества в отходах анализировали ежедневно, начиная с 1-5 суток, и далее на 7, 14, 19, 21, 27, 30, 35 суток. Общая продолжительность периодической ферментации - 35 суток.

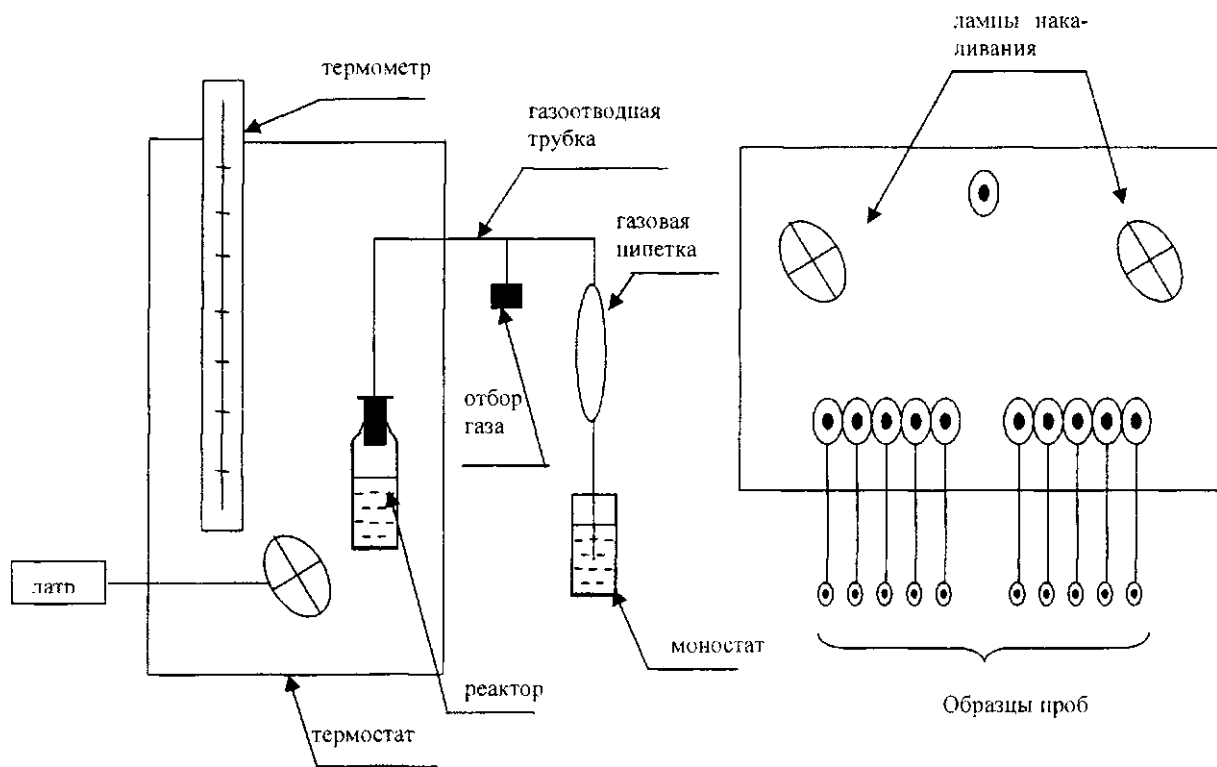


Рис. 1. Схема лабораторной установки

Расчет конверсии органической части образцов отходов на 35-е сутки осуществляли по формуле:

$$X = \frac{S_0 \cdot G_0 - S_k \cdot G_k}{S_0 \cdot G_0} \cdot 100, \%$$

где X – величина конверсии беззольной (органической) части отхода, %; G_0 и G_k – исходная и конечная масса пробы, г; S_0 и S_k – начальное и конечное содержание органического вещества в пробе, % масс.

