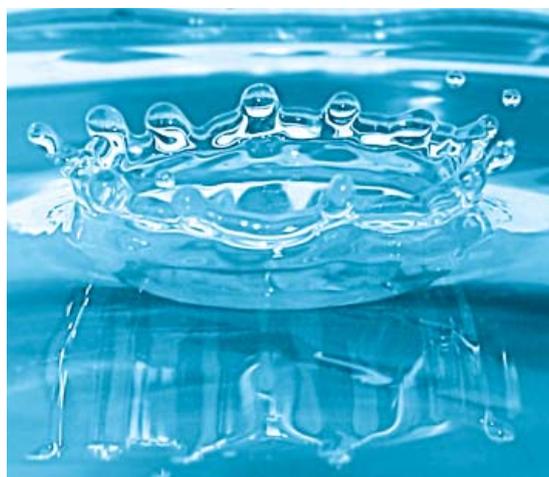


МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА анаэробной переработки **ОТХОДОВ СТОЧНЫХ ВОД** НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Разработана кинетическая модель процесса анаэробной переработки органосодержащих отходов сточных вод нефтепереработки и методика расчёта ее коэффициентов по экспериментальным данным. Исследованы факторы интенсификации процесса, зависимости коэффициентов кинетической модели от исходного состава отходов и температуры процесса. Выведена формула для расчета времени переработки, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.



Введение

Одним из эффективных биотехнологических методов утилизации органосодержащих отходов сточных вод (СВ) является их анаэробная переработка, в которой используется свойство анаэробных микроорганизмов преобразовывать исходное органическое вещество отходов СВ в биогаз, состоящий, в основном, из метана и диоксида углерода. Технологии анаэробной переработки органосодержащих отходов СВ в настоящее время рассматриваются как перспективная альтернатива не только захоронению и складированию, приводящих к отчуждению территорий, загрязнение атмосферного воздуха, почвы, поверхностных и грунтовых воды, но и аэробной переработке. В отличие от аэробной переработки, анаэробные технологии помимо утилизации отходов промышленных стоков позволяют также отчасти решать энергетические проблемы за счет горючего биогаза. Решение экологических проблем утилизации обеспечивается в том числе и известным свойством анаэробной переработки обеззараживать отходы – в процессе обработки погибают

Л.П. Шевченко*,
старший
преподаватель
инженерно-
технологического
факультета,
Полоцкий
государственный
университет,
Республика Беларусь

О.Е. Шестопалова,
кандидат технических
наук, доцент
радиотехнического
факультета,
Полоцкий
государственный
университет,
Республика Беларусь

патогенные микроорганизмы. Также в анаэробном процессе тяжелые металлы превращаются в нерастворимые в воде сульфиды [1, 2].

Изучение кинетических закономерностей анаэробной переработки необходимо для определения оптимального значения начальной концентрации органического вещества в составе отходов СВ, расчета времени пребывания и габаритов аппарата (метантенка), а также для оценки диффузионных ограничений и требований к перемешиванию. Поиск возможных способов интенсификации процесса анаэробной переработки является важной практической задачей [1-3].

Основная сложность моделирования кинетики периодического процесса анаэробной переработки заключается в его многостадийности, ограничивающей возможность использования классических уравнений

* Адрес для корреспонденции: lpshvchenko@mail.ru



ферментативной кинетики Моно и Михаэлиса-Ментен для формального описания одновременно протекающих стадий, а именно кислотного гидролиза и щелочного сбраживания субстрата – органического вещества в составе отходов. Один из вариантов формального учета единовременности и взаимного влияния процессов кислото- и метанообразования основан на введении в модель кинетики функции субстратного ингибирования. Скорости развития микроорганизмов кислотной и щелочной стадий существенно различаются – первая имеет порядок ч⁻¹, вторая – сут⁻¹. 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 обрабатываемых отходах (требуется использование микроскопических методов), а также ее крайне незначительный прирост.

