

УДК 628.4.08/628.312.5

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФИЛЬТРАТА И ЭМИССИИ БИОГАЗА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ АНАЭРОБНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Джамалова Г.А.

*Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: j.ga@bk.ru*

В статье показаны результаты статистического исследования по анализу изменчивости химического состава фильтрата и эмиссии биогаза на основе полученных экспериментальных данных при интенсификации процессов анаэробного разложения твердых бытовых отходов в биореакторах. Согласно проведенным исследованиям выявлено, что высокого производства «обогащенного» метаном ( $CH_4 = 67\%$ ; лимиты 60% и 73%) биогаза (40,42 л) с низким содержанием  $CO_2$  (16%) можно достичь при соблюдении определенных условий загрузки (соотношение ТБО/компост должно составлять 70/30); необходимо наличие кислой фазы (10–31 день); эмиссия биогаза имеет положительную корреляционную зависимость с pH и отрицательную – с такими показателями химического состава фильтрата, как ХПК, БПК<sub>5</sub>,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ . При этом установлено, что высокий выход биогаза на 36% зависит от качества загружаемой массы отходов.

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

## ANALYSIS OF VARIABILITY OF CHEMICAL COMPOSITION OF THE FILTRATE AND OF EMISSIONS OF THE BIOGAS UNDER INTENSIVE ANAEROBIC DECOMPOSITION OF MUNICIPAL SOLID WASTE

Dzhamalova G.A.

*Kazakh National Technical University after K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: j.ga@bk.ru*

The article shows the results of a statistical study on the analysis of variability of the chemical composition of the filtrate and the emissions of biogas based on the experimental data obtained during intensification of the processes of anaerobic decomposition of solid waste in bioreactors. According to the research found that the high production of «enriched» methane ( $CH_4 = 67\%$ , limits 60% and 73%) of biogas (40,42 liters) with low content of  $CO_2$  (16%) can be achieved subject to certain conditions of loading (the ratio of solid waste / compost should be 70/30); must have an acid phase (10–31 days); emission of biogas has a positive correlation with pH, and negative – with such indicators of the chemical composition of the filtrate as COD, BOD<sub>5</sub>,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ . It was found that a high yield of biogas by 36% dependent on the quality of the loaded masses of the waste.

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

Изучение качественного преобразования продуктов разложения ТБО в биореакторе имеет практическое значение для поиска решений по интенсификации процессов анаэробного разложения ТБО, обезвреживанию фильтрата и обеспечению высокого выхода биогаза с «обогащенным» содержанием метана.

**Цель исследования** – статистический анализ изменчивости химическо-

го состава фильтрата и эмиссии биогаза при интенсивном анаэробном разложении ТБО.

### Материал и методы исследования

Материалом исследования послужили продукты разложения ТБО (биогаз, фильтрат) в биореакторах (№ 1, 2 и 3) малого объема (8,8 л) при разных условиях загрузки (табл. 1).

**Таблица 1**

Материальный поток при разложении ТБО в биореакторе

№ п/п	Протокол загрузки	Биореактор №		
		1	2	3
1	Загружено, г: ТБО	1540	1152	0
		660	1152	3000
2	Добавлено дистиллированной воды, мл	1504	1430	1005
3	Отобрано фильтрата на анализ	1964	1794	1998
4	Произведено биогаза, л	40,42	35,40	1,07

Как видно из табл. 1, условия загрузки трех биореакторов существенно различались по содержанию компоста (30; 50 и 100% соответственно для биореактора № 1, 2 и 3), влажности загружаемых ТБО (29,8; 27,1 и 41,5% соответственно) и рН (6,42; 6,76 и 7,33 соответственно). При этом 80% в составе ТБО составляли отходы органической и 20% неорганической природы. Всего же загружено отходов в биореакторы 2200, 2304 и 3000 г соответственно. При этом общий водный режим для биореакторов составил 2946, 2730 и 2785 мл, а полученный при разложении биогаз в среднем содержал метана 67, 60 и 0,06% соответственно [1, 2, 5]. Пробы отбирались на 9, 17, 24, 31, 46, 51, 58, 65, 72, 79, 86, 93, 100, 107, 114 и 128-й день эксперимента [2]. Анализ

по химическому составу проб фильтрата и эмиссии биогаза был проведен с использованием методов математической статистики [3].

### Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе исследования для изучения условий образования биогаза при интенсификации процессов разложения ТБО в биореакторах был проведен вариационно-статистический анализ по химическим показателям фильтрата (рис. 1, 2) и количеству образуемого в процессе анаэробного разложения ТБО биогаза (рис. 3).

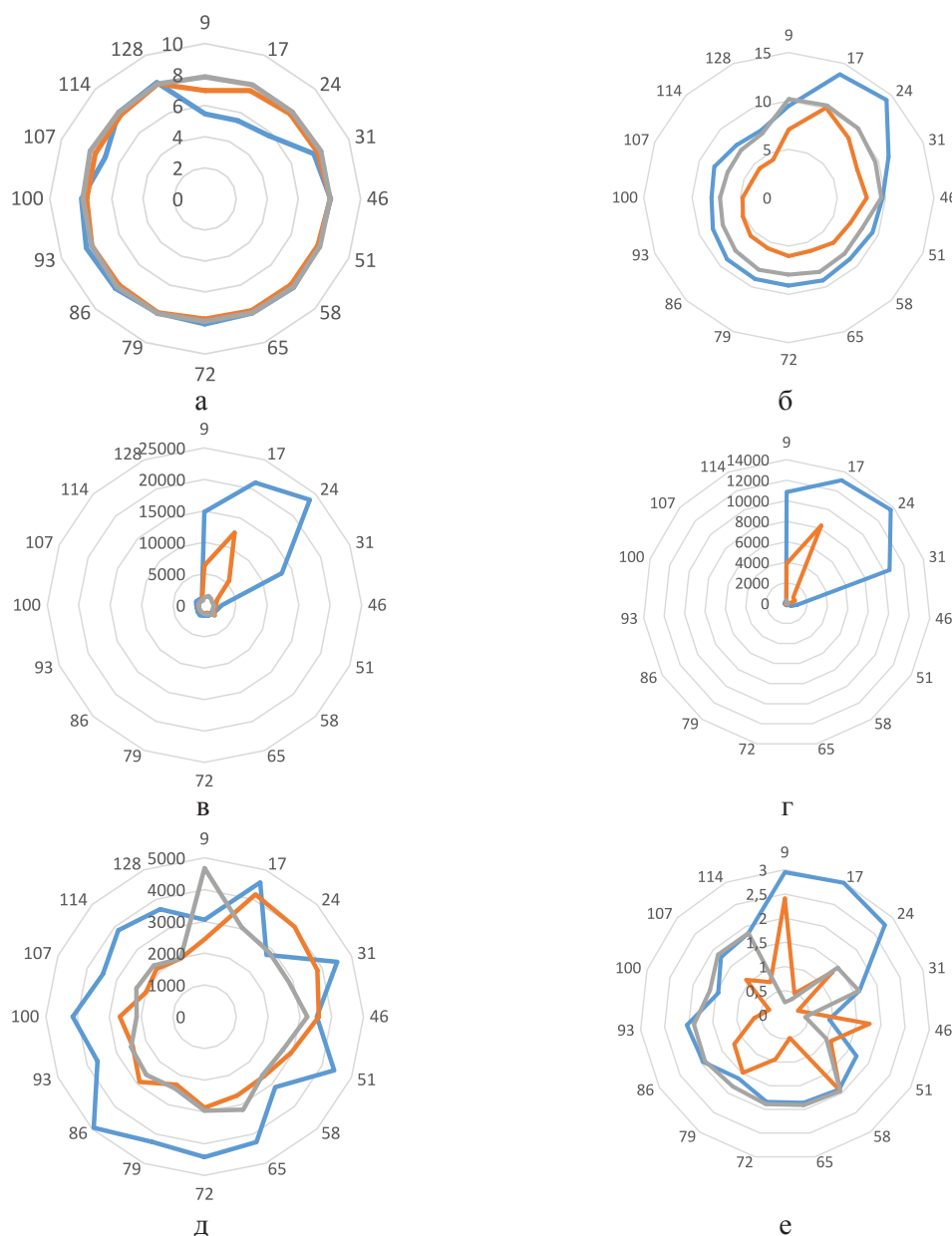


Рис. 1. Химический состав фильтрата, образующегося в биореакторе:  
 — МБ 1; — МБ 2; — МБ 3;  
 а – рН; б – электропроводность, мСм/см; в – ХПК, мгО/л; г – БПК, мгО<sup>2</sup>/л;  
 д –  $\text{HCO}_3^-$ , мг/л; е –  $\text{PO}_4^{3-}$ , мг/л

