

УДК 662.659:606:628:543.2:543.5:004.942

Н.Б. Голуб, О.А. Козловець

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОДУКУВАННЯ МЕТАНУ В ПРОЦЕСІ ФЕРМЕНТАЦІЇ

In this paper a mathematical model for the study of the process for producing the methane fermentation when the content of acetic acid changes in the fermenter, which is formed during the methanogenesis, was proposed. At the core of the mathematical model calculation there is the ideal mixing reactor theory. As a raw material for the production of methane by microorganisms a mixture of poultry manure and waste corn was chosen. The fermentation was performed under anaerobic conditions with the temperature 37 ± 2 °C. The methane in biogas and acetic acid concentrations were determined by chromatographic methods. It was found that by using the ratio of dry weight of chicken manure to corn 60:40 the highest biogas yield was reached and the concentration of methane was 56 %. Methane production by microorganisms have periodical dependence on the concentration of acetic acid which is generated by waste destruction. Acetic acid concentration affects the pH-value, and thereafter the methane yield. Comparison of calculation results based on the mathematical model indicates positive suitability to the experimental data within the engineering deviation.

Keywords: mathematical model, biogas, microorganisms, acetic acid, fermentation process.

Вступ

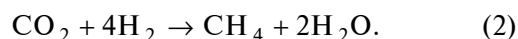
Зростання ціни на природний газ, скорочення його запасів і залежність від крайнімпортерів спонукає українське та європейське суспільство до пошуку нових відновлюваних джерел енергії. Таким джерелом може стати біогаз, який утворюється в процесах анаеробного бродіння. Сировиною для одержання біогазу можуть слугувати відходи тваринництва (гній свиней, великої рогатої худоби, послід птахів), рослинництва (стебла кукурудзи, тирса різних не хвойних порід дерев), виробництва харчової промисловості тощо [1, 2]. Тобто одержання біогазу з відходів зменшує антропологічне навантаження на навколишнє середовище.

Утворення біогазу в процесі метанового бродіння залежить від кількісного і якісного співвідношення субстратів, температури, значення рН, наявності інгібіторів [3]. Оскільки процес продукування метану мікроорганізмами за використання високомолекулярних органічних речовин має декілька стадій, які перебігають одночасно, то вихід метану буде визначатись умовами найповільнішої стадії – метаноутворення. При цьому в процесі деструкції високомолекулярних речовин утворюються леткі органічні кислоти та CO_2 , які впливають на значення рН середовища і, відповідно, на вихід біогазу, оскільки продукування метану відбувається у вузькому діапазоні рН – $7,0 \pm 0,5$ [4].

У технологіях виробництва біогазу найчастіше використовують як біоенергетичну сировину гній великої рогатої худоби. Використання посліду свійських птахів призводить до при-

гнічення процесу метаноутворення внаслідок надлишкової кількості іонів амонію, що утворюються під час його розкладу. Зниження концентрації сировини веде до зменшення їх кількості в зоні реактора, але призводить до зниження виходу біогазу. Для забезпечення постійної концентрації живильних речовин запропоновано додатково вводити відходи сільськогосподарських культур, деструкція яких веде до утворення органічних кислот. Тому для створення умов, за яких відбувається максимальне продукування метану, необхідно з'ясувати раціональне співвідношення компонентів субстрату.

Основними реакціями, за перебігу яких утворюється біогаз, є такі:



Тому прогнозування процесу утворення оцтової кислоти та умови її перетворення у біогаз є актуальною проблемою, вирішення якої дасть змогу інтенсифікувати процес утворення біогазу за використання відходів.

Найкращими наявними моделями для розрахунку утворення біогазу з органічної речовини є такі моделі: Buswell & Mueller (1952), Boyle (1976), Baserga (1998), Keymer & Schlicher (2003) та Амон з співавторами (2007) [5]. У моделях враховано вміст елементів у субстраті або деякі компоненти вихідної органічної речовини, з яких відбувається утворення метану, і не враховано утворення проміжних сполук.

Постановка задачі

Метою роботи є моделювання процесу утворення біогазу залежно від умов утворення оцтової кислоти. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання: дослідити процес утворення біогазу за сумісного використання посліду свійських птахів та відходів кукурудзи; змодельовати процес утворення біогазу за використанням оцтової кислоти, що продукується в процесі бродіння.

