

УДК 575.174.015: 579.851: 579.26: 57.08: 579.6: 582.1: 628.3: 628.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АППАРАТА ВИХРЕВОГО СЛОЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТАНОВОГО СБРАЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Ю.В. Литти, Д.А. Ковалев**, А.А. Ковалев**, И.В. Катраева***, А.Н. Ножевникова**

**ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия*

***ФНАЦ ВИМ, Москва, Россия*

****ННГАСУ, Нижний Новгород, Россия*

В настоящее время в России ежегодно образуется около 30 млн. т твердых коммунальных отходов (ТКО) и 20 млн. т осадков сточных вод (ОСВ), которые практически полностью (на 97 %) захораниваются на полигонах ТКО. Площадь, занимаемая полигонами ТКО в России, превышает 40 000 га и ежегодно увеличивается на 2.5–4 % (Харитонов и Корнилаев, 2005). Несмотря на наличие ряда программ по развитию и реконструкции полигонов, большинство из них не соответствуют современным стандартам и являются экологически опасными объектами.

Анаэробное метановое сбраживание является наиболее перспективным способом переработки органических отходов, т. к. позволяет стабилизировать органическое вещество отходов, а также получить полезные продукты в виде биогаза и биоудобрения. Дegrадация органического вещества в анаэробных условиях – это микробиологический процесс, который включает в себя четыре основные стадии: гидролиз, брожение (кислотогенез), ацетогенез и метаногенез. Многие исследователи сходятся во мнении, что гидролиз является основной лимитирующей стадией всего процесса. Скорость гидролиза полимеров с образованием мономеров существенно зависит от соотношения площади к объему частиц субстрата, что обуславливает их доступность для гидролитических микроорганизмов, которым необходим непосредственный контакт с поверхностью гидролизуемых веществ.

ТКО на 50–60 % состоит из органической фракции (ОФ-ТКО) – из которой около половины представлено биоразлагаемыми компонентами (Ножевникова с соавт., 2016). ОФ-ТКО – гетерогенная масса с неравномерным, трудно контролируемым составом с преобладанием крупных фракций. ОСВ состоят из первичного осадка и избыточного активного ила. Активный ил – сложный комплекс, состоящий из клеток микроорганизмов с плотной клеточной стенкой, неорганических включений и внеклеточных полимерных веществ, объединенных во флоккулы (Козлов с соавт., 2012). Наличие крупных частиц ОФ-ТКО и высокая устойчивость флоккул активного ила к биодegrадации негативно влияет на характеристики анаэробного сбраживания и часто приводит к необходимости увеличения времени удержания в анаэробных реакторах, низкой степени разложения органического вещества и невысокому выходу метана.

Для увеличения биодоступности и эффективности массообмена между частицами органического отхода и гидролитическими микроорганизмами целесообразно проводить его предварительное измельчение. В работе был использован новый, перспективный способ предобработки в аппарате вихревого слоя (АВС). АВС представляет собой трубу, помещенную вместо ротора в статор асинхронного электродвигателя. В трубе на обрабатываемую смесь воздействуют электромагнитное поле, создаваемое обмотками статора, и интенсивно и хаотичнодвигающиеся ферромагнитные тела, создающие вихревой слой. В этом слое реализуются все возможные механические виды воздействия на измельчаемый материал: удар, истирание, кавитация, даже происходит электролиз, если в системе есть вода. АВС в настоящее время считается одним из наиболее эффективных оборудования для измельчения. По сравнению с вибро- и шаровыми мельницами, удельная мощность АВС выше на несколько порядков, а энергоэффективность, за счет отсутствия узлов трения – в 3–5 раз (<http://apparat-nn.ru/>). Хотя АВС известны в промышленности достаточно давно, возможность их применения для предобработки органических отходов и повышения эффективности метанового сбраживания ранее практически не изучалось.

Целью работы было исследовать влияние предобработки осадков сточных вод и органической фракции ТКО на эффективность последующего метанового сбраживания. Эффективность предобработки в АВС и метанового сбраживания оценивали, соответственно, по изменению гранулометрического состава отхода и кинетических параметров процесса.