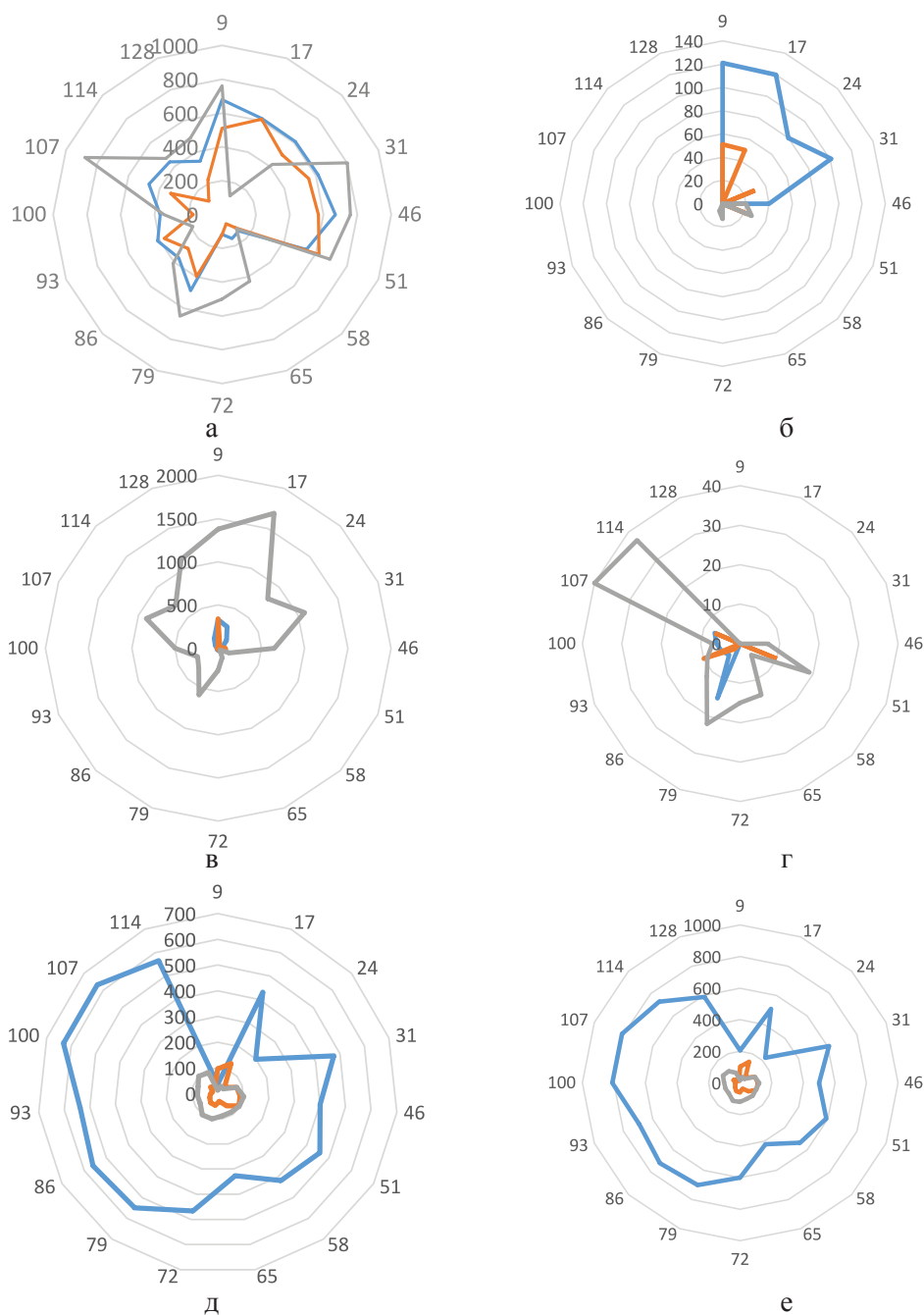


Рис. 2. Химический состав фильтрата, образующегося в биореакторе:  
 — МБ 1; — МБ 2; — МБ 3;  
 а – Cl<sup>-</sup>, мг/л; б – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, мг/л; в – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, мг/л; г – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, мг/л; д – N общ., мг/л; е – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, мг/л