Целью исследования кинетических закономерностей анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ являлось изучение способов интенсификации процесса; разработка методики расчета коэффициентов кинетической модели процесса и времени осуществления процесса, обеспечивающего заданную величину конверсии органического вещества отходов в процессе переработки.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов анаэробной переработки использовались органосодержащие отходы промышленных очистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия, представляющие собой смесь

массы сырого осадка, выводимой из сооружений механической очистки СВ и биомассы (в основном микробной) активного ила, выводимой из сооружений биохимической очистки. Принципиальной 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 условий пребывания отходов на очистных сооружениях. Было установлено, что конверсия органического вещества отходов в процессе переработки зависит от срока хранения на иловых площадках – для отходов с большим сроком хранения конверсия переработки меньше. В качестве альтернативного объекта также исследовалась смесь отходов с растительной добавкой (картофельной кожурой, измельченной до крупности 0,5 мм) в соотношении 1:10 по массе. В качестве базового уравнения для описания кинетики периодического процесса анаэробной переработки было выбрано одно из уравнений модели Герберта, описывающее изменение концентрации органического вещества в процессе переработки. Отказ от описания кинетики процесса по биомассе был обусловлен невозможностью организации достоверного оперативного контроля ее концентрации из-за чрезвычайно малой массы и размеров микроорганизмов, а также их незначительного прироста. Выбранное базовое уравнение имеет вид [4]:

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

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 переработки, соответствующее $\tau \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_\infty = \text{const}$, для которого (1) запишется как:

$$\frac{K_1 \cdot S_\infty}{1 + K_2 \cdot S_\infty} + K_3 = 0, \text{ откуда}$$

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

Полученное соотношение констант (2) имеет физический смысл предельной концентрации остаточного органического вещества

отходов при времени анаэробной переработки τ , стремящемся к бесконечности.

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

$$\frac{\tau}{(S_0 - S)} = \frac{1}{b} - \frac{c}{b} \ln \left(\frac{S - S_{\infty}}{S_0 - S_{\infty}} \right)$$

где $c = \frac{1}{K_2} + S_{\infty}$; $b = \frac{K_1}{K_2} + K_3$ (3)

Введя обозначения:

$$x = \frac{\ln \left(\frac{S - S_{\infty}}{S_0 - S_{\infty}} \right)}{S_0 - S}; \quad y = \frac{\tau}{S_0 - S},$$

запишем (3) в виде:

$$y = \frac{1}{b} - \frac{c}{b} x. \quad (4)$$

Расчет x и y по экспериментальным данным анаэробной переработки отходов позволяет построить линейную аппроксимацию зависимости (4) и определить значения коэффициентов c и b . Для расчета первоначально требуется определить значение предельной

остаточной концентрации органического вещества S_{∞} . За начальное приближение к этому значению в анализе результатов экспериментов мы выбирали концентрацию на момент завершения эксперимента (35-е сут). Искомое значение остаточной концентрации органического вещества принималось по соответствию максимуму значения квадрата коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными значениями $S(\tau)$. С учетом найденного S_{∞} , значения коэффициентов K_1 – K_3 могут быть определены из системы уравнений:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{b \cdot c}{c - S_{\infty}} K_2, \\ K_2 = \frac{1}{c - S_{\infty}}, \\ K_3 = \frac{b \cdot S_{\infty}}{c - S_{\infty}}. \end{cases}$$

Экспериментальные и расчетные данные кинетики анаэробной переработки органосодержащих промышленных стоков, полученные для отходов с различным содержанием абсолютно сухого вещества в составе отходов S_0 , дол. ед., и начальной массовой относительной концентрацией органического вещества в составе отходов S_0 , дол. ед., представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные кинетических исследований анаэробной переработки

