

Anna ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ, Krzysztof W. SZEWCZYK

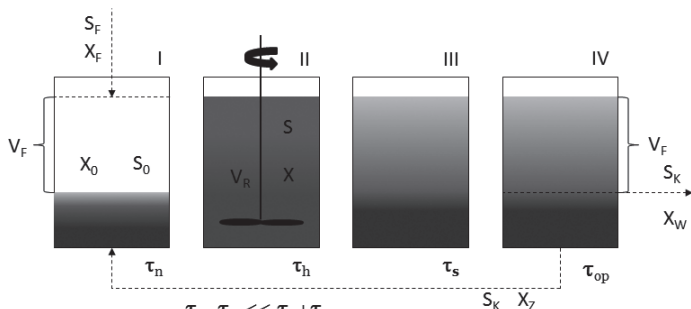
e-mail: a.zamojska@ichip.pw.edu.pl

Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie beztlenowych hodowli sekwencyjnych

Wstęp

Ze względu na prostotę i elastyczność prowadzenia procesu wzrasta popularność beztlenowych hodowli sekwencyjnych jako metody biologicznego unieszkodliwiania ścieków przemysłowych i gospodarczych. Technologia ta, polegająca na specyficznym, cyklicznym prowadzeniu procesu w reaktorze okresowym, doskonale nadaje się do aplikacji, w których występuje sezonowość w dostępie do substratu [Mace i Mata-Alvarez, 2002]. Pojedynczy cykl pracy bioreaktora SBR (*Sequential Batch Reactor*) składa się z czterech etapów: napełnienia bioreaktora świeżą porcją substratu, właściwej hodowli, sedymentacji i dekantacji płynu pofermentacyjnego z nad warstwy biomasy (Rys. 1). Stężenie substratu na początku cyklu jest duże, co umożliwiłoby szybki wzrost mikroorganizmów. Jest to także szczególnie ważne podczas fermentacji ścieków z wysoką zawartością zawiesin organicznych, gdzie najpierw musi zajść hydroliza. Etap sedymentacji pozwala na efektywne zatrzymanie cząstek stałych i uzyskanie wysokich stężeń aktywnej biomasy wewnątrz aparatu, co przekłada się na możliwość stosowania wysokich obciążeń układu. Dlatego też reaktory SBR znajdują szerokie zastosowanie w technologii fermentacji metanowej, stwarzając archeonom metanogennym charakteryzującym się bardzo długimi czasami generacji (2÷11 dni) dogodne warunki do wzrostu [Hansson, 1979].



Rys. 1. Schemat pojedynczego cyklu pracy beztlenowego bioreaktora sekwencyjnego: I – napełnianie, II – właściwa hodowla, III – sedymentacja, IV – opróżnianie

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie porównania wyników doświadczalnych beztlenowych hodowli sekwencyjnych z wynikami symulacji opartych na złożonym modelu strukturalnym ADM No. 1.

Opis matematyczny układu

Rys. 1 przedstawia schemat pojedynczego cyklu pracy bioreaktora beztlenowego pracującego w trybie sekwencyjnym. Na początku cyklu do reaktora zawierającego inokulum doprowadzana jest pożywka o stężeniu zawiesin X_F i substancji rozpuszczalnych S_F w ilości V_F . Stężenia początkowe zawiesin i substancji rozpuszczalnych wynoszą odpowiednio X_0 i S_0 . Następnie przy zapewnionym mieszaniu następuje właściwa hodowla (wzrost mikroorganizmów, zużywanie substratów, wydzielanie produktów). Na koniec cyklu z reaktora usuwany jest płyn pochodzący o stężeniach składników X_W i S_K w ilości V_F . Pewna objętość płynu (równa $V_R - V_F$) o stężeniu zawiesin X_Z i składników rozpuszczalnych S_K pozostawiana jest w aparacie do następnego cyklu.

