

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭМИССИИ БИОГАЗА И ФИЛЬТРАТА В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОГО АНАЭРОБНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В БИОРЕАКТОРЕ

Джамалова Г.А.

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан (050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22), e.mail: j.ga@bk.ru

В статье показаны результаты по изучению влияния независимых факторов, таких как pH, ХПК (мгО/л), HCO_3^- (мг/л), SO_4^{2-} (мг/л), PO_4^{3-} (мг/л), на процесс образования продуктов биоразложения твердых бытовых отходов. Выявлены закономерности влияния независимых факторов на степень эмиссии биогаза и фильтрата с прогнозированием процесса разложения твердых бытовых отходов в биореакторе. При оптимизации исследуемых независимых факторов анаэробного процесса (pH (8,5), ХПК (1100 мгО/л), HCO_3^- (2750 мг/л), SO_4^{2-} (10 мг/л), PO_4^{3-} (2,8 мг/л)) метанобразование находится в пределах максимума – 98 %, а фильтратообразование – в пределах 30 % от добавленной воды. Анализ результатов моделирования процессов образования метана в присутствии различных компонентов во влажной среде выявил однотипность взаимодействия в условиях анаэробного разложения ТБО. Крутизна закономерностей зависит от интенсивности газообразования и сложного взаимодействия в окислительно-восстановительных условиях.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы (ТБО), биореактор, анаэробное разложение, биогаз, метан, фильтрат.

MATHEMATICAL PLANNING OF EMISSIONS OF BIOGAS AND FILTRATE IN A PROCESS OF INTENSIVE ANAEROBIC DECOMPOSITION OF MUNICIPAL SOLID WASTE IN BIOREACTOR

Jamalova G.A.

Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Kazakhstan (050013 Almaty, Satpayev str., 22), e.mail: j.ga@bk.ru

The article shows the results of on the influence of independent factors on the formation of the products of biodegradation of municipal solid waste: pH, COD (mgO/L), HCO_3^- (mgr/L), SO_4^{2-} (mgr/L), PO_4^{3-} (mgr/L). Revealed of the regularities of influence of independent factors on the degree of emission of biogas and leachate with prognostication of the process of decomposition of municipal solid waste in the bioreactor. When optimizing of studied independent factors anaerobic process (pH (8.5), COD (1100 mgO / L) HCO_3^- (2750 mg / L), SO_4^{2-} (10 mg / L), PO_4^{3-} (2,8 mg / L)) maximum methane formation is 98 %, and filtrate is the formation – 30 % from added water. Analysis of modeling of processes of formation of methane in the presence of various components in a moist environment has revealed uniformity interaction of anaerobic decomposition of solid waste. The steepness of regularities depends on the intensity of gas formation and complex interactions in the redox conditions.

Keywords: municipal solid waste (MSW), bioreactor, anaerobic digestion, biogas, methane, filtrate.

Увеличение численности населения планеты и урбанизированных территорий сопровождаются обострением проблем, связанных с твердыми бытовыми отходами (ТБО). На сегодня эти проблемы можно условно разделить на три составляющие: «мощность» образования ТБО: производство ТБО населением ежегодно увеличивается в расчете на человека примерно на 0,5–1,5 % – 1–4 % по объему или на 0,2–0,4 %– 0,3–0,5 % по массе [8, с.396; 4, с. 56]; урбанизированное обогащение ТБО вредными веществами и компонентами: содержание в ТБО опасных отходов составляет на сегодня от 6,0 до 7,2 % [7]; усиление техногенного давления ТБО на окружающую среду, как результат количественного и

качественного развития ТБО, что проявляется в отчуждении больших территорий земель и загрязнении окружающей среды.

В процессе разложения ТБО на полигонах образуется: фильтрат, представляющий особую опасность для окружающей среды вследствие своей «химической ядовитости», т.к. распространяясь в пространстве он дестабилизирует природную среду из-за интеграции ксенобиотиков в малый биологический круговорот веществ; биогаз, являющийся, с одной стороны, загрязнителем атмосферы, с другой – возобновляемым энергоносителем вследствие наличия в своем составе метана.

Цель исследования – Изучение закономерности влияния независимых факторов на степень эмиссии биогаза и фильтрата с прогнозированием процесса интенсивного разложения твердых бытовых отходов в биореакторе.