Как видно из рис. 1, а, при интенсификации процессов разложения ТБО в биореакторах образование биогаза для рассматриваемого интервала эксперимента проходило в слабощелочных условиях, в среднем при рН воды, равном  $7,47 \pm 0,25$  (биореактор № 1),  $7,47 \pm 0,53$  (биореактор № 2) и  $7,95 \pm 0,02$  (биореактор № 3). При этом изменчивость рассматриваемого пока-

зателя относительно более высока для биореактора № 1 (13,4%) по сравнению с биореакторами № 2 (2,7%) и № 3 (0,9%).

Так как вычисленные значения достоверности ( $t_{\bar{x}}$ ) намного больше табличных значений  $t$  на трех уровнях вероятности (2,13; 2,95; 4,07) [3, 323 с], то можно считать полученные средние арифметические высоко достоверными.

Следует отметить, что за весь период эксперимента для трех биореакторов не было зафиксировано резких колебаний рН. Так, в условиях биореактора № 1 наименьший показатель рН воды (5,45) был зарегистрирован на 17-й, а наибольший (8,28) – на 93-й день эксперимента, тогда как в условиях биореактора № 2 – на 9-й (6,97) и 46-й (8,06), а в условиях биореактора № 3 – на 9-й (7,84) и 31-й (8,05) день эксперимента соответственно. Как видим, кислая среда по показателям рН была характерна для биореактора № 1 до 17-го дня эксперимента. Также следует отметить, что уже через 29 дней, на 46-й день эксперимента, когда рН находился на уровне 8,08, общая эмиссия биогаза возросла почти в 157 раз, достигнув 19,96 л.

Средняя электропроводность фильтрата (рис. 1, б) для трех биореакторов соответственно составила  $9,57 \pm 0,49$  (лимиты: 7,52 на 128-й и 14,28 на 24-й день эксперимента),  $6,3 \pm 0,43$  (лимиты: 4,17 на 107-й и 10,07 на 17-й день эксперимента) и  $8,36 \pm 0,31$  (лимиты: 6,85 на 107-й и 10,33 на 17-й день эксперимента) мСм/см. При этом высокая вариация была отмечена для биореактора № 2 (27,1%), низкая – для биореактора № 3 (8,36%).

Анализ показателей ХПК и БПК<sub>5</sub> в фильтрате (рис. 1; в, г) показал, что высокие средние данные для ХПК ( $5778,12 \pm 1940,9$  мгО/л) и БПК<sub>5</sub> ( $10840$  мгО<sup>2</sup>/л) были зафиксированы в биореакторе № 1, тогда как в других биореакторах показатели ХПК и БПК<sub>5</sub> были намного меньше по сравнению с показателями биореактора № 1: в биореакторе № 2 – в 2,2 раза для ХПК ( $2620,93 \pm 773,9$  мгО/л) и в 3,4 раза для БПК<sub>5</sub> ( $999,76 \pm 575,6$  мгО<sup>2</sup>/л) и в биореакторе № 3 – в 4,5 раза как для ХПК ( $1278,12 \pm 89,2$  мгО/л), так и для БПК<sub>5</sub> ( $69,87 \pm 20,1$  мгО<sup>2</sup>/л). Необходимо отметить, что более высокая изменчивость по ХПК была характерна для первого (134,4%) и второго (118,1%) биореактора, тогда как для третьего биореактора изменчивость не превысила 27,9%. По БПК<sub>5</sub> высокая вариация отмечена для биореактора № 2 (224,5%), далее по изменчивости следовал биореактор № 1 (158,4%) и № 3 (112,2%). Особенностью было то, что для всех трех биореакторов чем дальше по времени продвигался эксперимент, тем ниже становились значения ХПК и БПК<sub>5</sub>. Так, для биореактора № 1 в начале эксперимента (9-й день) ХПК составляло 14850 мгО/л, а БПК<sub>5</sub> – 10840 мгО<sup>2</sup>/л, то в конце эксперимента (128-й день) соответственно 1100 мгО/л и 131,3 мгО<sup>2</sup>/л.