Исследования проводили на экспериментальной установке – АВС (Рис. 1), которая работала следующим образом: в емкость исходного субстрата (8) загружался органический отход, с помощью насоса (7) смесь с расходом 2 л/мин прокачивалась через рабочую камеру (2). Под действием вращающегося магнитного поля, создаваемого индуктором (1), ферромагнитные частицы (истираемый рабочий орган), расположенные в камере, совершали интенсивные колебательные и вращательные движения. Частота вращения магнитного поля составляла 80 Гц. Обработанный органический отход через патрубок выгрузки 4 сливался в емкость 9.

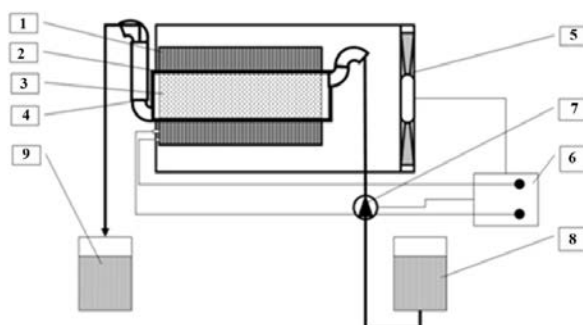


Рисунок 1 – Технологическая схема экспериментальной установки – аппарат вихревого слоя (АВС): 1 – индуктор; 2 – рабочая камера; 3 – стальные иглы; 4 – патрубок выгрузки; 5 – вентилятор воздушного охлаждения; 6 – шкаф управления с частотным преобразователем; 7 – перистальтический насос; 8 – емкость исходного субстрата; 9 – емкость обработанного продукта

В качестве объектов исследования использовали ОСВ Люберецких очистных сооружений (г. Москва) и модель ОФ-ТКО. Для обеспечения постоянства состава, в качестве ОФ-ТКО использовали комбикорм К-65. Продолжительность обработки ОСВ и ОФ-ТКО в АВС составляла 0, 37.5, 75, 150 и 300 секунд (сек). Анаэробное сбраживание проводили при постоянном перемешивании в термостатируемом шейкере в термофильных условиях (55 °С), во флаконах объемом 120 и 250 мл, в которых около половины объема занимала сбраживаемая масса, а вторая половина приходилась на газовую фазу. Все эксперименты ставили в 2-х повторностях, в том числе и контроль (инокулят с добавлением воды вместо субстрата).

Гранулометрический состав ОСВ и ОФ-ТКО до и после обработки определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора размеров частиц «Shimadzu SALD-2300» (Япония). На рисунке 2 показаны дифференциальные функции распределения (F, %) частиц по размерам для образцов с разной продолжительностью обработки.

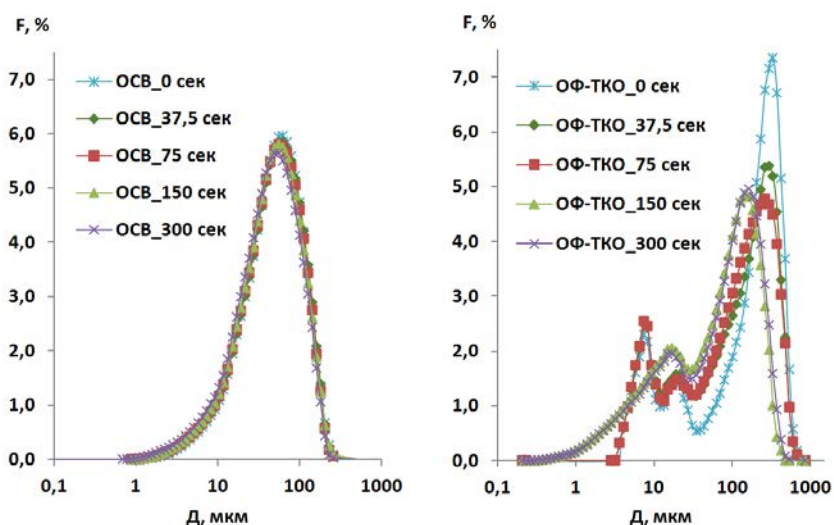


Рисунок 2 – Зависимость гранулометрического состава ОСВ (слева) и ОФ-ТКО (справа) от продолжительности обработки в аппарате вихревого слоя

