

УДК 620.97

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОИЗВОДСТВО БИОГАЗА ПРИ СБРАЖИВАНИИ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД

Докт. техн. наук, доц. СЕДНИН В. А., канд. техн. наук, доц. СЕДНИН А. В.,
асп. ПРОКОПЕНЯ И. Н., инж. ШИМУКОВИЧ А. А.

Белорусский национальный технический университет

В связи с постоянно растущим дефицитом ископаемых органических топлив, значительным повышением себестоимости их добычи и транспортирования актуальным является вопрос об использовании альтернативных, постоянно возобновляемых источников топлива. На сегодняшний день для Республики Беларусь среди всех известных видов возобновляемых источников энергии наиболее целесообразным является использование энергии биомассы.

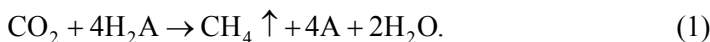
Одним из направлений переработки биомассы, получившим широкое распространение в последнее время, является разложение в анаэробных (без доступа кислорода) условиях осадка сточных вод и прочих органических отходов растительного и животного происхождения (биомассы) с целью получения биогаза. Этот процесс называется метановым сбраживанием [1]. Как и любой процесс брожения, процесс сбраживания биомассы представляет собой набор химических реакций, поочередно протекающих в определенных условиях. Поскольку процесс получения биогаза является контролируемым, рамки изменения параметров его протекания (таких как температура, pH и др.) жестко ограничены. Поэтому большое внимание при подготовке биомассы и работе биореактора уделяется внешним и внутренним факторам, оказывающим влияние на скорость протекания процесса сбраживания и объемы выхода биогаза.

Процесс метанового сбраживания (стабилизации) сырого осадка подразделяют на три, а иногда и четыре этапа. Однако так или иначе все сводится к двухфазной схеме процесса брожения, предложенной Баркером (рис. 1) [2].

В первой фазе кислотообразующие бактерии из сложных органических веществ – белков, углеводов и жиров – с участием воды образуют кислоты (уксусную, муравьиную, молочную, масляную, пропионовую и др.), спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый и др.), газы (углекислый газ, водород, сероводород, аммиак), аминокислоты, глицерин и пр. Во второй фазе

метанообразующие микроорганизмы используют промежуточные соединения кислотопродуцирующих бактерий и осуществляют их дальнейшее разложение [3]. При этом выделяется биогаз, состоящий из метана, углекислоты, азота и водорода.

Основную реакцию метанообразования можно записать в виде [1]



В этом уравнении под H_2A подразумевается органическое вещество, содержащее чистый водород. В итоге реакция восстановления имеет вид [1]

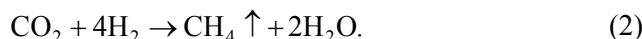


Рис. 1. Этапы разложения анаэробного преобразования [4]

При подстановке в (1) формулы этилового спирта вместо H_2A реакция восстановления примет вид [1]



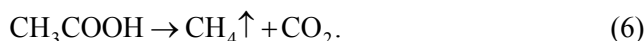
Кроме основного, возможны и другие пути образования метана. К ним можно отнести реакции восстановления окиси углерода при наличии водорода [1]:



или без него



а также распад уксусной кислоты



Реакции обеих фаз процесса сбраживания протекают одновременно, причем метанообразующие бактерии предъявляют к условиям своего су-

существования значительно более высокие требования, чем кислотообразующие. Так, они нуждаются в абсолютно анаэробной среде и требуют более длительного времени для воспроизводства. Поэтому для создания сбалансированной и эффективно работающей системы метанового сбраживания осадка всегда необходимо рассматривать не отдельные группы бактерий, а все сообщество в целом и конкретные условия его существования [3, 5].

Для организации необходимых условий и увеличения метаболической активности бактерий следует учитывать следующие факторы, определяющие эффективность процесса сбраживания [5, 6]: анаэробные условия в реакторе; температуру сбраживания; состав исходного сырья (наличие питательных веществ); влажность исходного сырья; перемешивание сбраживаемого сырья; время сбраживания; величину загрузки; кислотно-щелочной баланс; соотношение содержания углерода и азота; отсутствие ингибиторов процесса.