То же самое происходило в биореакторах № 2 (6320 и 930 мгО/л; 3860 и 58,7 мгО<sup>2</sup>/л) и № 3 (1260 и 670 мгО/л; 320 и 19 мгО<sup>2</sup>/л) соответственно.

Таким образом, согласно показателям ХПК и БПК<sub>5</sub> можно утверждать, что от начала эксперимента кислая среда в первом биореакторе держалась 31 день ( $13300$  мгО/л,  $10532$  мгО<sup>2</sup>/л), во втором – 24 дня ( $5560$  мгО/л,  $8310$  мгО<sup>2</sup>/л), после чего процесс разложения ТБО перешел в метановую фазу, тогда как для биореактора № 3 весь процесс разложения в период исследования протекал при метановой фазе (лимиты: 710 – 1260 мгО/л и 19 – 320 мгО<sup>2</sup>/л) [4, с. 34].

Анализ ионов  $\text{HCO}_3^-$  (рис. 1, д) показал, что их среднее содержание в биореакторах № 1–3 соответственно было  $3916,43 \pm 156,15$  (лимиты: 2750 на 24-й и 4942 на 86-й день)  $2853,81 \pm 174,55$  (лимиты: 1983 на 128-й и 4169 на 17-й день) и  $2772,4 \pm 156,3$  (лимиты: 1983 на 128-й и 4678 на 9-й день) мг/л. Особенностью является то, что показатель вариации для трех биореакторов был незначительным (16–25%).

Анализ ионов сульфата  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 2, в) показал, что их среднее содержание существенно отличалось и зависело от качества загружаемого в биореактор состава ТБО. Так, наименьшее среднее ( $41,25 \pm 21,15$  мг/л) при высокой вариации (205%) было характерно для биореактора № 2 (лимиты: 0–340 мг/л), наибольшее ( $657,87 \pm 120,49$  мг/л) при низкой вариации (73%) – для биореактора № 3 (лимиты: 143–1690 мг/л).

Показатели фильтрата по ионам  $\text{Cl}^-$  ( $438,81 \pm 46,18$ ;  $356,43 \pm 49,38$ ;  $502,06 \pm 59,88$  мг/л) и  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1,95 \pm 0,14$ ;  $1,08 \pm 0,16$ ;  $1,45 \pm 0,16$  мг/л) для трех биореакторов примерно находились на одном уровне, при этом изменчивость была относительно невысокой и варьировала в пределах 43–57% для  $\text{Cl}^-$  и 29–54% для  $\text{PO}_4^{3-}$  (рис. 1, е; рис. 2, а).

Средние показатели по общему содержанию азота были для первого биореактора выше ( $446,7 \pm 38,9$  мг/л), чем для третьего ( $75,8 \pm 7,2$  мг/л) и второго ( $53,9 \pm 8,3$  мг/л) биореактора. При этом высокие показатели вариации были характерны для второго биореактора (62%; лимиты: 21,8 мг/л на 100-й день и 94,8 мг/л на 51-й день) по сравнению с третьим (38%; лимиты: 13,2 мг/л на 9-й день и 101,8 мг/л на 46-й день) и первым (35%; лимиты: 36,8 мг/л на 9-й день и 631,6 мг/л на 107-й день) биореактором.