Анализ всех вышеназванных особенностей позволил выбрать в качестве наиболее приемлемого варианта описания кинетики периодической анаэробной ферментации уравнение Герберта [2]:

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

где S – содержание органического вещества в отходах, г/г; τ – время, сут; K_1 – константа скорости превращения органического вещества, г/г·сут; K_2 – константа ингибирования процесса органическим веществом отходов, г/г; K_3 – константа скорости торможения процесса за счет отмирания бактерий, г/г·сут.

Для получения методики расчета кинетических констант анаэробной ферментации по экспериментальным данным преобразуем (1) следующим образом:

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{d\tau} &= \frac{K_1 S + K_3 (1 + K_2 \cdot S)}{1 + K_2 \cdot S}; \Rightarrow \\ -\frac{dS}{d\tau} &= \frac{(K_1 / K_2) S + (K_3 / K_2) + (K_3 \cdot S)}{1 / K_2 + S}. \end{aligned} \quad (2)$$

Введя замену $K_1 / K_2 = K_4$; $1 / K_2 = K_5$, получаем:

$$\begin{aligned}
 -(K_5 + S) \frac{dS}{d\tau} &= K_4 S + K_3 (K_5 + S); \\
 \frac{K_5 dS}{S + \frac{K_3(S+K_5)}{K_4}} + \frac{S \cdot dS}{S + \frac{K_3(S+K_5)}{K_4}} &= -K_4 d\tau; \\
 \frac{K_5 dS}{S + \frac{K_3 K_5}{K_4 + K_3}} + \frac{S \cdot dS}{S + \frac{K_3 K_5}{K_4 + K_3}} &= -\frac{K_4 (K_4 + K_3)}{K_4} d\tau.
 \end{aligned} \tag{3}$$

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

$$\frac{K_4 \cdot S_\infty}{K_5 + S_\infty} + K_3 = 0.$$

Отсюда

$$S_\infty = -\frac{K_3 \cdot K_3}{K_4 + K_3}.$$

Введем обозначения:

$$a = \frac{K_3 K_5}{K_4 + K_3}; \quad \theta = K_4 + K_3.$$

Таким образом, принятое отношение констант ($-a$) имеет физический смысл предельной массы остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной обработки S_∞ , дол. ед.

С учетом принятых обозначений преобразуем (3):

$$\begin{aligned}
 K_5 \frac{d(S+a)}{S+a} + S \frac{d(S+a)}{S+a} &= -\theta \cdot d\tau; \\
 K_5 \frac{d(S+a)}{S+a} + \frac{d(S+a) \cdot \left(\frac{dS(S+a)}{d(S+a)} - a \right)}{S+a} &= -\theta \cdot d\tau; \\
 K_5 \frac{d(S+a)}{S+a} + \frac{dS(S+a) - a \cdot d(S+a)}{S+a} &= -\theta \cdot d\tau; \\
 K_5 \frac{d(S+a)}{S+a} + \frac{S+a}{S+a} dS - a \frac{d(S+a)}{S+a} &= -\theta \cdot d\tau; \\
 \frac{d(S+a)}{S+a} \cdot (K_5 - a) + dS &= -\theta \cdot d\tau.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Проинтегрируем уравнение (4) от 0 до $\tau (S_0 \geq S \geq S_\infty)$, где S_0 – начальное содержание органического вещества в составе осадка, г/г:

$$(K_5 - a) \ln(S+a) \Big|_{S_0+a}^{S+a} + S - S_0 = -\theta \tau. \tag{5}$$

Обозначим

$$\begin{aligned}
 K_5 - a &= c; \\
 c &= K_5 - \frac{K_3 K_5}{K_4 + K_3} = \frac{K_5 K_4}{K_4 + K_3}.
 \end{aligned}$$

Тогда из (5) получим:

$$\ln \left(\frac{S+a}{S_0+a} \right) = (S_0 - S) \cdot \frac{1}{c} - \frac{\theta}{c} \cdot \tau \tag{6}$$