На каждый из типов бактерий, участвующих в трех стадиях метанообразования, указанные факторы влияют по-разному. Существует тесная взаимозависимость между параметрами (например, время сбраживания определяется температурным режимом). Определить точное влияние каждого отдельного фактора на количество образующегося биогаза аналитически не представляется возможным.

Так как жизнедеятельность метанообразующих бактерий возможна только при отсутствии кислорода в реакторе биогазовой установки, важно обеспечить герметичность реактора [7]. На практике перед пуском реактора проводят его опрессовку под давлением, а во время работы контролируют содержание кислорода в биогазе.

Скорость и степень ферментации, а следовательно, и количество вырабатываемого биогаза находятся в прямой зависимости от температуры процесса сбраживания [8]. Поэтому в районах с умеренным и холодным климатом требуются тщательная теплоизоляция биогазовых реакторов и более высокие энергозатраты на поддержание температуры, чем в странах с теплым климатом.

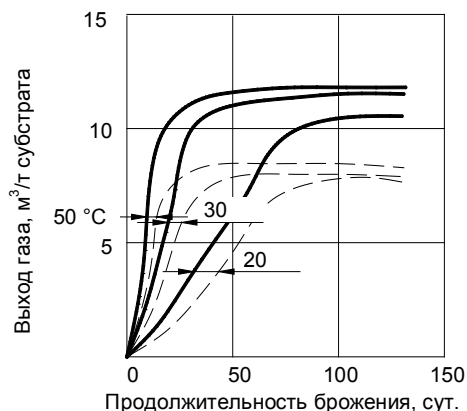
В природе метан образуется при температурах от 0 до 97 °С [8]. С учетом оптимизации процесса переработки (сбраживания) для получения биогаза и биоудобрений выделяют три температурные зоны жизнедеятельности микроорганизмов [6]: психрофильную (до 20 °С), мезофильную – (20–40 °С), термофильную – (50–70 °С).

Выход биогаза ($\text{м}^3/\text{т}$) в выделенных выше зонах представлен на рис. 2.

Степень бактериологического производства метана и далее увеличивается с ростом температуры. Но поскольку количество свободного аммиака тоже повышается с ростом температуры, при достижении некоторой его концентрации процесс сбраживания может не только замедлиться, но и вовсе прекратиться [6]. Еще одним сдерживающим фактором роста температуры является стоимость тепловой энергии, необходимой для подогрева исходного сырья, так как прирост температуры на один градус не обеспечивает прямо пропорционального прироста выработки биогаза. Что касается нижних пределов температур, то биогазовые установки без подогрева реактора могут иметь удовлетворительную производительность только при среднегодовой температуре наружного воздуха около 20 °С и выше, но не

ниже 18 °С. Если же температура биомассы составляет менее 15 °С, то выход газа настолько низок, что процесс производства биогаза практически приостанавливается. Такая биогазовая установка без теплоизоляции и подогрева перестает быть экономически выгодной [5, 6].

Рис. 2. Влияние температуры брожения и продолжительности процесса брожения на выход и состав получаемого биогаза [5]:
 ———— общий выход газа; - - - - выход метана



Несмотря на явное преимущество термофильного режима – увеличение дозы загрузки, уменьшение времени сбраживания и, как следствие, уменьшение объемов реактора и снижение стоимости установки, большинство реакторов работает в мезофильном режиме. Это объясняется тем, что при температурах выше 50 °С в составе биогаза появляются кремнийсодержащие вещества, которые отрицательно влияют на работу энергетических установок.

К настоящему времени определены требования к сырью с позиций его соответствия условиям развития бактерий [5]. В сырье должны содержаться органические и минеральные вещества в объеме 75–85/15–25 % соответственно. Наиболее значительное влияние на процессы размножения и роста метановых бактерий оказывает соотношение углерода (двуоксида углерода CO_2) и азота (азотистых соединений (углекислый $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и хлористый (NH_4Cl) аммоний)) в перерабатываемом сырье. Если соотношение C/N чрезмерно велико, то недостаток азота будет служить фактором, ограничивающим процесс метанового брожения. Если же это соотношение слишком мало, то образуется такое большое количество аммиака, что он становится токсичным для бактерий. Микроорганизмы нуждаются как в азоте, так и в углероде для ассимиляции в их клеточную структуру. Эксперименты показали [6], что наибольший выход биогаза происходит при уровне соотношения углерода и азота от 8 до 20, положение оптимума зависит от типа сырья.