Матеріали та методи дослідження

Процес метанового зброджування проводили у метантенку: об'єм – 1,8 см³, корисний об'єм – 1,44 см³, діаметр – 0,012 м, висота – 0,42 м. Продукування біогазу здійснювали у мезофільному режимі за температури 37±2 °С, протягом 20 діб. Біогаз збирали у градуйований газгольдер. Для інтенсифікації масообмінних процесів вміст ферментера перемішували з частотою 10–100 об/хв.

Як субстрат використовували послід індиків з підстилкою (солома), який було надано ВАТ "Авангард" Жажківського району Черкаської області, та кукурудзяні відходи з полів ВАТ "Березино" Жажківського району Черкаської області. Співвідношення за сухою органічною речовиною послід/відходи кукурудзи – (90:10), (80:20), (70:30), (60:40) відповідно. Як інокулянт використовували анаеробний мул з Бортницької станції аерації.

Для забезпечення температурного режиму використовували водяну сорочку, нагрівання якої проводили за допомогою тену потужністю 1 кВт (Україна), регулювали температуру за допомогою реле РТ 10/П01 ("УкрРеле", Україна).

Значення рН встановлювали за допомогою іонометра И-160 МИ (Росія) за стандартною методикою [6].

Концентрацію ацетату в рідині встановлювали за допомогою рідинного хроматографа HPLC (Киото, Японія) за стандартною методикою [7].

Теоретичний розрахунок рН проводили за формулою для розрахунку рН слабкої кислоти:

$$pH_K = pK - \lg(C_K), \quad (3)$$

де pH_K – кислотність; pK – константа дисоціації; C_K – концентрація кислоти.

Якісний та кількісний аналіз біогазу здійснювали за використання газового хроматографа ЛХМ-8-МД (Московский опытный завод "Хроматограф", Росія) за стандартною методикою [8].

Результати та їх обговорення

Зміну виходу біогазу під час ферментації за використання співвідношення компонентів субстрату за сухою органічною речовиною послід/відходи кукурудзи 60:40 наведено на рис. 1.

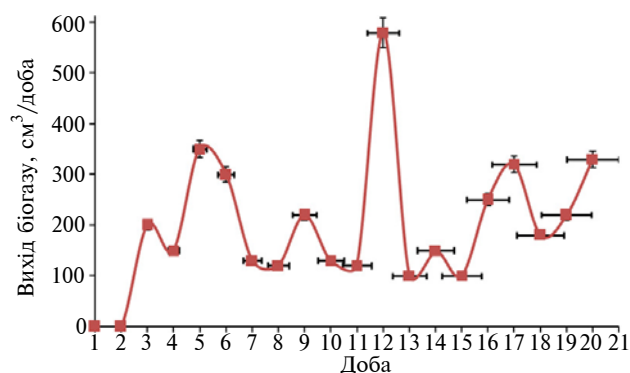


Рис. 1. Зміна продукування біогазу мікроорганізмами під час ферментації при співвідношенні компонентів субстрату послід/кукурудза 60:40

Як видно з рис. 1, швидкість утворення біогазу має періодичний характер. Подібна залежність спостерігається і у випадку іншого співвідношення компонентів сировини. Це можна пояснити зміною кислотності середовища в процесі метаногенезу. Під час утилізації органічної речовини мікроорганізмами відбувається утворення кислот, водню, CO₂, спиртів тощо (рис. 2). Оскільки в основному до 70 % метану утворюється за рівнянням (1), а 30 % за рівняннями (2) [4], то зміна метаболізму в бік утворення оцтової кислоти та водню є головним завданням технологічного процесу.

Водночас надлишок ацетату сповільнює процес метаногенезу за рахунок зниження значення рН і підвищує швидкість процесу гідролізу високомолекулярних речовин. При цьому метаболізм мікроорганізмів, що утилізують низькомолекулярні речовини на стадії ацидогенезу, змінюється в бік утворення нейтральних продуктів (спиртів, амінокислот) (див. рис. 2), що веде до підвищення значення рН. Досягнення нейтральних умов сприяє проходженню реакцій продукування метану. Повторюваність процесів призводить до синусоїдальної залежності виходу біогазу.