или в общем виде нелинейная зависимость:

$$\tau = \frac{1}{\theta} \cdot (S_0 - S) - \frac{c}{\theta} \ln \left(\frac{S+a}{S_0+a} \right). \tag{7}$$

Для периодического процесса на момент его завершения: $\tau = \tau_k$, где τ_k – длительность процесса, сут; S_k – содержание остаточного органического вещества в составе сброженных отходов, г/г, тогда (6) имеет вид:

$$\ln\left(\frac{S_k + a}{S_0 + a}\right) = (S_0 - S_k) \cdot \frac{1}{c} - \frac{v}{c} \tau_k.$$

Обозначив

$$\frac{\ln\left(\frac{S_k + a}{S_0 + a}\right)}{S_0 - S_k} = x; \quad \frac{\tau_k}{S_0 - S_k} = y,$$

запишем (6) в виде линейной зависимости:

$$y = \frac{1}{v} - \frac{c}{v} x. \tag{8}$$

Определение кинетических констант прямых и обратных биохимических реакций ферментации (K_1, K_2, K_3) начинается с уточнения остаточной величины беззольного вещества в образцах отходов (a), несброженного на 35 суток. Эту процедуру проводили двумя способами обработки экспериментальных данных по принятому кинетическому уравнению (6). Расчет осуществлялся на ЭВМ с использованием пакетов: «Statistika» – нелинейная форма кинетического уравнения (7); «Excel» – линейная форма кинетического уравнения (8). При этом задавался перебор значений ($a = -S_\infty$) от нуля до значения конечной концентрации органического вещества в отходах на последние сутки протекания процесса (S_k).

Так как максимальные скорости превращения беззольного вещества наблюдаются в первые сутки метаногенеза, при подборе данных используется большее количество точек на начальном участке развития процесса для улучшения качества формального описания кинетической кривой (рис. 2). Искомое значение остаточной концентрации органического вещества принимается при достижении максимальной сходимости экспериментальных и расчетных значений обрабатываемых функций или при максимальном значении коэффициента корреляции ($max R^2$).

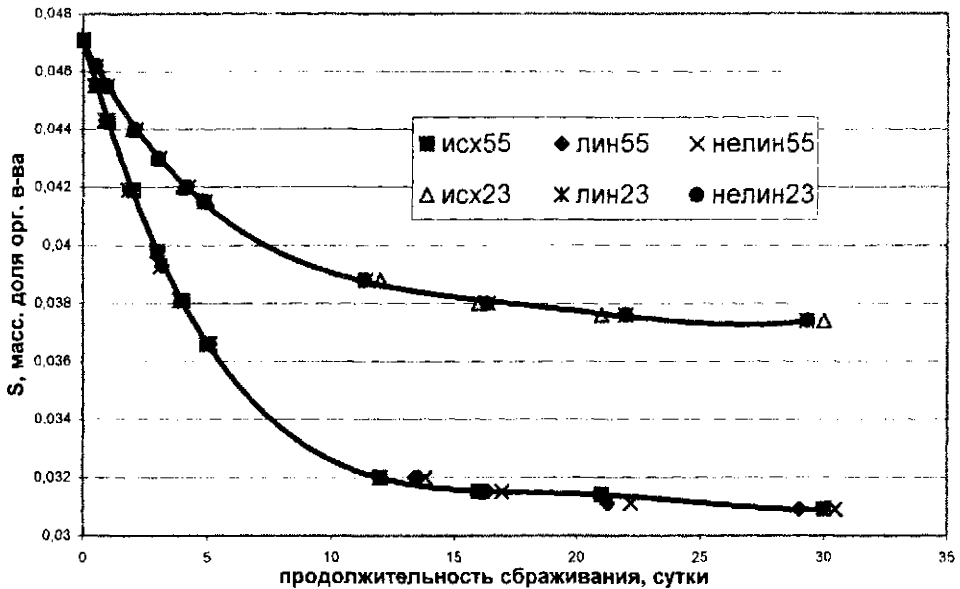


Рис. 2. Изменение беззольного вещества смеси отходов во времени: $S_0 = 4,71$ % масс. верхняя кривая при +23 °С для исходных данных и данных, рассчитанных по уравнениям в линейной и нелинейной форме; нижняя соответственно при температуре сбраживания +55 °С