Методика исследования. Планирование многофакторного эксперимента с учетом физико-химических процессов анаэробного разложения ТБО (десяти факторный эксперимент) позволяет раскрыть эмпирическую зависимость эмиссии биогаза и образования фильтрата от влияния этих факторов. Исследование основано на применении метода нелинейной множественной корреляции [5, 6], когда на основе латинских квадратов составляется многофакторная матрица планирования, в которой заданы уровни ($p=5$) изучаемых факторов ($n = p^2=25$), определяемые областью факторного пространства.

В эксперименте были приняты такие важные для анаэробного процесса разложения ТБО факторы, как pH (фактор X_1), ХПК (фактор X_2), HCO_3^- (фактор X_3), SO_4^{2-} (фактор X_4), PO_4^{3-} (фактор X_5). В таблице 1 показаны области исследуемого факторного пространства.

Таблица 1

Область факторного пространства

Факторы		Уровни факторов				
		1	2	3	4	5
X_1	pH	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
X_2	ХПК, мгО/л	1100	4600	8100	11600	15100
X_3	HCO_3^- , мг/л	2750	3300	3850	4400	4950
X_4	SO_4^{2-} , мг/л	10	90	170	250	330
X_5	PO_4^{3-} , мг/л	0,4	1,0	1,6	2,2	2,8

Критерием полноты протекания анаэробного процесса разложения ТБО (функция Ур, как зависимая величина) является степень превращения исходных веществ в конечный продукт – H_2O и CH_4 (таблица 2).

Таблица 2

Степень превращения исходных веществ ТБО в конечный продукт – H_2O и CH_4

% образования фильтрата					Содержание CH ₄ в биогазе, %				
25	28	35	29	37	71	68	71	71	73
49	31	57	32	42	73	69	73	73	69
27	51	30	50	60	70	67	70	70	67
55	39	45	41	47	68	66	68	68	72
43	40	53	59	33	72	74	72	72	74

По результатам опытов [9] из полученных экспериментальных значений степени превращения вещества (Y , %) составляется выборка (многофакторная матрица планирования эксперимента) по методике, изложенной в работе [2]. После определения закономерностей для выявления значимости частных функций методом наименьших квадратов производится аппроксимация и далее – выводится обобщенное уравнение $Y_{об}$, которое по величине коэффициента корреляции R и значимости t_R , анализируется на адекватность в целях определения оптимальных условий для процесса ускоренного анаэробного разложения ТБО, направленных как на исключение антропогенного влияния «ядовитого» фильтрата на окружающую среду, так и на максимальное производство биогаза с обогащенным содержанием метана.

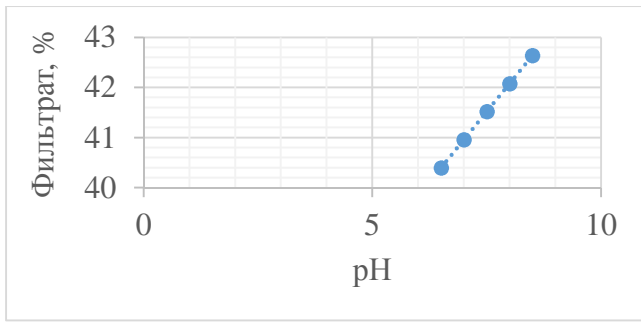
Результаты и обсуждение. Для упрощения технологических приемов и ведения технологического контроля при биогазогенезе рекомендуется различать две доминирующие фазы микробиологической анаэробной активности [3, с.34] – сапрофитное (активные при pH 4,5-7) и метанобразующее (активные при pH 7,2-8,5). Первые обеспечивают кислое (водородное) биоразложение (образуются кислоты – это уксусная, масляная, пропионовая и др., газы – это CO₂, H₂, H₂S, NH₃), аминокислоты, глицерин и др) и сопровождаются появлением неприятного запаха, вторые обеспечивают щелочное (метановое) биоразложение в результате которого образуется биогаз (основные компоненты CH₄, CO₂, H₂ и N₂).

Проведенный методом наименьших квадратов анализ моделей позволил определить теоретические алгебраические значения частных функций (таблица 3).