Размер частиц, содержащихся в необработанной ОФ-ТКО, составлял от 3.6 мкм до 675 мкм, наибольшее количество частиц имели диаметр 293–330 мкм. В результате обработки в АВС происходило значительное измельчение, в частности после обработки в течение более 150 сек минимальный и максимальный размеры частиц ОФ-ТКО снижались до 0.3 и 532 мкм, соответственно. Также снижался диаметр, который имели наибольшее количество частиц ОФ-ТКО, до 260–330 мкм, 231–293 мкм, 143–182 мкм и 127–182 мкм, соответственно, при продолжительности обработки 37.5, 75, 150 и 300 сек.

Размер частиц, содержащихся в необработанном ОСВ, составлял от 1 мкм до 260 мкм, наибольшее количество частиц имели диаметр 55–70 мкм. После обработки в АВС происходило ожидаемое, но не столь значительное измельчение флюкул ОСВ, как при обработке ОФ-ТКО. Наибольшее снижение размера частиц наблюдали после обработки в течение 300 сек, при этом минимальный и максимальный размеры ОСВ снижались до 0.68 и 230 мкм, соответственно. Также снижался диаметр, который имели наибольшее количество частиц ОСВ, до 50–70 мкм, 49–65 мкм, 49–62 мкм и 43–62 мкм, соответственно, при продолжительности обработки 37.5, 75, 150 и 300 сек.

В качестве основных показателей гранулометрического состава использовали медианный диаметр D50 (средний диаметр, по отношению к которому одна половина всех частиц ОСВ по массе будет крупнее, а другая – мельче) и диаметр D90 (диаметр, по отношению к которому 90 % всех частиц пробы по массе будут мельче). При обработке ОФ-ТКО в АВС происходило значительное снижение параметров D50 и D90, однако снижение происходило неравномерно (табл. 1). Так, в расчете на продолжительность обработки, снижение D50 и D90 было максимальным при обработке ОФ-ТКО в АВС в течение 37.5 и 150 сек.

В ходе обработки ОСВ в АВС происходило уменьшение как среднего (на 6 мкм или 11.5 % при 300 сек), так и максимального (на 9 мкм или 6.4 % при 300 сек) размеров частиц (табл. 1). Следует, однако, отметить, что при использованном режиме работы АВС снижение размеров частиц ОСВ происходило не так значительно, как в случае с ОФ-ТКО. Вероятно, это связано с изначально более мелкими частицами, содержащимися в ОСВ, а также более высокой устойчивостью частиц, в частности флюкул активного ила, к механическому измельчению за счет ударного воздействия.

Таким образом, эффективность снижения размеров частиц органических отходов в результате обработки в аппарате вихревого слоя значительно зависит от начального размера частиц. При этом, чем больше начальные размеры частиц, тем более эффективным будет измельчение.

Таблица 1. Зависимость параметров D50 и D90 от продолжительности обработки ОСВ и ОФ-ТКО в аппарате вихревого слоя (АВС)

Время обработки в АВС, сек	ОСВ D50, мкм	ОСВ D90, мкм	ОФ-ТКО D50, мкм	ОФ-ТКО D90, мкм
0	47.5	116.6	183.2	385.4
37.5	47.1	117.1	118.3	346.0
75	45.8	114.2	112.1	338.5
150	44.8	113.2	67.2	207.6
300	42.0	109.1	69.9	209.2

