

MODELOWANIE PRZEBIEGU FERMENTACJI BEZTLENOWEJ W OPARCIU O PODSTAWOWE CZYNNIKI STERUJĄCE PROCESEM

Rafał Mulka, Józef Szlachta, Wiesław Szulczewski
Instytut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Streszczenie. Fermentacja anaerobowa jest bardzo złożonym i rozbudowanym procesem składającym się z kilku zależnych od siebie etapów wymagającym znajomości biologii, chemii, fizyki. Niestety w dostępnej literaturze niewiele można znaleźć badań opisujących wpływ parametrów na przebieg rozwoju mikroorganizmów metanogennych w warunkach jakie panują w biogazowniach. Stąd też w artykule podjęto próbę wyznaczenia czynników, które mają największy wpływ na produkcję biogazu. Analizę przeprowadzono na podstawie danych zawartych w literaturze dotyczących produkcji biogazu czego efektem końcowym było wyznaczenie parametrów determinujących przebieg procesu fermentacji anaerobowej i opracowanie koncepcji modelu matematycznego opisującego proces. Umożliwi to dokładne scharakteryzowanie jak dane parametry wpływają na ten proces, a także pozwoli na napisanie równania matematycznego obliczającego potencjalną produkcję biogazu, możliwie najbliższą rzeczywistej wartości.

Słowa kluczowe: fermentacja, archeony, metanogenza

Wstęp

Modelowanie fermentacji umożliwia nie tylko obliczenie produkcji biogazu, ale również pozwala na dogłębną analizę tego procesu i wyodrębnienie kluczowych parametrów. W dostępnej literaturze można spotkać się z wieloma równaniami, w których głównie czynnikami sterującymi są: sucha masa, sucha masa organiczna, potencjalna ilość biogazu (wyznaczana na podstawie badań), temperatura (otoczenia, substratu), hydrauliczny czas retencji. Niestety wśród tych modeli znaleziono tylko dwa, w których uwzględniono rozwój mikroorganizmów. W pierwszym czasie generacji drobnoustrojów uzależniono od temperatury w fermentorze i współczynników wyznaczonych empirycznie przez Hashimoto w 1978 [Kifle 2006]. Natomiast w drugim modelu wykorzystano równanie Gomperta, za pomocą którego można symulować rozwój mikroorganizmów [Ledakowicz 2010].

Mając powyższe na uwadze celem pracy było przedstawienie zarysu modelu wytwarzania metanu w procesie fermentacji beztlenowej, z uwzględnieniem tych czynników które mogą mieć bardzo duże znaczenie podczas tego procesu, lub w świetle dostępnej literatury nie zostały znalezione w innych modelach obliczających potencjalną produkcję metanu, jak

np. pH substratu, stosunek C/N, maksymalna dostępna powierzchnia, substancje stanowiące bezpośrednie źródło pożywienia dla archeonów (np. kwas octowy).

Założenia wstępne

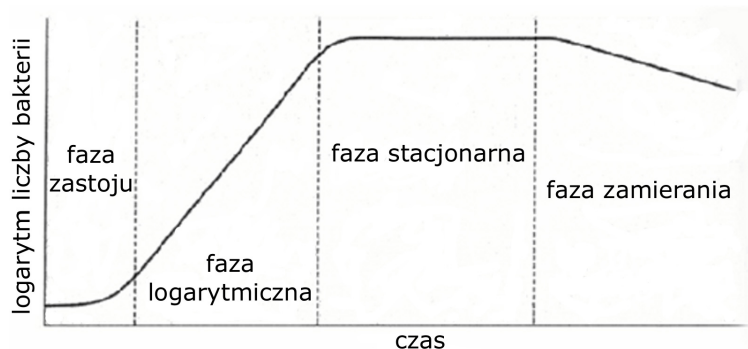
- W zbiorniku znajduje się tylko kwas octowy i nie ma żadnych substancji inhibujących, w późniejszym etapie zostaną uwzględnione pozostałe substancje,
- ilość kwasu octowego zostaje obliczona na podstawie zawartości węgla w substracie,
- obliczenia dotyczą trybu nieciągłego, odpowiadającemu warunkom jakie panują w hodowlach okresowych drobnoustrojów,
- uwzględniona jest tylko ostatnia faza metanogenezy, ze względu na złożoność problemu, a także dużą trudność w zasymulowaniu tak dużej ilości procesów zachodzących pod wpływem wydzielanych enzymów przez mikroorganizmy. Oprócz tego, jeżeli czynnikiem który wpływa w sposób determinujący na ilość wydzielanego metanu, jest stosunek węgla do azotu, to przy braku substancji inhibujących, bądź innych czynników hamujących proces w sposób znaczący, może się okazać, że ilość powstałego metanu można obliczyć na bazie tych dwóch pierwiastków,
- obliczenia dotyczące modelu bazują tylko i wyłącznie w oparciu o jeden substrat, gnojowicę. W późniejszym etapie zostaną uwzględnione pozostałe substancje.