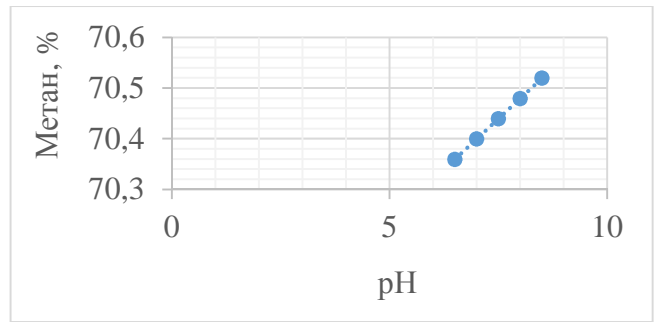
Таблица 3

Аппроксимация исследуемых функций

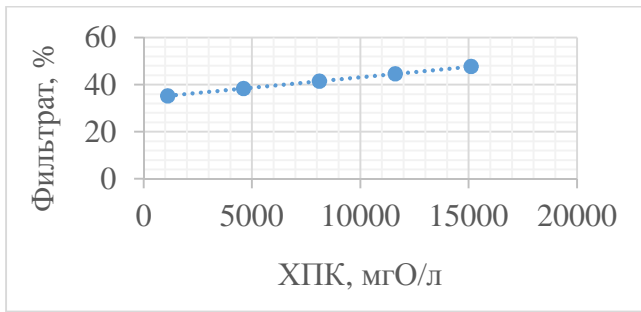
Фактор	Продукты разложения	$Y = a + b \cdot X$	Фактор	Продукты разложения	$Y = a + b \cdot X$
X ₃	H ₂ O	$33,12 + 1,12 \cdot X_n$	X ₆	H ₂ O	$38,3 + 0,0008 \cdot X_n$
	CH ₄	$69,84 + 0,08 \cdot X_n$		CH ₄	$70,3 - 0,00004 \cdot X_n$
X ₄	H ₂ O	$0,0009 + 34,3 \cdot X_n$	X ₇	H ₂ O	$34,89 + 0,039 \cdot X_n$
	CH ₄	$70,63 - 0,00002 \cdot X_n$		CH ₄	$70,61 - 0,001 \cdot X_n$
X ₉	H ₂ O	$36,01 + 0,19 \cdot X_n$	X ₉	CH ₄	$70,44 + 0 \cdot X_n$



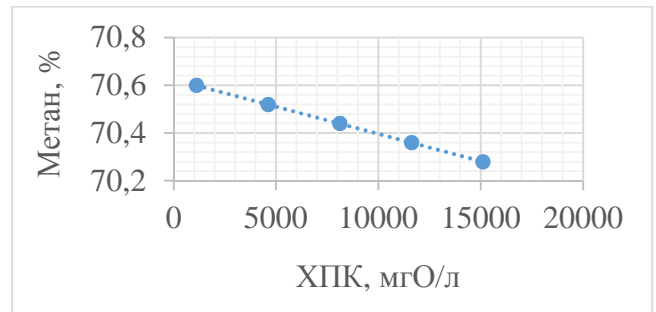
а)



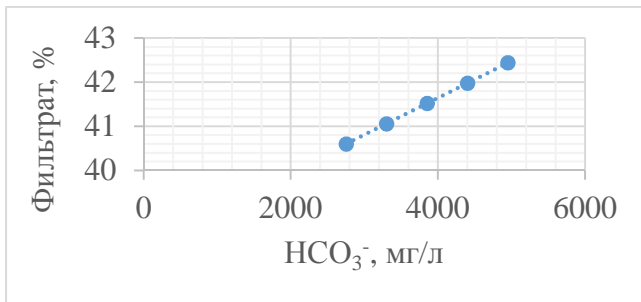
б)



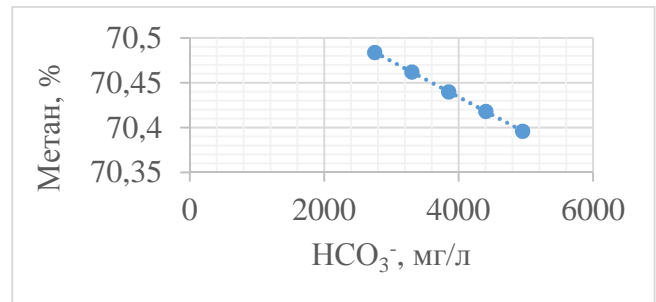
в)



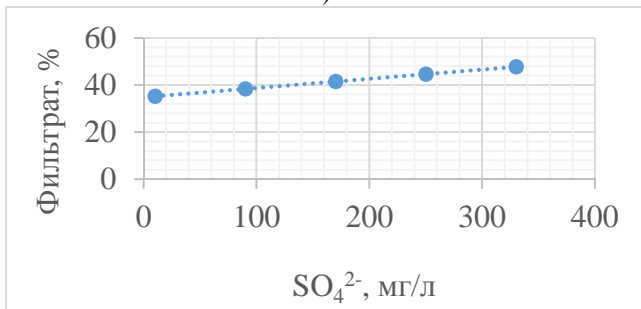
г)