| Тип отходов (параметры $C_0; S_0$) | Экспериментальные данные | | Расчетные значения S_{∞} , конверсии органического вещества X и кинетических коэффициентов | | | | |
|--|---------------------------------------|---|---|---------|-----------------|-------------|------------------|
| | Температура переработки, °C $\pm 1,5$ | Конечная концентрация органического вещества S , дол. ед. | S_{∞} , дол. ед. | X , % | K_1 , г/г·сут | K_2 , г/г | K_3 , г/г·сут. |
| 0,037; 0,0245 | 23 | 0,0190 | 0,0171 | 22,45 | 0,0018 | -40,47 | -9,80E-05 |
| | 33 | 0,0162 | 0,0161 | 33,88 | 0,0296 | -30,79 | -9,50E-04 |
| | 55 | 0,0153 | 0,0153 | 37,55 | 0,0303 | -34,00 | -9,60E-04 |
| 0,055; 0,0378 | 23 | 0,0340 | 0,0353 | 10,00 | 0,0011 | -25,23 | -3,50E-04 |
| | 33 | 0,0310 | 0,0319 | 18,00 | 0,0059 | -23,22 | -7,30E-04 |
| | 55 | 0,0296 | 0,0294 | 21,60 | 0,0311 | -18,88 | -2,01E-03 |
| 0,064; 0,0405 | 55 | 0,0300 | 0,0266 | 26,00 | 0,0151 | -12,74 | -6,10E-04 |
| 0,081; 0,0517 | 55 | 0,0406 | 0,0389 | 21,40 | 0,0330 | -5,30 | -1,62E-03 |
| 0,107; 0,0855 | 55 | 0,0534 | 0,0478 | 37,50 | 0,0280 | -4,99 | -1,76E-03 |
| 0,067; 0,0471 (смесь с растительной добавкой) | 23 | 0,0363 | 0,0373 | 23,00 | 0,0483 | -11,59 | -3,17E-03 |
| | 33 | 0,0320 | 0,0323 | 32,00 | 0,0550 | -8,08 | -2,28E-03 |
| | 55 | 0,0301 | 0,0308 | 36,00 | 0,1118 | -6,90 | -4,38E-03 |

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов экспериментов и моделирования, представленных в *табл. 1*, позволяет утверждать, что основным фактором интенсификации процесса переработки следует отнести увеличение температуры и использование растительной добавки. Значение коэффициента прямой биохимической реакции K_1 растет с увеличением температуры для всех типов отходов при одновременном снижении субстратного ингибирования (уменьшении по абсолютному значению коэффициента K_2). Использование растительной добавки обеспечивает большую эффективность в снижении субстратного ингибирования, чем температурный фактор – при температурах 23 и 55 °С для отходов с добавкой наблюдалось снижение субстратного ингибирования, соответственно, в 2,2 и 2,7 раза, в то время как аналогичное увеличение температуры на тех же отходах, но без добавки, уменьшило ингибирование лишь на 30 %. Можно утверждать, что добавка легко конвертируемого углеводного субстрата (картофельная кожура) инициирует конверсию трудно утилизируемого органического вещества промышленных отходов, в основном представленного белками, жирами и углеводородами. Необходимо отметить, что результаты расчета коэффициентов кинетической модели, приведенные в *табл. 1*, показывают существенные различия значений коэффициентов кинетической модели, в особенности K_2 и K_3 , для различных типов отходов без растительной добавки. Это 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 переработки промышленных отходов – значения коэффициентов кинетической модели требуют постоянного уточнения. Для дальнейшего исследования был выбран термофильный режим (см. данные *табл. 1* для температуры процесса +55 °С) как обеспечивающий наибольшую интенсивность переработки. Значение S_∞ в термофильном режиме возрастает с ростом начальной концентрации органического вещества и при этом во всех опытах конверсия органического вещества не превышает 40 %. Предел глубины переработки зависит от исходного содержания органического вещества, поскольку часть органики не подвергается анаэробной переработке и требует дополнительных видов обработки для разложения. Наличие остаточной, не перерабатываемой

Ключевые слова:

анаэробная переработка, промышленные сточные воды, органосодержащие отходы

концентрации органического вещества в периодическом анаэробном процессе отмечают авторы [1, 2, 5].

Для отходов очистных сооружений нефтепереработки без растительной добавки значение константы K_1 имеет практически одно и то же значение вне зависимости от исходного содержания органического вещества и его качественных характеристик. По аналогии с кинетикой биокаталитических процессов, где максимальная скорость роста микроорганизмов принимается как константа при максимальном насыщении субстратом [6], примем максимальное значение коэффициента скорости анаэробной переработки при термофильном режиме $K_1 = 0,033$ постоянным для всех типов отходов.