Procedury obliczenia produkcji biogazu uwzględnione w modelu

1. Ustalenie początkowych parametrów procesu:
 - Temperatura w fermentorze
 - Obciążenie objętościowe
 - Zawartość suchej masy
 - Zawartość suchej masy organicznej
 - Masa substratu
 - Objętość fermentora
 - Czas trwania procesu
 - C – procentowa zawartość węgla w suchej masie (dla każdego substratu jest inna)
 - N – procentowa zawartość azotu w suchej masie (dla każdego substratu jest inna)
 - pH początkowe
 - Wilgotność początkowa
 - Inokulum (początkowa ilość pożywki)
2. Wraz z upływem czasu i zwiększającą się ilości mikroorganizmów metanogennych, które zajmują coraz większą powierzchnię, zwiększa się również ich gęstość w substracie. Co bezpośrednio przyczynia się do wzrostu produkcji biogazu. Zostało to wykorzystane w procesie obliczeniowym.
3. Na podstawie znanej zawartości węgla, jest obliczana teoretyczna ilość kwasu octowego w substracie. Umożliwia to zasymulowanie reakcji chemicznej zainicjonowanej przez enzymy wydzielane przez archeony, której produktem jest metan i dwutlenek węgla.
4. Wynik, który zostanie uzyskany dotyczy jednego dnia. Obliczenia dla kolejnych dni przebiegają jak w punkcie 2 i 3. Parametry takie jak pH, kwas octowy oczywiście ulegają zmianie, ponieważ pod wpływem enzymów wydzielanych przez archeony, kwas octowy ulega rozkładowi na węgiel i azot.

Biologiczne aspekty modelu

Bazą wyjściową do konstrukcji modelu była krzywa rozwoju mikroorganizmów dotycząca hodowli okresowej, czyli takiej, w której ilość składników odżywczych i maksymalna powierzchnia dostępna dla mikroorganizmów jest ograniczona. Poniższy wykres, jest klasycznym zobrazowaniem przebiegu generacji organizmów uczestniczących w procesie powstawania biogazu:



Rys. 1. Krzywa wzrostu hodowli bakterii wg. [Schlegel 2003]

Fig. 1. Curve of the growth of bacterial culture according to [Schlegel 2003]

Analizując krzywą wzrostu hodowli bakterii (rys.1), można wyróżnić cztery etapy rozwoju mikroorganizmów:

- Fazę zastoju – okres od momentu zaszczepienia do momentu ustalenia maksymalnej szybkości podziałów. Mikroorganizmy w tej fazie zaczynają się rozwijać. Czas trwania ich rozwoju najprawdopodobniej zależy od składników odżywczych zawartych w substracie, pH i warunków zewnętrznych takich jak temperatura, czyli tych które bezpośrednio decydują o przeżyciu drobnoustrojów [Schlegel 2003].
- Faza logarytmiczna - charakteryzuje się stałym minimalnym czasem generacji. To jak długo będzie trwała uzależnione jest od dostępnej powierzchni, szybkości nagromadzenia się toksycznych produktów metabolizmu, czy po prostu wyczerpaniu się pożywienia [Schlegel 2003].
- Faza stacjonarna - podczas jej trwania ilość powstających nowych komórek jest równa tym które umierają. Mogą również zostać zużyte materiały zapasowe, wydłużając czas trwania tej fazy [Schlegel 2003].
- Faza zamierania- okres w którym ilość bakterii gwałtownie spada. Drobnoustroje przechodzą w stan anabiozy, lub po prostu umierają [Schlegel 2003].
- Tempo rozwoju mikroorganizmów:
 - a) Wykładnicza szybkość wzrostu mikroorganizmów μ :

$$\mu = \frac{\log x_t - \log x_0}{\log e(t - t_0)} = \frac{\ln x_t - \ln x_0}{(t - t_0)} \quad (1)$$