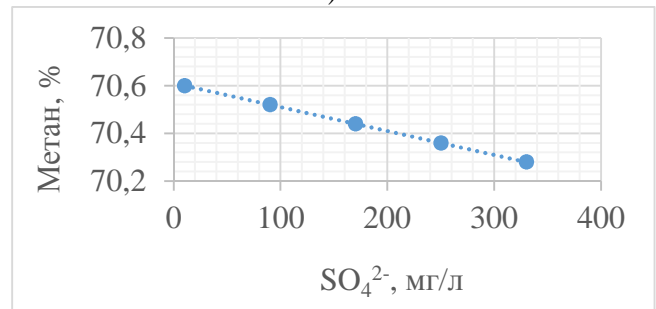
д)



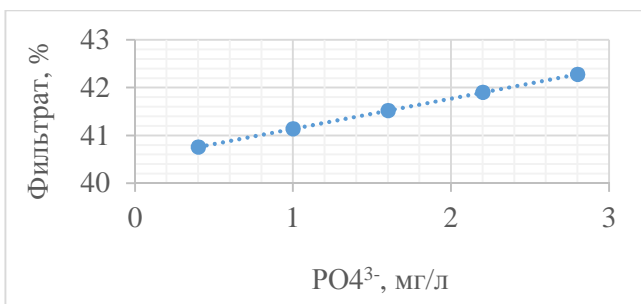
е)



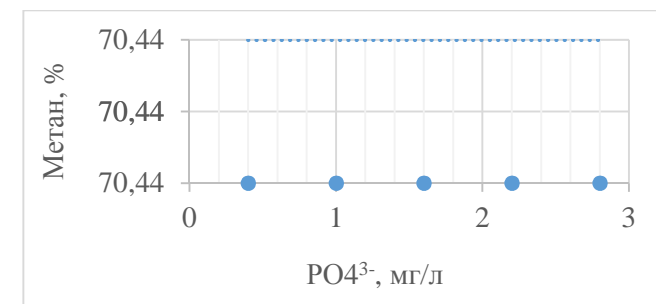
ж)



з)



и)



к)

Рис. 1. Выборка на точечные графики. Влияние независимых факторов на образование продуктов разложения ТБО (%) – процент образования фильтрата от добавленной воды (а, в, д, ж, и) и содержание метана метана в составе биогаза (б, г, е, з, к)

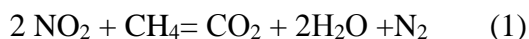
Как видим, на рисунке 1 показаны закономерности изменения получения фильтрата (%) и метана (%) в процессе интенсивного анаэробного разложения ТБО при влиянии таких независимых факторов, как рН; ХПК, мгО/л; HCO_3^- , мг/л; SO_4^{2-} , мг/л; PO_4^{3-} , мг/л.

Важным показателем для образования биогаза при биоразложении ТБО является рН (6,5 – 8,5). График зависимости образования фильтрационных вод и содержания метана в биогазе от рН, согласно нашим экспериментам и расчетам, представлен на рисунке 1 (а, б). Из графиков видим, что процент образования фильтрата из добавленной за весь период разложения воды и процент содержания метана в биогазе пропорционально увеличиваются с повышением рН и на уровне 8,5 достигают соответственно 42,64 % (рис.1, а) и 70,52 % (рис.1, б). Как видим, влияние изучаемого фактора симбатно, что свидетельствует об аналогии механизма образования метана. Повышение степени генерации метана можно путем управления значения рН в установке, например, путем добавления бикарбоната натрия. Доказано, что при добавлении Na_2CO_3 в биоразлагаемую массу ТБО, синтез метана увеличивается примерно в 5 раз, скорость загрузки – в 7 раз [1].

Как показали расчетные данные теоретических значений, функция $У_1$, независимо влияющая на фактор $Х_1$, сильнодействующая как для процесса образования фильтрационных вод, так и для образования метана в составе биогаза, поскольку характеризуется существенной крутизной при изменении в интервале для фильтрата 40,4 – 42,64 % (рис.1, а) и метана 70,36–70,52 % (рис.1, б). При этом следует отметить, что ощутимость изменения степени образования фильтрата и генерации метана для рассматриваемых функций находятся в интервале сотых долей, следовательно, эксперимент характеризуется высокой чувствительностью к выявлению закономерностей в системе анаэробного разложения ТБО в биореакторах.