Przy zachowaniu stałych wartości parametrów procesowych i stałych wartości stężeń substratów na wlocie do układu (w zakresie gwarantującym brak efektów wymywania biomasy), po pewnej liczbie cykli następuje ustabilizowanie stężeń produktów na wylocie z reaktora w kolejnych cyklach. W ujęciu modelowym hodowla sekwencyjna może być zatem rozpatrywana jako powtarzalna hodowla okresowa. Zakładając,

że czasy napełniania τ_n i opróżniania τ_{op} zbiornika są dostatecznie krótkie oraz wprowadzając następujące parametry procesowe:

– stopień wymiany zawartości bioreaktora η

$$\eta = \frac{V_F}{V_R}, \quad 0 < \eta < 1 \quad (1)$$

– stopień zagęszczenia zawiesin (w tym biomasy) β

$$\beta = \frac{X_Z}{X_K}, \quad 0 < \beta < \beta_{max} \quad (2)$$

gdzie β_{max} zależy od stopnia wymiany zawartości bioreaktora zgodnie z równaniem:

$$\beta_{max} = \frac{1}{1 - \eta} \quad (3)$$

ogólny bilans zawiesin i substancji rozpuszczalnych przyjmuje postać:

– na początku cyklu

$$X_0 = \eta X_F + \beta(1 - \eta) X_K \quad (4)$$

$$S_0 = \eta S_F + (1 - \eta) S_K \quad (5)$$

– na końcu cyklu

$$X_K = \eta X_W + (1 - \eta) X_Z \quad (6)$$

$$S_K = \eta S_K + (1 - \eta) S_K \quad (7)$$

Do opisu przemian mających miejsce podczas fermentacji metanowej wykorzystano model strukturalny ADM1 [Batstone i in., 2002] składający się z 32 dynamicznych zmiennych stanu i opisujący 19 procesów biochemicznych. Wartości poszczególnych stałych i współczynników stechiometrycznych zaczerpnięto z raportu naukowo-technicznego dotyczącego modelu ADM1 [Batstone i in., 2002].

Wpływ pH na szybkość wzrostu odpowiednich mikroorganizmów opisano następującą korelacją empiryczną:

$$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pH_{UL} - pH_{LL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{LL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}} \quad (8)$$

gdzie: pH – bieżąca wartość pH , pH_{UL} – górna wartość pH , przy której zachodzi połowiczne spowolnienie wzrostu bakterii, pH_{LL} – dolna wartość pH przy której zachodzi połowiczne spowolnienie wzrostu bakterii. Bilanse masowe poszczególnych składników podczas cyklu pracy bioreaktora opisano następująco:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{R}(\mathbf{X}) \quad (9)$$

gdzie: \mathbf{X} – wektor zmiennych stanu, \mathbf{N} – macierz współczynników stechiometrycznych, $\mathbf{R}(\mathbf{X})$ – wektor szybkości przemian biochemicznych.

Symulacje prowadzono wykorzystując program napisany w języku programowania wysokiego poziomu *MATLAB 7.10.0.499 (R2010a)*. Do rozwiązywania układu równań różniczkowych opisującego bilans składników zastosowano wbudowany solver *ode15s* będący metodą wielokrokową o zmiennym rzędzie, wykorzystującą reguły różniczkowania numerycznego NDF (*Numerical Differentiation Formulas*), pozwalającą rozwiązywać zagadnienia źle uwarunkowane, tzn. układy sztywne. Program wyposażono w rozbudowany interfejs umożliwiający szybko wprowadzanie odpowiednich stałych kinetycznych i parametrów procesowych (np.: czas i liczba cykli, stopień wymiany zawartości bioreaktora η , stopień zateżenia zawiesin β), dokładną charakterystykę substratu i wizualizację wyników obliczeń.

Wyniki

Wyniki symulacji porównano z wcześniej częściowo publikowanymi wynikami doświadczeń dotyczących sekwencyjnej mezofilowej

(35±1°C) fermentacji metanowej serwatki kwaśnej [Zamojska i Szewczyk, 2009]. W tab. 1 zamieszczono wartości najważniejszych parametrów procesowych przeprowadzonych hodowli, do których użyto reaktora kolumnowego o objętości czynnej 13,1 dm³ oraz serwatki kwaśnej (ChZT = 70 210 mg O₂ dm⁻³, SM = 5,87%, pH 3,5) z OSM *Blonie* pod Warszawą. Tab. 2 zawiera skład substratu, jaki wykorzystano w obliczeniach numerycznych (w oparciu o typowy skład chemiczny serwatki [Kumider, 1996] i parametry serwatki stosowanej podczas doświadczeń).