Кроме азота и углерода для поддержания жизнедеятельности бактерий необходимы сера, фосфор, калий, натрий и хлор в виде солей, а также железо. Обычно сточные воды содержат достаточное количество упомянутых выше элементов, концентрация которых в стоках при исчислении на одного человека в течение суток практически не меняется.

Как правило, сбраживанию в метантенках подвергаются смесь осадка первичных отстойников и избыточный активный ил, существенно различающиеся содержанием основных органических и минеральных компонентов. В активном иле по сравнению с осадком сточных вод содержится

больше белков и меньше жиров и углеводов. Все количество газа, выделяющегося в процессе сбраживания, образуется в результате распада жиров, углеводов и белков, составляющих 65–80 % органического вещества осадка. Удельный выход биогаза при сбраживании жиров примерно в 1,5 раза выше, чем углеводов и белков. То есть при сбраживании осадков первичных отстойников, содержащих больше жиров, образуется больше газа, чем при сбраживании активного ила, в котором больше белков. Поэтому, с экономической точки зрения, выгоднее сбраживать в метантенках один сырой осадок, а активный ил стабилизировать аэробно [8, 9]. В то же время любой осадок или активный ил при сбраживании разлагаются не полностью. Определено, что существует биологически разлагаемая часть или практический предел сбраживания, характеризуемый максимальным выходом биогаза. Предел сбраживания соответствует для органического вещества осадка 50–60 %, избыточного активного ила – 42–45 %. Стабилизированным считается осадок, степень сбраживания которого в метантенке составляет ~90 % предела сбраживания [10].

Степень распада беззольного вещества осадка (влажность осадка – 95 %) в зависимости от дозы загрузки и температурного режима представлена на рис. 3.

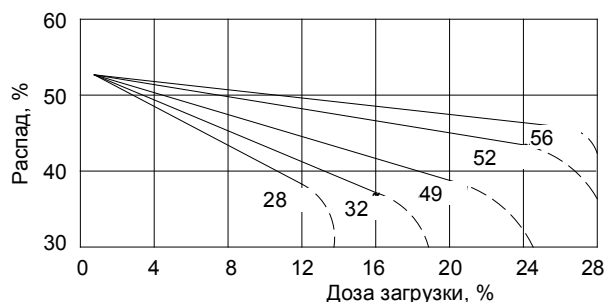


Рис. 3. Влияние дозы загрузки и температуры на распад беззольного вещества [8] (на кривых указана температура, °C)

Высокая степень сбраживания и соответственно интенсивность реакции образования биогаза обеспечиваются беспрепятственным обменом веществ на граничных поверхностях фаз. Это возможно только в том случае, когда вязкость сырья допускает свободное движение бактерий и газовых пузырьков между жидкостью и содержащимися в ней твердыми веществами [5]. Верхняя граница концентрации твердых частиц, при которой еще возможно свободное перемещение фаз, для субстрата с мелкодисперсной взвесью твердых веществ соответствует 10–12 %. При больших значениях выход биогаза значительно уменьшается. Этот нежелательный эффект существенно устраняется путем перемешивания сырья.

Перемешивание сбраживаемой массы проводится также с целью обеспечения эффективного использования всего объема метантенка, тем самым исключая образование мертвых зон, предотвращая расслоение осадка (отложения песка и образования корки на поверхности) и уменьшая неоднородности температурного поля. При этом перемешивание должно обеспечивать выравнивание концентраций метаболитов, образующихся в процес-

се брожения и являющихся промежуточными субстратами для микроорганизмов или ингибиторами их жизнедеятельности, и поддержание необходимого контакта между ферментами и субстратами, разными группами бактерий. Таким образом, при плохом перемешивании снижается эффективный объем метантенка, следовательно, и выход биогаза. Поэтому с уменьшением объема метантенков и периода пребывания в нем осадка интенсивность перемешивания необходимо увеличивать. В то же время существует некоторый предел интенсивности перемешивания, превышение которого приводит к механическому отрыву отдельных групп бактерий друг от друга, а также от частиц потребляемого ими субстрата [5, 8].