Использование экспериментальных данных при рассчитанном $a = -S_\infty$, две вышепредложенных формы записи кинетического уравнения анаэробного сбраживания (нелинейная (7) и линейная (8) зависимости) позволяют автоматически определить коэффициенты уравнений c и v . Используя ранее вве-

денные формулы для замены коэффициентов уравнений, можно рассчитать кинетические константы уравнения анаэробной ферментации (1) из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} K_4 = \frac{v \cdot c}{c + a}; \\ K_3 = \frac{v \cdot a}{c + a} \text{ и } \begin{cases} K_1 = K_4 / K_3; \\ K_2 = 1 / K_5; \end{cases} \\ K_5 = c + a. \end{cases}$$

Определено, что значения констант, рассчитанные по двум методам, практически совпадают. Причем лучшая сходимость значений рассчитанных и экспериментальных наблюдалась в случаях максимального значения R_2 .

Результаты экспериментов показали закономерный характер изменения концентрации органического вещества в составе анализируемых отходов в процессе анаэробной обработки. Экспоненциальный характер зависимостей (см. рис. 2), полученных для различных температур, подтверждает возможность описания кинетики процесса уравнением Герберта (1).

Экспериментальные и расчетные данные кинетики анаэробной ферментации отходов различного происхождения и разного состава представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные кинетических исследований анаэробного сбраживания

Отход и его состав (влажность/органическое вещество, дол. ед.)	Эксперимент		Расчет			
	Температура сбраживания, °С ± 1,5	Конверсия беззольного вещества, %	Константы			
			a, дол. ед.	K_1 , г/г·сут	$-K_2$, г/г	$-K_3$, г/г·сут
Отходы нефтепереработки 0,963/0,0245	23	22,45	0,0171	0,001767	40,47	0,000098
	33	33,88	0,0161	0,029631	30,79	0,00095
	55	37,55	0,01525	0,030301	34,00	0,00096
Отходы нефтепереработки 0,945/0,0378	23	10	0,03530	0,001097	25,23	0,00035
	33	18	0,03195	0,005901	23,22	0,00073
	55	21,6	0,02914	0,031085	18,88	0,00201
Смесь отходов нефтепереработки с растительными отходами 0,933/0,0471	23	23	0,0373	0,048261	11,59	0,00317
	33	32	0,03232	0,055011	8,08	0,00228
	55	36	0,03084	0,111769	6,90	0,00438
Отходы нефтехимии 0,961/0,0278	23	28,78	0,0168	0,01459	18,89	0,00036
	33	38,13	0,0157	0,04785	6,92	0,00084
	55	48,92	0,0135	0,08082	1,67	0,00112

Анализ зависимости константы прямой биохимической реакции K_1 от температуры ферментации показывает увеличение K_1 с ростом температуры от 23 до 55 °С для всех анализируемых отходов. Самые большие значения данной константы определены для смеси отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» с растительными отходами. На отходах ОАО «Полимир» значение K_1 значительно выше, чем на отходах нефтепереработки: при высокой температуре (+55 °С) – в 2,5 раза, а при 23 °С почти в 10 раз. Как следует из кинетики, на процесс анаэробного сбраживания (кинетическая область) влияет как торможение субстратом K_2 , так и торможение продуктами метаногенеза K_3 , которое растет (как и K_1) с ростом температуры биохимической реакции. Константа K_2 , характеризующая скорость ингибирования субстратом, увеличивается с ростом температуры, а также с ростом концентрации органического вещества (ОАО «Нафтан», табл. 2). Особенно высокие значения наблюдаются на отходах ОАО «Полимир». Так как значение константы K_2 отрицательное, то ее влияние на скорость процесса снижается с увеличением K_2 (1).