Результаты эксперимента по метаногенному сбраживанию ОСВ и ОФ-ТКО представлены на рисунке 3. В начальные 5–7 суток эксперимента во флаконах с образцами ОСВ и ОФ-ТКО, обработанными в АВС, наблюдалась более высокая скорость образования метана, чем в необработанных образцах (ОСВ_0 сек и ОФ-ТКО_0 сек), причем наиболее заметной разница была в эксперименте с ОФ-ТКО. Небольшое накопление летучих жирных кислот (ЛЖК) происходило во всех флаконах, кроме инокулята, однако их суммарная концентрация не превышала 0.7 г./л и снижалась до 0.3 г./л после 4–7 суток эксперимента, что свидетельствовало о стабильной работе метаногенного сообщества, содержавшегося в исходном инокуляте (Angelidaki and Sanders, 2004). Из рисунка 3 видно, что конечный выход метана был практически одинаковым независимо от времени обработки в АВС и составлял 290–300 и 316–340 мл CH₄/г ОВ субстрата, соответственно, для ОСВ и ОФ-ТКО. В то же время, содержание метана в биогазе, характеризующее его теплотворную способность, увеличивалось после обработки субстратов в АВС, и было максимальным при наиболее длительной обработке (табл. 2). Так, при продолжительности обработки ОСВ и ОФ-ТКО в АВС в течение 300 сек, среднее содержание CH₄ в биогазе увеличивалось на 6.4 и 6.3 %, соответственно.

Степень разложения органического вещества ОСВ и ОФ-ТКО после обработки в АВС увеличилась в среднем на 8.5 и 15.7 % (табл. 3). Более эффективное разложение органического вещества обработанной ОФ-ТКО, по всей видимости, напрямую связано с лучшим измельчением в АВС (табл. 1).

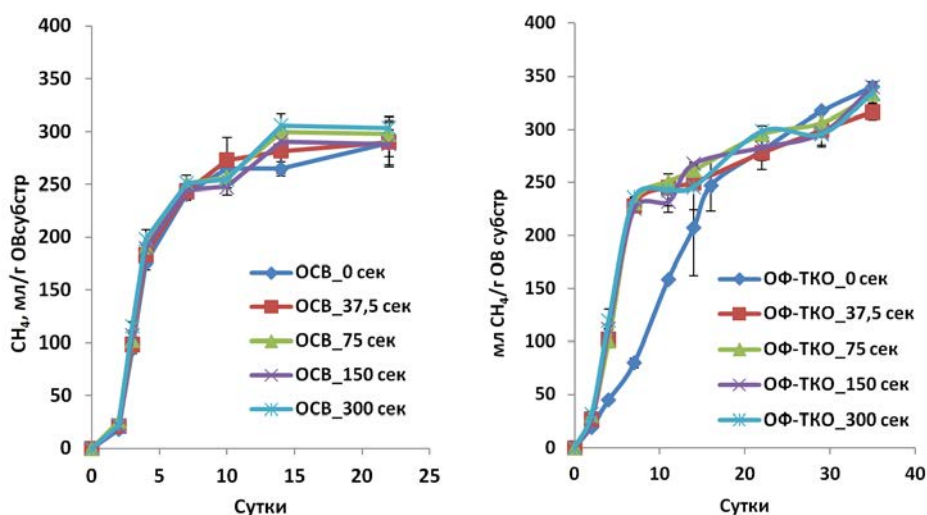


Рисунок 3 – Динамика образования метана в процессе термофильного сбраживания ОСВ (слева) и ОФ-ТКО (справа), измельченных в АВС при разной продолжительности обработки.

Исследование кинетики метаногенеза проводили путем внесения экспериментальных данных по образованию метана в модифицированное уравнение Гомперца (МУГ) (1) и уравнение первого порядка (УПП) (2),

$$P_{МУГ} = \gamma \exp \left(-\exp \left(\frac{K(\lambda - t)e^1}{\gamma} + 1 \right) \right) \quad (1)$$

$$P_{УПП} = P_{\max} (1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

где $P_{МУГ}$ и $P_{УПП}$ – кумулятивное производство метана (л/г ОВ субстрата) за время t , γ – потенциальный выход метана (л/г ОВ субстрата), K – максимальная скорость выхода метана (л / (г ОВ сутки)), λ – продолжительность лаг-фазы (сутки), t – время, при котором рассчитывается кумулятивный выход метана (сутки), $P_{\max}$ – максимальный выход метана (мл/г ОВ), k – константа гидролиза (сутки⁻¹).