Биологически зависимыми показателями фильтрата наравне с рН, как известно, является ХПК. Как видно из рисунка 1 (в, г), с повышением ХПК с 1100 до 15100 мгО/л повышается и процент образования фильтрата с 35,28 % до 47,76 % (рис. 2, в), тогда как процент содержания метана в биогазе, наоборот, снижается с 70,6 до 70,28 % (рис. 2, г).

Отсюда следует, что влияние фактора $Х_2$ – химического показателя кислорода в системе «фильтрат-метан» противоположно: с увеличением количества образования фильтрата возрастает ХПК (рис.1, в), в то время как содержание метана, наоборот, снижается с увеличением ХПК, т.е. с увеличением количества кислорода метан удаляется из системы за счет экзотермического восстановительного процесса по реакции:



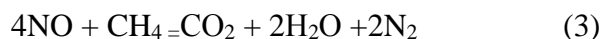
Одинаковую изменчивость как по проценту образования фильтрата от добавленной воды, так и по проценту содержания в составе биогаза метана, показали расчетные данные

теоретических значений, функции Y_2 , независимо влияющие на фактор X_2 . Функция Y_2 является весьма действующим, поскольку характеризуется значительной крутизной при изменении в интервале для фильтрата 40,16–42,72 % (рис. 1, в) и метана 70,36–70,52 % (рис.1, г).

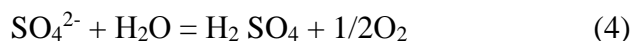
Закономерности влияния изучаемых функций от содержания HCO_3^- (рисунок 1; д, е) противоположны относительно друг друга. Это обусловлено в первом случае (рисунок 1; д) превалированием окислительных реакций за счет присутствия кислотных остатков HCO_3^- и оксидов азота, в частности, триоксида азота, который обнаруживается в нормальных условиях в присутствии оксида азота и кислорода:



Карбонатный остаток HCO_3^- «поставляет» в системы карбоксид CO , который участвует в реакциях восстановления и удалению метана в виде продуктов реакции (1) или (3):



Анализ данных рисунка 1 (ж,з) показал и подтвердил идентичность протекания окислительно-восстановительных процессов в изучаемых системах. Присутствие кислотного остатка SO_4^{2-} способствует образованию в водной среде серной кислоты и выделению кислорода по реакциям:



Снижение содержания метана протекает по реакции:



Как видим, образование метана связано с окислительной средой.

Воздействие фосфорной кислоты аналогично для кислой среды в присутствии воды в системе на рисунке 1 (и). На рисунке 1 (к) взаимодействие отсутствует, т.к. фосфорная кислота относится к слабым кислотам и активность ее соответственно не проявляется.

Объединяя частные функции в обобщенное уравнение получаем:

1) по фильтрату:

$$Y_{об} = \frac{(33,12 + 1,12 \cdot X_1)(0,0009 + 34,3 \cdot X_2)(38,3 + 0,0008 \cdot X_3)(34,89 + 0,039 \cdot X_4)(36,01 + 0,19 \cdot X_5)}{41,52^9}$$

2) по метану:

$$Y_{об} = \frac{(69,84 + 0,08 \cdot X_1)(70,63 - 0,00002 \cdot X_2)(70,3 - 0,00004 \cdot X_3)(70,61 - 0,001 \cdot X_4)(70,44 + 0 \cdot X_5)}{70,44^9}$$

Так как процесс анаэробного разложения ТБО направлен на производство обогащенного метаном биогаза, поэтому показатель эмиссии фильтрата для каждого

рассматриваемого независимого фактора учитывается по отношению к максимальному выходу метана.