Значения констант K_1 и K_3 практически от начальной концентрации органического вещества (S_0) не зависят на рассматриваемых отходах нефтепереработки (табл. 2).

Анализ кинетических закономерностей и математической обработки дифференциальных уравнений показывает, что существует ограничение на область существования интеграла и, соответственно, скорости протекания процесса:

$$1 + K_2 \cdot S \neq 0 \Rightarrow S \neq -\frac{1}{K_2},$$

т.е. рассчитанные значения констант существуют в узкой области протекания процесса ($K_2 < -34$ только для S_0 до 2,5 % масс.).

Из этого следует, что при высоких концентрациях органического вещества ($S_0 > 10$ % масс.) будет наблюдаться значительное снижение скорости анаэробного сбраживания за счет субстратного ингибирования. Однако ранее проведенные исследования показали практическую целесообразность ведения процесса на высоких плотностях субстрата, поскольку, несмотря на торможение скоростей процесса сбраживания, итоговая производительность метантенка по целевому продукту была выше [3].

Таблица 2

Значение кинетических констант анаэробного сбраживания отходов очистных сооружений нефтепереработки ОАО «Нафтан» с разной начальной концентрацией органического вещества при температуре $+55$ °С

Исходное содержание органического вещества S_0 , %	Кинетические константы				Конверсия X , %
	K_1 , г/г сут	K_2 , г/г	K_3 , г/г-сут	a , дол. ед.	
2,45	0,030301	-34	-0,00096	0,01525	37,5
3,78	0,031085	-18,88	-0,00201	0,02914	21,6
4,05	0,01514	-12,74	-0,00061	0,0266	26
5,17	0,03307	-5,3	-0,00162	0,0389	21,4
8,55	0,02796	-4,99	-0,00176	0,0478	37,5

Анализ кинетических констант процесса показывает, что растительная добавка (картофельная кожура) оказывает на скорость анаэробного сбраживания осадков очистных сооружений действие, аналогичное действию дополнительным обогревом: увеличивает скорость прямой биохимической реакции (рост K_1), одновременно снижая субстратное ингибирование K_2 . При этом снижение субстратного ингибирования при 23 и 55 °С было 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.

Влияние растительной добавки скальвается на изменении значений K_3 при низких температурах в 10 раз, а при высоких в 2 раза, что приводит к снижению скорости ферментации. Причем минимум ингибирования за счет отмирания бактерий наблюдается при температуре 33 °С. Влияние данной константы ингибирования на скорость протекания процесса также предполагается снижать за счет изменения организации процесса. Для поддержания высоких скоростей процесса мы предлагаем периодически выводить из системы часть сбраживаемых отходов и вводить растительную добавку для стимулирования процессов ферментации трудно сбраживаемых отходов нефтепереработки.

С учетом вышеизложенного можно сделать следующие выводы;

- точность исследуемой кинетической модели подтверждается высокой степенью корреляции экспериментальных и расчетных значений изменения концентрации органического вещества в составе отхода для всех типов отходов при различных условиях процесса (см. рис. 2);

- расчет и анализ кинетических констант, выполненных на основе математического моделирования процессов анаэробной ферментации, позволяет реально прогнозировать и управлять скоростью сбраживания проанализированных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2253 РБ, МПК⁶ С 02F 11/04. Способ переработки органосодержащих отходов и установка для его осуществления / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева, С.А. Статкевич (Республ. Беларусь), - № 960341; Заявл. 03.07.96; Опубл. 30.09.98 //Бюл. № 3. - С. 158.
2. Гюнтер Л.И., Гольдфарб Л.Л. Метантенки. - М.: Стройиздат, 1991. - 127 с.
3. Физико-химические закономерности комплексной переработки органосодержащих отходов: Отчет о НИР / Полоцкий гос. ун-т; Рук. Г.Н. Абаев; ГБ-0299; № ГР 1999798. - Новополоцк, 2000. - С. 56.