В таблице 2 представлены основные кинетические константы образования метана из ОСВ и ОФ-ТКО. В качестве параметра для оценки общей продолжительности процесса анаэробного сбраживания использовали время, необходимое для получения 90 % потенциального выхода метана ($T_{90\%}$). Параметр $T_{90\%}$ можно использовать для оценки времени удержания в анаэробных реакторах, работающих в непрерывном режиме, а также для прогнозирования эффективности биоконверсии органического вещества в биогаз, скорости образования и удельного выхода метана (Mao et al., 2017). Если вычесть из $T_{90\%}$ лаг-фазу (λ), то можно определить эффективную продолжительность метаногенного разложения органического отхода ($T_{эфф.}$), т. к. лаг-фаза в непрерывном процессе практически отсутствует.

Из данных, представленных в таблице 3, видно, что МУГ (ур. 1) и УПП (ур. 2) с высокой достоверностью описывают процесс термофильного анаэробного сбраживания ОСВ и ОФ-ТКО, о чем говорит высокое значение коэффициента корреляции R^2 (0.93–1.00). Потенциальный выход метана γ при обработке ОСВ в АВС немного увеличивался, в среднем на 3 %, при этом какой-либо корреляции увеличения параметра от времени обработки в АВС не наблюдалось. В то же время, параметр γ , рассчитываемый с помощью МУГ (ур. 1), в эксперименте с ОФ-ТКО снижался в среднем на 9.3 % после обработки в АВС, причем с увеличением продолжительности обработки в АВС этот параметр немного увеличивался.

Максимальная скорость метанообразования (К) из ОСВ положительно коррелировала со временем обработки в АВС, причем наибольший рост параметра К наблюдался при обработке в течение 150 сек и более (на 10–13 %). После обработки ОФ-ТКО в АВС происходил более, чем 2-х кратный рост параметра К. Интересно, что увеличение продолжительности обработки ОФ-ТКО более 37.5 сек практически не влияло на рост максимальной скорости метанообразования.

Лаг-фаза процесса (λ), обусловленная адаптацией инокулята к «ударной» нагрузке по ОВ в самом начале эксперимента, проводившегося в периодическом режиме, слабо зависела от наличия и времени предобработки ОСВ в АВС, и составляла в среднем 1.83 суток. Вследствие лучшего измельчения, лаг-фаза в эксперименте с ОФ-ТКО уменьшалась тем сильнее, чем дольше происходила предварительная обработка в АВС. Так, после 300 сек обработки ОФ-ТКО в АВС, снижение λ составило почти 62 % (на 1.5 суток).

Время $T_{90\%}$, составляло от 5.73 до 6.45 суток и несколько увеличивалось при обработке ОСВ в АВС. Такая же зависимость наблюдалась и для параметра $T_{эфф.}$, получаемого после вычета лаг-фазы λ из $T_{90\%}$. Частичное механическое разрушение флокул активного ила, вероятно, привело к выделению в среду слаборастворимых и, возможно, трудноразлагаемых в анаэробных условиях внеклеточных полимерных соединений. Это подтверждается тем, что процесс метаногенеза из образцов ОСВ, обработанных в АВС в течение 75, 150 и 300 с, имел 2 выраженные фазы, до 7-х и после 10-х суток эксперимента, между которыми образования метана не наблюдалось (рис. 3, слева).

В то же время, параметры $T_{90\%}$ и $T_{эфф.}$ после обработки ОФ-ТКО в АВС снижались значительно, более чем в 2 раза (табл. 2). При этом, с увеличением продолжительности обработки ОФ-ТКО параметры $T_{90\%}$ и $T_{эфф.}$ несколько увеличивались (на 1 и более суток), что вероятно также связано с выделением в среду трудноразлагаемых органических соединений, как и в случае с ОСВ. Попадание в сбраживаемую смесь частиц металла вследствие механического разрушения игл в рабочей камере (рис. 1) также могло оказать влияние на рассчитываемые параметры.