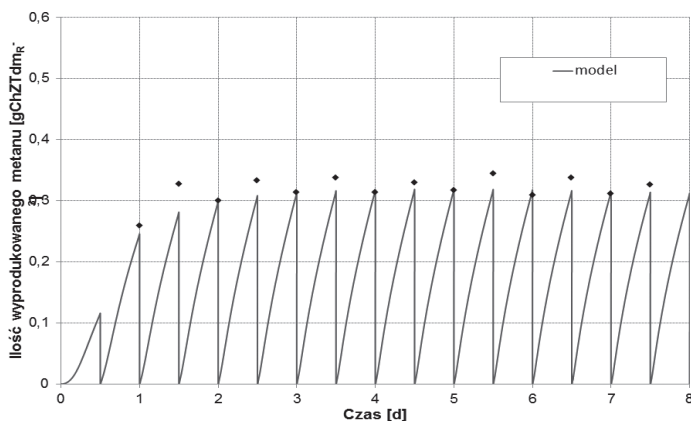
Tab. 1. Parametry procesowe fermentacji metanowej serwatki kwaśnej

Seria	Obciążenie reaktora	Stopień wymiany	Czas cyklu	Objętość dodanej serwatki
	[g ChZT dm ⁻³ d ⁻¹]	η [-]	t_c [h]	V_F [dm ³]
I	1,3	0,01	12	0,125
II		0,02	24	0,250
III		0,04	48	0,500
IV		0,06	72	0,750

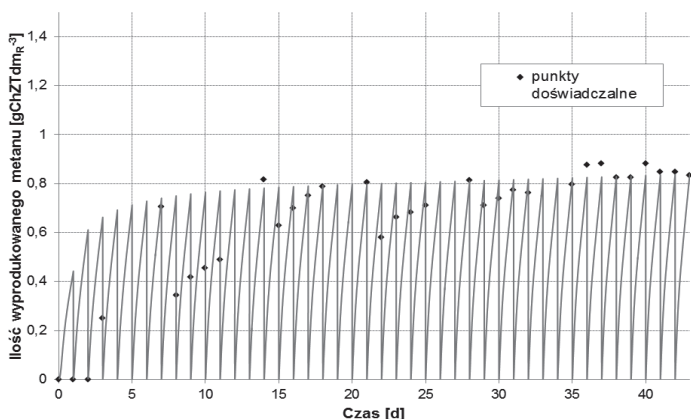
Tab. 2. Charakterystyka wykorzystywanego substratu

Składnik	Zawartość	
	[% SM]	[g ChZT dm ⁻³]
węglowodany	59,3	41,5
tłuszcz	18,7	13,1
białko	11,1	7,6
inerty	0,09	6,5
kw. mlekowy (jako kw. propionowy)	0,02	1,3

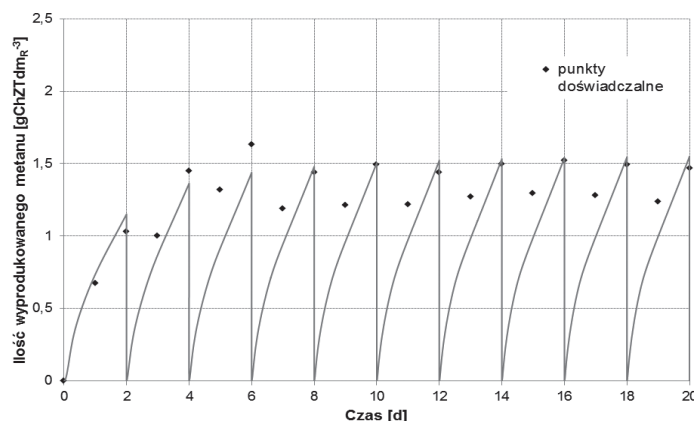
Założono, że mikroorganizmy produkujące metan w chwili początkowej występują w przewadze nad pozostałymi grupami mikroorganizmów oraz, że następuje całkowite zatrzymanie zawiesin w bioreaktorze (maksymalna wartość współczynnika β). Na rys. 2÷5 porównano wyniki dotyczące ilości metanu wyprodukowanego na jednostkę objętości bioreaktora w g ChZT dm_R⁻³ (ChZT metanu: ChZT_{CH₄} = 64 g O₂ mol⁻¹) uzyskanych na drodze symulacji z danymi doświadczalnymi.