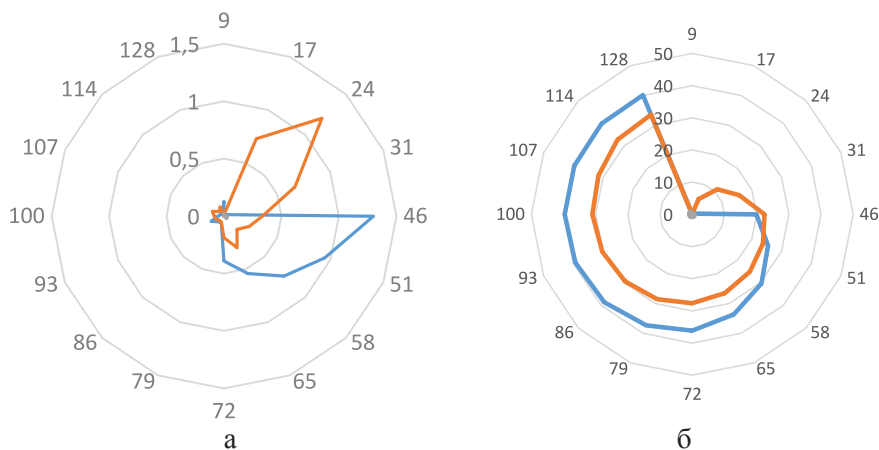


Рис. 3. Производство биогаза в биореакторах:  
 — МБ 1; — МБ 2; — МБ 3;  
 а – ежедневная, л; б – общая, л

Как видно из рис. 3, процесс разложения ТБО в биореакторах сопровождается также образованием биогаза, в среднем равном  $0,28 \pm 0,1$  (биореактор № 1),  $0,27 \pm 0,1$  (биореактор № 2) и  $0,001$  (биореактор № 3) л. Так как вычисленные значения достоверности ( $t_{\bar{x}}$ ) больше табличных значений  $t$  при уровне вероятности 0,99 (2,13; 2,95; 4,07) [3, 323 с], то можно считать полученные средние арифметические достоверными. При этом изменчивость рассматриваемого показателя более высока для биореактора № 1 (143%; лимиты: 0 на 17-й и 1,3 л на 46-й день) по сравнению с биореакторами № 2 (122%; лимиты: 0,01 на 9-й и 0,3 л на 46-й день) и № 3 (0; лимиты: 0 на 24-й и с 65-го дня эксперимента до конца и 0,02 л на 9-й день). Как видим, процесс образования биогаза при разложении ТБО в биореакторах протекал неравномерно и зависел как от качества загружаемой массы ТБО, так и от химического состава фильтрата. Поэтому было интересно изучить силу связи между эмиссией биогаза с отдельными химическими показателями фильтрата.

В результате проведенных исследований было определено, что в целом показатели силы связи между общей эмиссией биогаза и основными химическими показателями фильтрата относительно высоки: для первого биореактора были высоки между общей эмиссией биогаза и рН (+0,8), ХПК и БПК<sub>5</sub> (-0,9), а также  $\text{SO}_4^{2-}$  (-0,8), выше среднего с  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  (-0,6),  $\text{Cl}^-$  и  $\text{N}_\Sigma$  (-0,7), для второго биореактора показатель силы связи был высок для общей эмиссии биогаза с ХПК и БПК<sub>5</sub> (-0,8), выше среднего – с  $\text{SO}_4^{2-}$  (-0,7) и рН (0,6), низок – с ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  (-0,3); для третьего

биореактора наиболее высокая корреляция наблюдается с общим азотом (+ 0,9) и низкая с рН (+ 0,1), после чего в порядке убывания следует связь с ХПК (-0,4), БПК<sub>5</sub> (-0,5), ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  (-0,7).

Следует обратить внимание, что полученные по разным биореакторам показатели силы связи указывают на важность наблюдения общих химических параметров условий метаногенеза. Резюмируя, можно отметить, что минимальное содержание компоста в разлагаемой массе отходов (в нашем случае 30%) способствует наибольшему выходу биогаза (40,42 л), а максимальное содержание компоста (100%), наоборот, сопровождается минимальной эмиссией биогаза (1,07 л).

На следующем этапе для изучения особенностей варьирования исследуемых признаков благодаря влиянию различных факторов был применен метод дисперсионного анализа. Известно, что различные факторы действуют на процесс образования биогаза независимо друг от друга с различной силой и в различных направлениях. В результате такого воздействия варьирующий признак, в нашем случае эмиссия биогаза, приобретает какую-то определенную величину изменчивости. Эти факторы могут быть учтенными (х), т.к. они изучаются и контролируются в опыте, и неучтенными (z), которые хотя и оказывают влияние на изменчивость признака, но в опыте не учитываются и не контролируются.