Ввиду зависимости периода пребывания, необходимого для полного сбраживания массы осадка, в метантенке от большого числа различных факторов его продолжительность достаточно велика. Это приводит на практике к применению реакторов больших размеров, а следовательно, к большим капитальным затратам. В ряде случаев, исходя из экономических соображений, несколько укорачивают период пребывания осадка в реакторе, тем самым сознательно уменьшая выход биогаза [1].

Выбор продолжительности пребывания массы в реакторе определяется, с одной стороны, скоростью реакций, присущих каждому конкретному виду сбраживаемого материала и способу сбраживания, с другой – заданной степенью разложения. Следует учитывать, что с увеличением времени брожения повышается содержание CH_4 в общем объеме выделяющегося газа и одновременно уменьшается содержание CO_2 , что означает улучшение качества получаемого газа [5].

При определении оптимальной продолжительности сбраживания пользуются термином «время пребывания в реакторе» – период, в течение которого свежее сырье перерабатывается в реакторе [6]. Для систем с непрерывной загрузкой среднее время сбраживания определяется отношением объема реактора к ежедневному объему загружаемого сырья. На практике время пребывания в реакторе выбирают в зависимости от температуры сбраживания и состава сырья в следующих интервалах (рис. 4) [6]: психрофильный температурный режим – 30–40 и более сут., мезофильный – 10–20 сут., термофильный температурный режим – 5–10 сут.

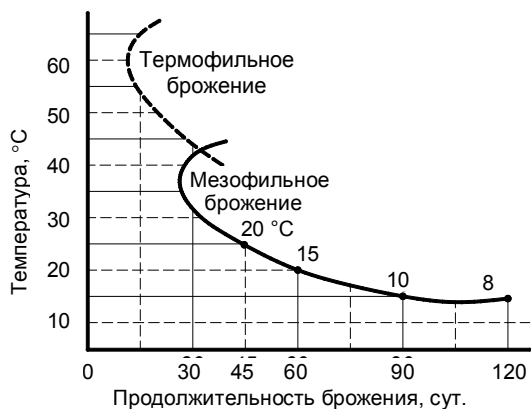


Рис. 4. График зависимости продолжительности сбраживания субстрата от температуры в метантенке [12]

Напрямую со временем сбраживания осадка связано понятие величины суточной загрузки метантенка. Метантенки могут работать как в периодическом, так и в непрерывном режимах. При периодической загрузке метантенка не достигается равномерное поступление свежего субстрата и быстрое его смешение со зрелым. Нарушается соотношение между имеющимся

количеством активных бактерий и массой питательных веществ, вследствие чего обмен последних не может протекать оптимальным образом. При такой загрузке в той или иной степени нарушаются температурные условия сбраживания, особенно в зимний период, если в метантенк загружают холодную массу.

Как следствие при периодической загрузке метантенка исходным сырьем получают более низкую производительность и удельный выход топлива на единицу массы органического вещества. Добавление больших партий массы ведет к получению менее разложившегося субстрата и, следовательно, к меньшему выходу газа, добавление меньших партий – к худшему использованию рабочего объема реактора [5].

Технологически более благоприятна эксплуатация метантенка при непрерывной подаче сырья [1], так как при этом получается наибольшая интенсивность разложения. Количество органического вещества, которое добавляется в единицу времени к находящемуся в реакторе субстрату, соответствует уже разложившемуся к данному моменту количеству органического вещества.

Для определения дозы загрузки общий объем метантенка принимают за 100 %. Доза загрузки представляет собой суточный объем поступающей на сбраживание массы, выраженный в процентах от объема метантенка. Она зависит от многих параметров, основным из которых является влажность, и изменяется в пределах 7–11 % для мезофильного процесса и 14–22 % – для термофильного (табл. 1).