Таблица 2 – Зависимость характеристик и кинетических параметров процесса анаэробного сбраживания ОСВ и ОФ-ТКО от продолжительности обработки в аппарате вихревого слоя (АВС)

Параметр	Единица измерения	Время предобработки ОСВ в АВС, сек					Время предобработки ОФ-ТКО в АВС, сек				
		0	37.5	75	150	300	0	37.5	75	150	300
Удаление ОВ субстрата	%	38.1	39.5	40	40.3	41.5	56	64.6	59.9	70.4	64.2
pH конечное	–	7.69	7.53	7.37	7.33	7.35	7.06	6.94	6.64	6.94	6.9
CH ₄ в метане	%	76.2	79.5	79.2	76.2	83.1	58.8	60.6	61.2	62.1	62.5
Модифицированная модель Гомперца											
γ	мл CH ₄ /г ОВ	268.5	275.9	280	270.2	281.5	339.1	285.1	311.5	312.4	321.4
К	мл CH ₄ /(г ОВ сутки)	83.1	83.7	85.4	91.5	93.9	18.5	41.4	39.2	41	38.8
λ	сутки	1.88	1.82	1.78	1.85	1.81	2.42	1.46	1.21	1.22	0.93
$T_{90\%}$	сутки	5.74	6.1	6.34	5.82	6.45	24.3	9.7	10.7	10.3	10.8
$T_{эфф.}$	сутки	3.86	4.27	4.57	3.96	4.64	21.9	8.2	9.5	9.1	9.9
R ²	–	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	1.00	0.97	0.97	0.97	0.97
Модель первого порядка											
k	сутки ⁻¹	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.067	0.153	0.146	0.150	0.157
R ²	–	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.98	0.96	0.96	0.96	0.97

Константа гидролиза k, полученная из кинетической модели первого порядка (ур. 2), использовалась для оценки пригодности ОСВ и ОФ-ТКО для анаэробного сбраживания и оценки стадии, ограничивающей скорость процесса. Чем выше константа k, тем лучше идет процесс анаэробного сбраживания. Из представленных в таблице 2 данных видно, что k практически не зависела от времени обработки ОСВ в АВС, однако значительно (в 2.2–2.3 раза) увеличивалась после обработки ОФ-ТКО в АВС.

В целом, можно сделать вывод, что эффективность измельчения органических отходов, таких как ОСВ и ОФ-ТКО, в аппарате вихревого слоя значительно зависит от начального размера частиц; чем больше начальные размеры, тем более эффективным будет измельчение. Осадки сточных вод состоят из небольших частиц, поэтому влияние обработки в АВС (при использованных в работе технологических режимах) на эффективность анаэробного сбраживания ОСВ было минимальным. В то же время, предобработка ОФ-ТКО в АВС приводила к значительному улучшению характеристик анаэробного сбраживания, описываемых кинетическими константами метаногенеза. Следует отметить, что целесообразным представляется обработка ОФ-ТКО в АВС не более 0.5 минут (≈ 37.5 сек), так как при более длительной обработке характеристики процесса анаэробного сбраживания улучшались незначительно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25042.

ЛИТЕРАТУРА

Харитонов Н.В., Корнилаев Е.М. Оценка воздействия полигонов захоронения ТБО на подземные воды: сб. докл. 4-го Межд. конгр. по управлению отходами «ВейстТэк-2005». Москва, 31 мая – 3 июня 2005 г.

Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов: коллективная монография / общая ред. и составл. А.Н. Ножевниковой, А.Ю. Каллистова, Ю.В. Литти, М.В. Кевбрина; – М.: Университетская книга, 2016. – 320 с., ISBN 978-5-98699-166-5

Козлов М.Н., Дорофеев А.Г., Асеева В.Г. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов // Москва: Наука. 2012. 80 с.

Веб-сайт фирмы ООО АППАРАТ-НН (<http://apparat-nn.ru/>)

Angelidaki I. and Sanders W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2004. V.3. 117–29.

Mao C., Zhang T., Wang X., Feng Y., Ren G., Yang G. Process performance and methane production optimizing of anaerobic co-digestion of swine manure and corn straw // Scientific reports. 2017. 7: 9379. 31–9.