Основной задачей для данного этапа было выявлении степени влияния такого фактора, как качество загружаемой в биореактор массы отходов на эмиссию биогаза.

Согласно методике [3, с. 159] нами определено, что доля изменчивости эмиссии биогаза на 36% обусловлена влиянием качества загружаемой массы отходов и на 64% обусловлена влиянием других неучтенных в опыте факторов. Табличное значение  $F$  для данного примера при трех уровнях вероятности равно:  $F_{0,95} = 1,6839$ ;  $F_{0,99} = 2,0211$ ;  $F_{0,999} = 2,7045$ . В нашем примере вычисленное  $F$  равно 12,8, следовательно, влияние качества загружаемых в биореактор отходов достоверно. Поскольку нулевую гипотезу отвергают на 1%-ном уровне значимости ( $F_{\phi} > F_{st}$ ,  $P < 0,01$ ), следовательно, с вероятностью более 99% можно заключить, что имеющаяся разница между биореакторами по общей эмиссии биогаза не является случайной.

### Заключение

Согласно проведенным исследованиям можно заключить, что высокое производство «обогащенного» метаном ( $\text{CH}_4 = 67\%$ ; при лимитах 60 и 73%) биогаза (всего: 40,42 л) можно достичь при соблюдении условий загрузки биореактора № 1:

1) содержание компоста в массе отходов не должно превышать 30%;

2) необходимо наличие кислой фазы (10–31 день);

3) эмиссия биогаза имеет положительную корреляционную зависимость с рН и отрицательную с такими показателями химического состава фильтрата, как ХПК, БПК<sub>5</sub>,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ;

4) при интенсификации анаэробного разложения ТБО высокое производство биогаза на 36% обусловлено влиянием качества загружаемой массы отходов.

### Список литературы

1. Джамалова Г.А. Интенсификация анаэробного разложения модельных образцов твердых бытовых отходов

в биореакторах // Известия СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2014. – № 23 (49). – С. 84–86.

2. Джамалова Г.А. Количественный и качественный состав фильтрата, получаемого из биореактора при ускоренной биодеградации твердых бытовых отходов // Известия СПбГТИ(ТУ). СПб., 2014. – № 24 (50). – С. 73–77.

3. Лакин Г.Ф. Биометрия. – М., Высшая школа. 1990. – 349 с.

4. Потапов П.А. Методы локализации и обработки фильтрата полигонов захоронения твердых бытовых отходов / Потапов П.А., Пупырев Е.И., Потапов А.Д. – М.: Изд. ассоциации строительных вузов. 2004. – 168 с.

5. 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. – 91 p. – URL: <http://www.ist-world.org> (дата обращения: 3.02.2010).

### References

1. Dzhamalova G.A. Intensifikacija anajerobnogo razlozhenija modelnyh obrazcov tverdyh bytovyh othodov v bioreaktoraх // Izvestija SPbGTI(TU). SPb., 2014. no. 23 (49). pp. 84–86.

2. Dzhamalova G.A. Kolichestvennyj i kachestvennyj sostav filtrata, poluchaemogo iz bioreaktora pri uskorennoj biodegradacii tverdyh bytovyh othodov // Izvestija SPbGTI(TU). SPb., 2014. no. 24 (50). pp. 73–77.

3. Lakin G.F. Biometrija. M., Vysshaja shkola. 1990. 349 p.

4. Potapov P.A. Metody lokalizacii i obrabotki filtrata polygonov zahoroneniya tverdyh bytovyh othodov / Potapov P.A., Pupyrev E.I., Potapov A.D. M.: Izd. associacii stroitelnyh vuzov. 2004. 168 p.

5. 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. 91 p. URL: <http://www.ist-world.org> (data obrashhenija: 3.02.2010).

### Рецензенты:

Еликбаев Б.К., д.б.н., профессор кафедры «Экология», декан факультета «Агробиология и фитосанитария», Казахский национальный аграрный университет, г. Алматы;

Тлеукулов А.Т., д.с.-х.н., профессор кафедры «Водные ресурсы и мелиорация», Казахский национальный аграрный университет, г. Алматы.