Таблица 1

Суточная доза загружаемой в метантенк массы [1]

Режим сбраживания	Доза массы, %, при ее влажности, %				
	93	94	95	96	97
Мезофильный	7	8	9	10	11
Термофильный	14	16	18	20	22

Одним из основных факторов, влияющих на интенсивность выхода биогаза, является содержание в осадке кислот (уровень pH). Метанопродуцирующие бактерии лучше всего приспособлены для существования в нейтральных или слегка щелочных условиях. Так как метаболическая активность и уровень воспроизводства метановых бактерий ниже, чем кислотообразующих, при нарастании количества образующихся органических веществ может получиться избыток летучих кислот, который снижает активность метановых бактерий, как только значение pH опустится ниже 6,5 [5]. Обычно величина pH благодаря свойствам субстрата при неравномерном образовании кислот поддерживается на постоянном уровне. Это обеспечивается за счет образования карбонатов в количествах, превышающих количество выделившегося при брожении CO₂. Но иногда уровень pH уже в исходном сырье опускается ниже минимально возможного. В таких случаях прибегают к применению реагентов. Из существующих реагентов наиболее часто используют известь вследствие ее низкой стоимости.

Добавление извести в жидкий осадок увеличивает его щелочность и pH,

временно останавливает кислое брожение, сопровождающееся дурным запахом. Количество извести, используемое для стабилизации сырых осадков, может достигать 10 % от массы сухого вещества. Конкретная доза может изменяться в зависимости от состава осадка, метода и температуры его обработки.

В качестве оптимальных значений параметров исходного сырья можно назвать следующие [5]:

- щелочность – 1500–5000 мг CaCO₃ на 1 л субстрата;
- рН = 6,5–7,5;
- содержание летучих кислот – 600–1500 мг на 1 л субстрата.

Качество исходного сырья, которое подвергается сбраживанию, зависит не только от щелочности, рН или содержания летучих кислот, но и от концентрации других веществ. При достижении предельных концентраций питательные вещества превращаются в ингибиторы [1]. К ним прежде всего относятся тяжелые металлы и их соли, щелочные металлы, щелочно-земельные металлы, аммиак, нитраты, сульфиды, детергенты, органические растворители и антибиотики. К группе особо активных ингибиторов процесса стабилизации осадка можно отнести примеси соединений различных тяжелых металлов и синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) – моющие и чистящие средства.

Предельные концентрации веществ, препятствующих процессу метанового брожения, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предельные концентрации веществ [1]

Вещество	Концентрация, мг на 1 л субстрата
Алюминий сернокислый	5
Медь	25
Никель	500
Свинец	50
Хром трехвалентный	25
Хром шестивалентный	3
Циан	30
Ацетон	800
Бензол	200
Спирт амиловый	100
Спирт метиловый	5000
Толуол	200
Тринитротолуол	60
Детергенты (синтетические поверхностно-активные вещества) ОП-7, ОП-10	100
Сульфанол	200

Исследованиями по сбраживанию осадков сточных вод с добавками различных солей тяжелых металлов [11] установлено, что токсичное действие на микроорганизмы оказывают только ионы металлов, находящиеся

в растворе, а при переходе в нерастворимые соединения их токсичное действие прекращается.

В результате наблюдений [11] оказалось, что при разложении в метантенках органических веществ осадка сточных вод, содержащих серу, освобождаются ионы серы, которые, соединяясь с тяжелыми металлами, образуют практически нерастворимые соединения, выводящие ионы тяжелых металлов из раствора. В случае отсутствия сернистых соединений ионы тяжелых металлов остаются в растворе, а процесс брожения постепенно замедляется. В таком случае в метантенк необходимо вводить некоторое количество сульфатов или сульфидов, при этом корректировка процесса достигается в течение нескольких дней.

Ряд исследований был выполнен по изучению влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на анаэробные процессы в метантенках [1, 12]. Полученные результаты подтвердили, что ПАВ оказывают влияние как на мезофильный, так и на термофильный процессы брожения, характер которых зависит от типа содержащихся в осадке ПАВ и их концентрации. Отрицательное влияние ПАВ проявляется в уменьшении газовыделения, снижении степени распада беззольного вещества и изменении доли участия в распаде этого вещества жиров, белков и углеводов, что вызывает изменения в составах газа и иловой жидкости.