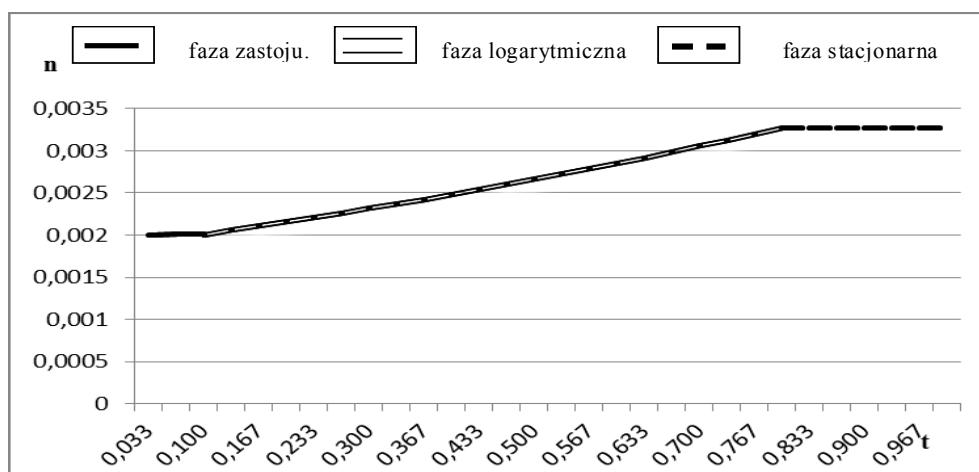
gdzie:

x_0, x_t – gęstość bakterii w czasie t_0 i t

b) Czas podwojenia wynosi:

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2)$$

Na podstawie omówionego wykresu (rys. 1) i równań (1), (2) opisujących teoretyczny przebieg rozwoju mikroorganizmów została estymowana poniższa krzywa. Największą trudnością podczas jej tworzenia było określenie jak długo trwają poszczególne fazy i jakie parametry wpływają na nie w sposób determinujący.



Źródło: opracowanie własne

Rys. 2. Rozwój archeonów
Fig. 2. Growth of the archaea

Czas i rozwój archeonów został wyrażony bezwymiarowo i mieści się w przedziale $[0,1]$. Celem takiego rozwiązania było tylko i wyłącznie symulowanie przebiegu rozwoju archeonów, a jeżeli okaże się konieczne określenie gęstości drobnoustrojów w danym czasie zostanie to przeliczone.

Pierwszy etap, czyli początkowe stadium rozwoju archeonów zostało uzależnione od temperatury, pH i stosunku C/N. Wynika to z faktu, iż jeżeli mikroorganizmy będą miały bardzo dobre warunki szybko zaczną się rozmnażać, faza ta będzie trwała krótko (archeony w krótkim czasie przejdą do fazy logarytmicznej). W przypadku odwrotnym, kiedy warunki okażą się trudne (niskie pH, nieodpowiedni stosunek węgla i azotu), czas trwania

pierwszej fazy wydłuży się, co odzwierciedla walkę archeonów o przetrwanie (np. przez konkurencyjne procesy denitryfikacji, podczas których bakterie azotanowe, mając odpowiednie warunki rozmnażają się szybciej zajmując powierzchnię i zużywając pożywienie, które w następstwie nie zostanie wykorzystane przez archeony [Pietr 2011]).

W drugiej fazie czynnikami sterującymi jest maksymalna dostępna przestrzeń i ilość CH_3COOH , kiedy wartość którejkolwiek z tych zmiennych zbliży się do wartości granicznej rozpocznie się faza stacjonarna, która na tym etapie modelowania trwa aż do końca trwania fermentacji. Ostatnia faza zamierania nie została jeszcze opracowana. Oczywiście w przypadku kiedy temperatura, pH będą nieodpowiednie dla archeonów, lub pojawią się substancje inhibujące, proces wydzielania metanu w ogóle się nie rozpocznie.

Chemiczne aspekty modelu

Substrat to dla mikroorganizmów środowisko o określonych właściwościach, które nieustannie się zmienia; pod wpływem wydzielanych przez drobnoustroje enzymów określone substancje ulegają rozkładowi na inne zwane produktami (powstałe produkty mogą zostać wykorzystane przez inne drobnoustroje). Ogólnie przemiany te można opisać poniższym równaniem:



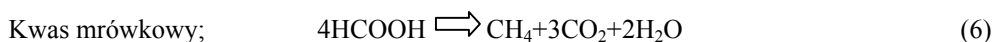
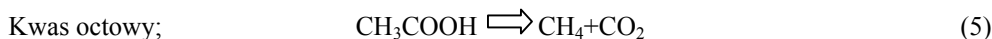
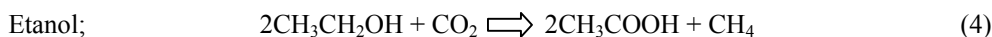
E – enzym

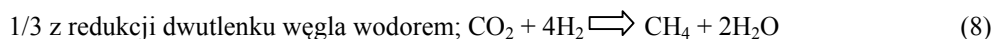
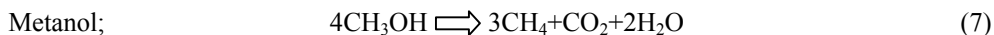
P – produkt