Оксид карбону (IV), що утворюється в процесі метаболізму мікроорганізмів також веде до зниження рН середовища, але його використання в біохімічному продукуванні метану нівелює цей вплив.

На рис. 3 наведено вміст метану у біогазі за використання різного співвідношення компонентів субстрату.

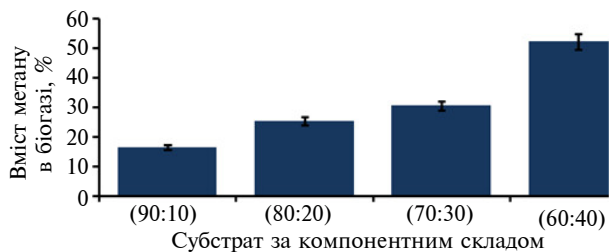


Рис. 3. Вміст метану в біогазі за різного співвідношення компонентів субстрату послід/відходи кукурудзи

Вміст метану в біогазі найбільший (56 %) у випадку використання субстрату у співвідношенні послід/відходи кукурудзи 60:40. Вміст ацетату у розчині – 25 г/дм³, що відповідає рН = 6,5, тобто значенню, за якого знижується продукування метану.

Математична модель процесу продукування метану мікроорганізмами

При метановому зброджуванні вихід біогазу залежить від концентрації ацетату в субстраті як одного з основних попередників метану (1). Ацетат, що утворюється з високомолекулярних сполук, таких як білки, ліпіди, вуглеводи тощо, призводить до зниження рН розчину.

В основі розрахунку математичної моделі прийнято реактор з режимом ідеального змішування (РІЗ), у якому забезпечується майже повне змішування речовини. За статичного ізотермічного процесу РІЗ можна записати у вигляді рівняння матеріального балансу:

$$\frac{1}{\tau}(C_{\text{вх}i} - C_i) + W_{r_i} = 0, \quad (4)$$

де τ – час; $C_{\text{вх}i} - C_i$ – зміна концентрації.

Запишемо ізотермічну реакцію, яка відповідає реакції (1) і перебігає у непроточному реакторі з мішалкою у вигляді



де A – ацетат; B – метан; C – вуглекислий газ.

Ізотермічний тепловий режим, який забезпечується рівністю надходження тепла та його витрати дорівнює

$$\frac{dT}{dt} = 0. \quad (6)$$

За умовами експерименту концентрації компонентів на початку реакції такі: ацетату – $C_A = 4,17 \cdot 10^9$ моль/дм³, метану та вуглекислого газу – $C_B = C_C = 0$ моль/дм³, константа швидкості реакції: $k_1 = 0,25$ доба⁻¹; τ – час перебування в реакторі 20 діб.

Сумарні швидкості витрат і утворення компонентів у реакції, що розглядається, тобто кінетична модель, що відповідає цьому механізму реакції, має такий вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = 0, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_B C_C, \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B C_C, \\ \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_B C_C; \end{cases} \quad (7)$$

Математичний опис РІВ для заданого теплового режиму (ізотермічний) являє собою систему диференціальних рівнянь першого порядку. Для їх розв'язання використовуємо метод Ейлера з постійним кроком інтегрування. Тоді числове інтегрування обчислюється за рекурентним співвідношенням:

$$y_{i+1} = y_i + h F(x, y), \quad (8)$$

де h – крок інтегрування; $F(x, y)$ – права частина диференційного рівняння; y_i – попереднє наближення шуканої величини.

Для моделювання виходу біогазу як вихідну інформацію було використано експериментальну залежність концентрації CH_3COOH у функції часу. На основі запропонованої математичної моделі з використанням програмного забезпечення MathCad розроблено програму розрахунку метану та вуглекислоти як основних компонентів біогазу при мікробіологічному розкладанні оцтової кислоти. Графічний вигляд процесу утворення біогазу за використанням оцтової кислоти як субстрату, який одержано за запропонованою математичною моделлю, наведено на рис. 4. Тобто на рис. 4 відображено кінетику продукування компонентів B та C (CH_4 і CO_2), що утворюються з компонента A (CH_3COOH). На початку (точка (0;0)) в реакторі теоретично немає компонентів B і C . До-