Специфический характер изменения скорости анаэробной переработки 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). Влияние значения коэффициента субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов K_2 на скорость процесса увеличивается с ростом его абсолютного значения, т.е. при низких значениях начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов влияние субстратного ингибирования больше. При высоких значениях концентрации в большей степени начинает сказываться влияние второго слагаемого уравнения (1) – коэффициента ингибирования процесса продуктами метаболизма K_3 , т.к. в результате блокирования продуктами метаболизма доступа микроорганизмов к свежему субстрату происходит снижение скорости анаэробной переработки.

Исследование зависимости коэффициента субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов K_2 от S_0 позволило получить ее аппроксимацию функцией вида:

$$K_2 = -0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \quad (5)$$

Анализ зависимости коэффициента ингибирования процесса продуктами метаболизма K_3 от характеристик обрабатываемых отходов показало наибольшую корреляцию его значения с безразмерной величиной отношения S_0 к C_0 . Как показали наши исследования, эту величину можно использовать в качестве меры «старения» отходов – качественной характеристики органического

вещества, зависящей от срока и условий хранения отходов на очистных сооружениях. Исследование зависимости K_3 от введенной меры «старения» отходов S_0/C_0 и позволило получить аппроксимацию зависимости $K_3(S_0/C_0)$ функцией вида:

$$K_3 = -0,656 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^3 + 0,089 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^2 - 0,00029 \cdot \frac{S_0}{C_0} \quad (6)$$

С использованием (5) получим подстановкой в (1) окончательную форму предлагаемой кинетической модели анаэробной переработки органосодержащих промышленных стоков, в которой K_3 определяется с использованием (6):

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

Интегрированием (7) получим формулу для расчета время осуществления процесса до заданной величины S конечной концентрации органического вещества в составе отходов, и, следовательно, до заданной величины конверсии:

$$\tau = \int_S^{S_0} \frac{0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot S - 1}{0,033 \cdot S + K_3(1 - 0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot S)} dS \quad (8)$$

Также из модели (7), аналогично выводу уравнения (2), предельная концентрация остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной переработки S_∞ определяется как:

$$S_\infty = -\frac{K_3}{0,033 - 0,0646 \cdot S_0^{-1,66} \cdot K_3} \quad (9)$$

С использованием модели уравнений (6) и (9) был осуществлен расчет значений S_∞ и соответствующей предельно возможной конверсии органического вещества для различных типов отходов (см. табл. 2). Как видно, значения S_∞ для термофильного режима переработки, рассчитанные с использовани-

Таблица 2

Результаты расчета по уравнению (9) предельных параметров анаэробной переработки

| Тип отходов (параметры $C_0; S_0$) | S_∞ , дол. ед. | Предельная конверсия, % |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 0,037; 0,0245 | 0,0157 | 35,90 |
| 0,055; 0,0378 | 0,0269 | 28,90 |
| 0,064; 0,0405 | 0,0274 | 32,20 |
| 0,081; 0,0517 | 0,0346 | 33,20 |
| 0,107; 0,0855 | 0,0447 | 47,70 |