S – substrat

W pewnym stopniu oczywiście można wpływać na proces, regulując odpowiednio temperaturę, obciążenie objętościowe (jest to ilość kilogramów organicznej substancji suchej, którą trzeba podać na objętość jednego m^3 do fermentora) [Kaltschmitt 2005], czy chociażby czas aktywności fermentora (jest to czas, w jakim podane podłoże pozostaje w środku, aż do rozkładu w fermentorze [Kaltschmitt 2005]). Inne parametry są natomiast w sferze badań takie jak np. skład chemiczny substratu (zawartość węgla i azotu, suchej masy, suchej masy organicznej, białek, tłuszczu itd.). Trudność w przypadku tych ostatnich polega na tym, że substrat za każdym razem jest inny, zróżnicowany pod względem składu chemicznego.

Poniżej znajdują się podstawowe reakcje chemiczne, które zachodzą w metanogenezie. Reakcje chemiczne dla pozostałych faz pominięto po pierwsze ze względu na znaczną ich ilość i złożoność. Po drugie ze względu na to, że wstępnie model bazować będzie tylko i wyłącznie na ostatniej fazie. Reakcję dla kwasu octowego wyróżniono poprzez podkreślenie dla zasygnalizowania, że na tym etapie rozwoju modelu jest ona uwzględniana. Pozostałe reakcje będą stopniowo wprowadzane wraz z rozwojem modelu:





Podsumowanie

W przypadku rozbudowanych zagadnień takich jak produkcja biogazu, gdzie mamy do czynienia z kilkoma nakładającymi się procesami, model matematyczny to nie tylko narzędzie umożliwiające obliczenie ile powstanie biogazu z danego substratu, ale przede wszystkim dogłębna analiza procesu, mająca na celu znalezienie tych parametrów, które w sposób determinujący wpływają na proces. W przypadku modelowania procesów fermentacji i metanogenezy, na pierwszy plan wysuwa się stosunek C/N, pH, temperatura i bardzo często pomijany czas generacji mikroorganizmów.

Bibliografia

- Kaltschmitt M., Scholwin F., Schattauer A., Weiland P., Gattermann H., Niebaum A.** 2005. Biogaz produkcja i wykorzystanie. Institut für Energetik und Umwelt gGmbH we współpracy z Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.v.[online]. [dostęp 7.09.2011]. Dostępny w Internecie: <http://www.ieo.pl>
- Kifle G., Gebremedhin, Inglis S.** 2006. Biogas Production Model for Plug-Flow Anaerobic Digesters. Biological and Environmental Engineering. Cornell University Ithaca NY 14853 [online]. [dostęp 7.09.2011]. Dostępny w Internecie: <http://asae.frymulti.com>
- Ledakowicz S., Kacprzak A., Krzystek L.** 2010 General characteristics and biochemical methane potentials (BMP) of various energy crops grown in Poland, Technical University of Lodz, Poland [online]. [dostęp 7.09.2011]. Dostępny w Internecie: <http://www.iiasa.ac.at>
- Pietr St.** 2011. Biochemiczne i mikrobiologiczne aspekty procesów metanogenezy. Seminarium Regionalne pt: „Możliwości pozyskiwania biogazu z substratów pochodzenia rolniczego oraz odpadów przemysłu rolno-spożywczego”, Wrocław 03.06.2011 r.
- Schlegel H. G.** 2003. Mikrobiologia Ogólna. Warszawa PWN ISBN 83-01-13999-4

MODELLING THE COURSE OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESS BASED ON BASIC FACTORS, WHICH CONTROL THE PROCESS

Abstract. Anaerobic digestion is a very complex and developed process consisting in few dependable stages, which require the knowledge of biology, chemistry and physics. Unfortunately, not much information on the research on influence of parameters on the course of methanogens microorganisms' development in the biogas works conditions can be found in the literature, which is accessible. That is why, the article tries to determine the factors, which influence biogas production in the highest degree. The analysis was carried out based on data included in the literature concerning biogas production, the result of which was determining parameters that influence the course of anaerobic digestion and compiling the idea of a mathematical model, which describes the process. It will allow for precise description on how the particular parameters influence the process, as well as for elaborating a mathematical equation, which would calculate potential biogas production, which would be the closest to the real value.

Key words: fermentation, archaea, methanogenesis

Adres do korespondencji:

Rafał Mulka; e-mail: rafal.mulka@up.wroc.pl
Instytut Inżynierii Rolniczej
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Chudoby 15/5
50-430 Wrocław