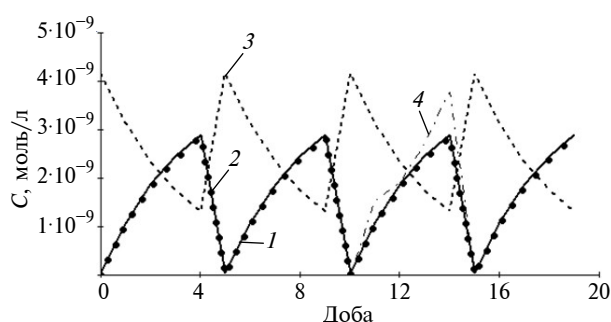


Рис. 4. Залежність виходу метану (B) (1) і CO_2 (C) (2) від зміни концентрації оцтової кислоти (A) (3); експериментальні дані (4)

сягнувши на четвертий день піку виходу, компоненти B і C починають різко падати за рахунок закиснення середовища ацетатом, утворення якого в процесі збільшується. Витрата компонента A протягом проходження реакції пропорційна зростанню виходу біогазу. Зниження концентрації A , що відповідає нормалізації середовища за рН, веде до проходження процесу метаногенезу. Тобто максимум виходу біогазу (компонентів B і C) відповідає мінімуму концентрації ацетату (компонента A) у ферментері.

На рис. 4 також наведено експериментальні дані, одержані під час утворення біогазу за співвідношення компонентів послід/відходи кукурудзи 60:40. Як видно з рис. 4, дані, одержані за допомогою запропонованої моделі, перебувають у відповідності до експериментальних даних.

Список літератури

1. *S. Luostarinen et al.*, "Overview of Biogas Technology", Overview of Biogas Technology. Baltic manure WP6 Energy potentials, 2011, p. 47.
2. *Гелетуха Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б.* Перспективи виробництва та використання біогазу в Україні. Аналітична записка БАУ № 4, 2013. – 22 с. – [Електронний ресурс]. – <http://www.uabio.org/img/files/docs/position-paper-uabio-4-ua.pdf>
3. *S. Pender, et al.*, "Long-term effects of operating temperature and sulphate addition on the methanogenic community structure of anaerobic hybrid reactors", *Water Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 619–630, 2004.
4. *Биология метанобразующих и метаноокисляющих микроорганизмов* / Ю.Р. Малашенко, Ю. Хайер, У. Бергер та ін. – К.: Наук. думка, 1993. – 255 с.
5. *M. Gerber, R. Span*, "An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas", Chair of Thermodynamics Germany, 2008, p. 30.
6. *Иономер лабораторный И-160 МИ.* Руководство по эксплуатации. – ООО "Измерительная техника", 2007. – 70 с.
7. *Shimadzu High-Performance Liquid Chromatograph.* Shimadzu corporation, 2010, 45 p.
8. *Лейбниц Э., Штрюппе Х.Г.* Руководство по газовой хроматографии. Ч. 1. – М.: Мир, 1988. – 480 с.

Рекомендована Радою факультету біотехнології і біотехніки НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції 21 травня 2014 року

Дещо вище практичне значення виходу метану відносно запропонованої моделі пояснюється тим, що процес утворення метану відбувається також і за рівнянням (2), що не враховано у моделі.

Висновки

У ході досліджень встановлено, що максимальне продукування метану мікроорганізмами відбувається за використання співвідношення компонентів сировини послід свійських птахів/відходи кукурудзи – 60:40.

Запропонована математична модель дає можливість досліджувати вплив на процес продукування метану мікроорганізмами таких факторів, як зміна концентрації вихідного субстрату (оцтової кислоти) і пов'язана з нею зміна концентрації іонів гідрогену (рН).

Для дослідження режимів проведення процесу метаногенезу модель передбачає використання як розрахункових, так і експериментальних величин як вихідних параметрів.

Проведений аналіз результатів свідчить про задовільну відповідність розрахункових та експериментальних даних у межах похибки інженерних розрахунків.

У подальшому планується дослідження впливу фізико-хімічних параметрів для стабілізації процесу утворення метану.