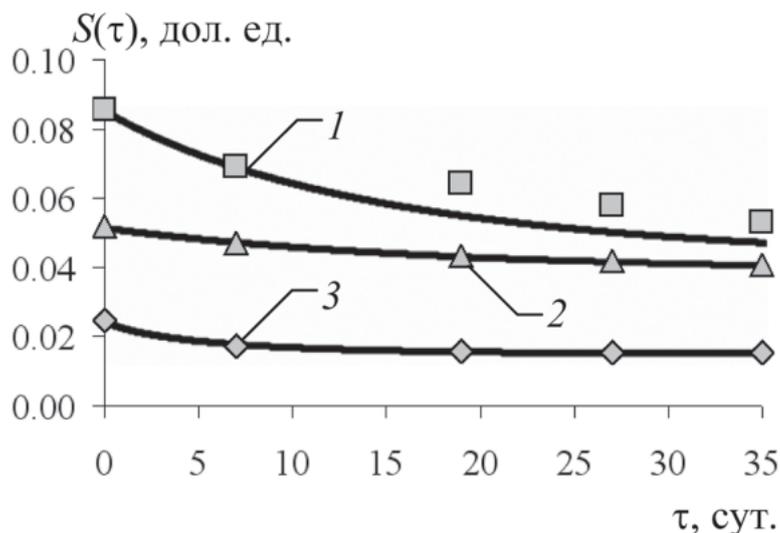


Рис. 1. Экспериментальные данные и модельный расчет зависимостей $S(\tau)$ анаэробной переработки отходов с разными значениями S_0 . 1) $S_0 = 0,0855$; 2) $S_0 = 0,0471$; 3) $S_0 = 0,0245$.

ем (9), практически совпадают со значениями, рассчитанными по экспериментальным данным (см. данные по S_∞ в табл. 1 для температуры процесса $+55^\circ\text{C}$). Выполненный с использованием модели (7) расчет зависимостей $S(\tau)$ для образцов отходов с разными значениями начальной массовой относительной концентрацией органического вещества S_0 также подтвердил удовлетворительную точность предлагаемой модели. На рис. 1 экспериментальные данные изменения концентрации органического вещества в составе осадка в процессе обработки для трех экспериментов показаны условными графическими обозначениями (\square , \triangle и \diamond), а расчетные зависимости $S(\tau)$ – сплошными линиями.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для описания кинетики анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ можно использовать модификацию уравнения Герберта, учитывающую зависимость кинетических коэффициентов от индивидуальных характеристик отходов: начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов S_0 и введенной меры «старения» отходов – отношения S_0 к содержанию абсолютно сухого вещества в составе отходов C_0 . Экспериментальные данные и результаты моделирования позволили установить следующее:

- ♦ скорость переработки определяется температурой процесса, исходным составом

и индивидуальными характеристиками конкретного типа отходов;

• глубина переработки ограничивается предельно возможной величиной конверсии органического вещества, которая зависит от индивидуальных характеристик отходов;

• добавление растительных отходов в промышленные существенно увеличивает скорость переработки.

Приведенные результаты подтверждают возможность использования разработанной модели для описания кинетики процесса анаэробной переработки органосодержащих отходов промышленных СВ, в том числе для расчета времени переработки, обеспечивающего предельно возможную или заданную 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. // Минво. прир. ресур и охр. окр. среды. Минск, 2001. 47 с.

2. Гюнтер Л.И. Метантенки / Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольдфарб. М.: Стройиздат, 1991. 128 с.

3. Андреева Р.А. Роль метаногенной стадии в составе комплексной переработки органосодержащих отходов / Р.А. Андреева, Л.П. Шевченко, Г.Н. Абаев и др. // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Труды междунар. науч.-тех. конф., Минск, 2008. Минск: УО «БГТУ». С.237-240.

4. 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.

5. Ермоленко О. Дослідження біоконверсії органічної маси шляхом ферментації / О. Ермоленко, Д. Довгенко, Л. Одуд. Электронный ресурс: <http://www.ndipvt.odg.ua/konf/8/18.htm>.

6. Бирюков В.В. Оптимизация периодических процессов микробиологического синтеза / В.В. Бирюков, В.М. Кантере. М.: Наука, 1985. 292 с.



L.P. Shevchenko, O.E. Shestopalova

ANAEROBIC DIGESTION PROCESS OF OIL-PROCESSING WASTE WATERS: MODELING OF KINETICS

The kinetic model for anaerobic digestion process of oil-processing waste waters has been developed. Calculation methods based on experimental data have been presented. Intensification

factors and the process temperature and initial waste composition variations of kinetic model coefficients are represented. The dependence for calculation anaerobic digestion time ensuring

the required waste organic matter conversion has been obtained.

Key words: anaerobic digestion, industrial sewage, organic wastes