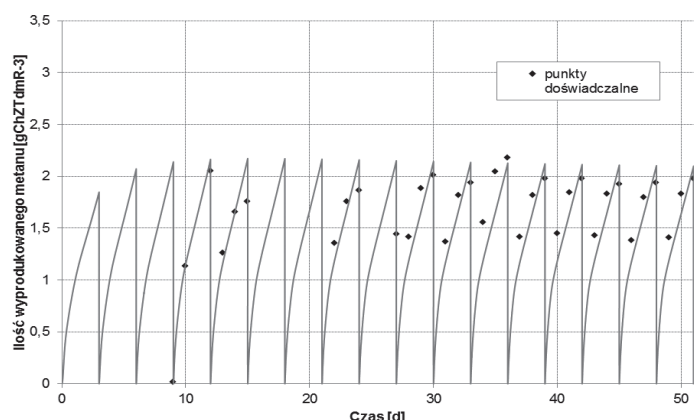
Rys. 2. Porównanie danych doświadczalnych z pierwszej serii (•) z odpowiednimi wynikami symulacji (-); $t_c = 12$ h, $\eta = 0,01$, $\beta = \beta_{max}$



Rys. 3. Porównanie danych doświadczalnych z drugiej serii (•) z odpowiednimi wynikami symulacji (-); $t_c = 24$ h, $\eta = 0,02$, $\beta = \beta_{max}$



Rys. 4. Porównanie danych doświadczalnych z trzeciej serii (•) z odpowiednimi wynikami symulacji (-); $t_c = 48$ h, $\eta = 0,04$, $\beta = \beta_{max}$



Rys. 5. Porównanie danych doświadczalnych z czwartej serii (•) z odpowiednimi wynikami symulacji (-); $t_c = 72$ h, $\eta = 0,06$, $\beta = \beta_{max}$

Jak widać zastosowany model dość dobrze odwzorowuje rzeczywisty przebieg procesu sekwencyjnej fermentacji metanowej. Widoczne różnice między danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń wynikać mogą z faktu, że zastosowane wartości stałych kinetycznych i współczynników stechiometrycznych (rekomendowane przez autorów ADM1) odnoszą się do procesu, w którym substrat stanowi osad nadmiarowy. Odpowiedni dobór tych wartości powinien poprawić zgodność przewidywań przedstawionego modelu z doświadczeniami.

Wnioski

Przedstawiony model sekwencyjnego bioreaktora do fermentacji metanowej wykorzystujący model ADM1 jest wygodnym narzędziem dającym możliwość modelowania przebiegu tego procesu.

Pozwala na przewidywanie szybkości produkcji i ilości metanu wytwarzanego z różnych substratów, co może służyć za punkt wyjściowy do analizy ekonomicznej, czy planowania badań laboratoryjnych sekwencyjnej fermentacji metanowej.

Dodatkowo opracowany program umożliwia łatwą i szybką zmianę wartości parametrów charakteryzujących badany proces.

LITERATURA

- Batstone B.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A., 2002, *Anaerobic Digestion Model No. 1*. International Water Association (IWA) Publishing, London, UK.
- Hansson G., 1979, Effects of carbon dioxide and methane on methanogenesis. *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 6, nr 4, 351-359 DOI: 10.1007/BF00499165
- Mace S., Mata-Alvarez J., 2002. Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5539-5553 DOI: 10.1021/ie0201821
- Zamojska A., Szewczyk K.W., 2009, Optymalny czas cyklu beztlenowego bioreaktora sekwencyjnego, *Inż. Ap. Chem.*, 48, nr 3, 123-124.
- Kumider J., 1996, *Utylizacja odpadów przemysłu rolno-spożywczego. Aspekty towaroznawcze i ekologiczne*. Wyd. Akad. Ekon., Poznań.