ПАВ оказывают сильное влияние на действие гидролитических ферментов, ингибируя их блокированием функциональных групп или нарушением третичной структуры, а также блокированием субстрата в результате сорбции на нем ПАВ. Это указывает на недопустимость наличия ПАВ при деятельности фермента. Кроме того, ПАВ нарушают энергетические соотношения на поверхности раздела среды и бактериальной клетки, что подавляет при определенных концентрациях ПАВ активность обменных процессов бактерий. Это положение подтверждается накоплением в иловой жидкости летучих жирных кислот и снижением фактического выхода газа по сравнению с расчетным, определяемым по распаду жиров, белков и углеводов.

Отмеченное подтверждает, что технологический процесс в метантенках следует обеспечивать с обязательным учетом предельно допустимой концентрации ПАВ в загружаемом осадке.

ВЫВОДЫ

1. Анализ факторов, влияющих на скорость протекания процесса брожения и количество получаемого биогаза, подтверждает, что существует тесная взаимозависимость между характеристиками исходного субстрата, режимом загрузки, температурой протекания процесса и временем пребывания субстрата в метантенке. Определить точное влияние каждого отдельного фактора на количество образующегося биогаза аналитически в настоящее время возможным не представляется.

2. Для объективной оценки влияния качества исходного сырья и внешних факторов на скорость протекания процесса брожения в метантенке и объемы выхода биогаза целесообразно провести экспериментальные исследования на лабораторных и промышленных установках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я н к о, В. Г. Обработка сточных вод и осадка в метантенках / В. Г. Янко, Ю. Г. Янко. – Киев: Будивельник, 1978. – 120 с.
2. В а р к е г, А. Studies upon the methane-producing bacteria. Archiv für Mikrobiologie / A. Barker. – Bd., 1936.
3. К а р п и н с к и й, А. А. Новые достижения в технологии сбраживания осадков сточных вод / А. А. Карпинский. – М.: Изд-во Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1959.
4. Р е п и н, В. Н. Современные технологии анаэробной обработки производственных сточных вод / В. Н. Репин // Водоснабжение и сантехника. – 1995. – № 5. – С. 27–29.
5. Б а а д е р, В. Биогаз: теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерферз; пер. с нем. и предисловие М. И. Серебряного. – М.: Колос, 1982. – 148 с.
6. В е д е н е е в, А. Г. Биогазовые технологии в Кыргызской Республике / А. Г. Веденеев, Т. А. Веденеева. – Бишкек: Типография «Евро», 2006. – 90 с.
7. Б и о г а з о в ы е установки. Практическое пособие // ZORG [Электронный ресурс]. – 2003. – Режим доступа: http://zorgbiogas.ru/biblioteka/biogas_book – Дата доступа: 16.02.2009
8. С т а б и л и з а ц и я осадков сточных вод и активного ила в анаэробных и аэробных условиях // Строй-Справка [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: <http://stroy-spravka.ru/stabilizatsiya-osadkov-stochnykh-vod-i-aktivnogo-ila-v-anaerobnykh-i-aerobnykh-usloviyakh> – Дата доступа: 16.02.2009
9. А э р о б н а я стабилизация осадков // Строительно-ремонтный портал для всех! [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: <http://www.stroyremportal.ru/kanal/k170.html> – Дата доступа: 16.02.2009
10. Г ю н т е р, Л. И. Роль углеводов, жиров и белков в газообразовании при сбраживании канализационных осадков в метантенках / Л. И. Гюнтер // Сб. науч. тр. АКХ им. Памфилова. – Вып. 6. – М.; Л., 1961.
11. J o i n t Water Pollution Control Federation. – 1965. – Vol. 17, № 3.
12. Е в и л е в и ч, А. З. Осадки сточных вод / А. З. Евилевич. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1965. – 323 с.

Представлена кафедрой
промтеплоэнергетики и теплотехники

Поступила 24.04.2009

УДК 621.1

АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ СОПРЯЖЕННОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОНКОСТЕННЫХ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК

Докт. техн. наук, проф. ЕСЬМАН Р. И., канд. техн. наук ШУБ Л. И.

Белорусский национальный технический университет

Исследования процессов течения и теплообмена в жидких движущихся расплавах представляют значительный интерес – как теоретический, заключающийся в математическом описании сложных взаимосвязанных процессов теплопереноса, так и практический, состоящий в создании научных основ новых технологий энергетики, металлургии и машиностроения, использующих эффекты движущихся расплавов. К таким теплотех-