Анализ обобщенных уравнений показал, что при оптимальных технологических параметрах степень образования метана достигает 98 %, фильтрата – 30 %. Как видим, обобщенное уравнение процесса позволяет прогнозировать и оптимизировать процесс анаэробного разложения ТБО. Оптимизация процесса выполняется при анализе обобщенного уравнения методом итерации и подбора оптимума с учетом значимости частных функций. Например, максимум выделения метана достигается при pH 8,5. Это значит, что для выявления оптимума в обобщенном уравнении используется значение пятого уровня фактора (8,5), при этом содержание метана в биореакторе составляет 70,52 %, а эмиссия фильтрата от добавленной воды – 42,64 %. Эти(и другие, подобранные по такому принципу) значения и будут находиться в составе обобщенной функции:

$$Y_{\text{осн}} = \frac{Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 - Y_5}{G_{\text{ср}}^{n-1}}$$

Как уже было отмечено, при оптимизации анаэробного процесса метанобразование находится в пределах максимума – 98 %, а фильтратообразование от добавленной воды – в пределах 30 % при значении независимых факторов: $X_1 = 8,5$; $X_2 = 1100$ мгО/л; $X_3 = 2750$ мг/л; $X_4 = 10$ мг/л; $X_5 = 2,8$ мг/л. Таким образом, выявлены оптимальные условия метанобразования в зависимости от изменения изучаемых факторов: pH, ХПК (мгО/л), HCO_3^- (мг/л), SO_4^{2-} (мг/л), PO_4^{3-} (мг/л).

Как видим, изучение процесса метанобразования в анаэробных условиях методом множественной корреляции позволяет не только выявить закономерности влияния независимых факторов на содержание метана в биогазе и на образование фильтрата в % от добавленной воды, но и методологически разработать подход для оптимизации физико-химических параметров процесса метанобразования.

Заключение. Изучение закономерности влияния независимых факторов на степень эмиссии биогаза и фильтрата с прогнозированием процесса интенсивного разложения твердых бытовых отходов в биореакторе показал, что при оптимизации исследуемых независимых факторов анаэробного процессаметанобразование находится в пределах максимума 98 %, а фильтратообразование – в пределах 30 % от добавленной воды.

Выводы:

1. Анализ результатов моделирования процессов образования метана в присутствии различных компонентов во влажной среде выявил однотипность взаимодействия в условиях анаэробного разложения ТБО.

2. Крутизна закономерностей зависит от интенсивности газообразования и сложного взаимодействия в окислительно-восстановительных условиях.
3. Выявлены оптимальные условия метанобразования (98 %) в зависимости от изменения изучаемых факторов: рН (8,5), ХПК (1100 мгО/л), HCO_3^- (2750 мг/л), SO_4^{2-} (10 мг/л), PO_4^{3-} (2,8 мг/л).

Список литературы

1. Баадер В. Биогаз: теория и практика / Баадер В., Доне Е., Брендоорфер М.: Пер. с нем. М.И. Серебряного. М., 1982. – 148 с.
2. Джамалова Г.А. Математическое планирование выхода продуктов биоразложения твердых бытовых отходов в зависимости от протокола загрузки биореактора // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 4; URL: www.science-education.ru/127-21293 (дата обращения: 15.08.2015).
3. Дубровский В.С. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов/ Дубровский В.С., Виестур У.Э. - Рига: Знание,1988. – 204 с.
4. Зайнуллин Х.Н., Абдрахманов Р.Ф., Савичев Н.А. Монография. Утилизация промышленных и бытовых отходов (на примере Уфимской городской свалки). Уфа, УНЦ РАН. 1997. – 235 с.
5. Казова Р.А. Моделирование обезвреживания техногенных материалов // Материалы XI международной научно-технической конференции «Новое в безопасности жизнедеятельности. Экология». Алматы: КазНТУ имени К.И.Сатпаева. 2008. – С.56–59.
6. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977. – 35 с.
7. Малышевский А.Ф. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России. МПРиЭ РФ. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Общественный совет при Росприроднадзоре Комиссия научного совета РАН по экологии и чрезвычайным ситуациям. – М., 2012. – 48с. URL:<http://rpn.gov.ru/sites/all/files/users>. (дата обращения: 29.08.2013).
8. Мирный А.Н., Скворцов Л.С., Пупырев Е.И., Корецкий В.Е. Коммунальная экология. Энциклопедический справочник. Москва: Прима-Пресс-М, 2007. – 806с.
9. Project No.516732. Project acronym: NISMIST. Project title: Management of environmental risks associated with landfills in seismically active regions in the New Independent States (NIS) of Central Asia. 2008. 91p. URL: <http://www.ist-world.org> (дата обращения: 3.02.2010).

Рецензенты:

Казова Р.А., д.х.н., профессор, профессор кафедры Прикладной экологии НАО «КазННТУ имени К.И. Сатпаева», г.Алматы;

Еликбаев Б.К., д.б.н., профессор КазНАУ , г. Алматы.