

УДК: 533.15

Землянка О.О.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ
АНАЕРОБНОГО БРОДІННЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ
В ФЕРМЕНТАТОРІ БІОГАЗОВОЇ УСТАНОВКИ***Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ***Вступ**

Малі біогазові установки є найбільш доступним джерелом відновлюваної енергії та утилізації сільськогосподарських відходів.

Потужність, ефективність установки та експлуатаційна надійність залежить від її типу та досконалості. Покращення цих показників – основний напрямок досліджень з метою, передусім, мінімізації терміну окупності та підвищенню рентабельності. Важливість такої роботи для України обумовлена необхідністю поширення малих біогазових установок в умовах зростання цін на енергоносії, вартості нового будівництва, підвищення екологічних вимог.

Мета роботи

В теперішній час доведено позитивний вплив перемішування на продуктивність метаногенерації та негативного впливу надмірної його інтенсивності на життєдіяльність метаногенних мікроорганізмів. Для рішення даної проблеми автором пропонується підхід, який базується на математичному моделюванні впливу перемішування та підігріву на кінетику процесу анаеробного бродіння органічних відходів.

При дослідженні процесів кінетики в системах анаеробного бродіння основна проблема полягає в багатостадійності кінетичного процесу [1], [3], та багатофазності реакційного середовища.

Виходячи з вказаних труднощів, автором пропонується застосування математичної моделі, яка дозволяє відобразити вплив температури та перемішування на інтенсивність генерації метану.

Методика дослідження

Структурно математична модель метаногенерації (анаеробного бродіння) складається з блоків, які описують гідродинаміку, теплообмін та кінетику в реакторі біогазової установки. Система рівнянь блоків, які описують гідродинаміку та теплообмін, наведена в [7]. В даній статті наведено систему рівнянь, яка описує кінетику в реакторі біогазової установки, що складається з рівнянь збереження хімічної компоненти [5]. В основу цієї системи рівнянь покладена модель [1], так як вона дозволяє відобразити вплив температури та перемішування на інтенсивність генерації метану.

Для випадку циліндричної системи координат та двомірної задачі маємо:

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} + \frac{\partial(uW)}{\partial r} + \frac{\partial(vW)}{\partial z} + \frac{uW}{r} = -kWf_h(S); \quad (1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} + \frac{\partial(uS)}{\partial r} + \frac{\partial(vS)}{\partial z} + \frac{uS}{r} = D_s \left(\frac{\partial^2 S}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \chi k W f_h(S) - \rho_m T_f f_m(S) \frac{SB}{K_s + S}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} + \frac{\partial(uB)}{\partial r} + \frac{\partial(vB)}{\partial z} + \frac{uB}{r} = D_B \left(\frac{\partial^2 B}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B}{\partial r} \right) + Y_i \rho_m T_f f_m(S) \frac{SB}{K_s + S} - k_d B; \quad (3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + \frac{\partial(uP)}{\partial r} + \frac{\partial(vP)}{\partial z} + \frac{uP}{r} = A(1 - Y_i) \rho_m T_f f_m(S) \frac{SB}{K_s + S}, \quad (4)$$

де r, z – поточні координати; u, v – радіальна та вагова складові швидкості; W – концентрація органічної речовини; k – константа гідролізу; k_d – коефіцієнт распаду біомаси; S – концентрація субстрату – летючих жирних кислот (ЛЖК); χ – стехіометричний коефіцієнт видобутку субстрату з органічної речовини; B – концентрація метаногенних мікроорганізмів; P – концентрація продуктів метаболізму; ρ_m – максимальна питома швидкість утилізації ЛЖК; K_s – константа швидкості, яка дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість росту культури дорівнює половині максимальної; $f_h(S)$ – функція інгібування стадії гідролізу субстратом; $f_m(S)$ – функція інгібування стадії метаноутворення субстратом:

$$f_h(S) = \frac{1}{1 + \left(\frac{S}{K_h} \right)^{n_h}}; \quad f_m(S) = \frac{1}{1 + \left(\frac{S}{K_m} \right)^{n_m}},$$

D_s – коефіцієнт дифузії субстрату; D_B – коефіцієнт дифузії мікроорганізмів; Y_i – економічний коефіцієнт виходу одиниці продукту з одиниці біомаси ($\partial P / \partial B$); A – масова частка метану в біогазі; T_f – безрозмірна температурна функція для реакцій метаноутворення [4]:

$$T_f = e^{-(t_m - t)^2 / \sigma^2},$$

t – температура рідини, $^{\circ}\text{C}$; t_m – оптимальна температура розвитку мікроорганізмів; σ – діапазон температур в якому швидкість росту мікроорганізмів змінюється в e разів. У загальному вигляді побудована математична модель є задачею Коші для системи звичайних диференціальних рівнянь. Рівняння (1) описує швидкість реакцій гідролізу органічної речовини. Рівняння (2) описує швидкість споживання субстрату (ЛЖК) метаноутворюючими бактеріями. Рівняння (3) відображає швидкість розмноження мікроорганізмів. Рівняння (4) відображає швидкість утворення метану.

Для моделі анаеробного бродіння в реакторі біогазової установки мають місце наступні умови однозначності:

- граничних умов на стінках ферментатора, на вільній поверхні, у місцях завантаження і розвантаження;
- початкових умов;
- умови, які характеризують періодичність завантаження і вмикання перемішу-

вання.

Для даного прикладу умови однозначності наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Граничні умови на стінках ферментатора, на вільній поверхні

Границя	Область значень	Граничні умови
днище реактора	$0 < r < R, z = 0$	$u, v = 0; \frac{\partial T}{\partial z} = const; \frac{\partial}{\partial z}(W, S, B, P) = 0$
вільна поверхня	$0 < r < R, z = H$	$\frac{\partial}{\partial z}(u, v) = 0; \frac{\partial T}{\partial z} = const; \frac{\partial}{\partial z}(W, S, B, P) = 0$
вісь симетрії	$0 < z < H, r = 0$	$\frac{\partial}{\partial r}(u, v) = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \frac{\partial}{\partial r}(W, S, B, P) = 0$
внутрішня бокова стінка	$0 < z < H, r = R$	$u, v = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = const; \frac{\partial}{\partial r}(W, S, B, P) = 0$

Початкові умови характеризуються розподілом концентрацій та температур по об'єму реактора:

$$W(r, z, 0) = W_0; S(r, z, 0) = 0; B(r, z, 0) = B_0; P(r, z, 0) = 0.$$

Розподіл температур по об'єму реактора, який необхідний для розв'язання системи рівнянь $T(r, z, 0)$, обчислюється в результаті розв'язання системи рівнянь теплообміну.

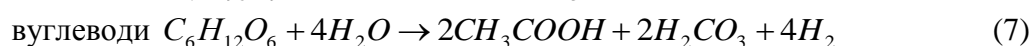
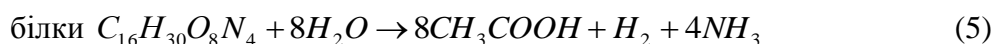
Значення кінетичних констант в наведеній системі рівнянь брались у відповідності до робіт [1,2,6] наведені в таблиці 2. Частина констант розрахована автором у відповідності до умов об'єкту дослідження.

k – константа гідролізу.

Враховуючи те, що органічна речовина умовно складається з білків, жирів, вуглеводів, розраховується по формулі

$$k = k_b \cdot g_b + k_{ж} \cdot g_{ж} + k_g \cdot g_g,$$

де $g_b, g_{ж}, g_g$ – масові частки білків, жирів, вуглеводів в органічній речовині; $k_b, k_{ж}, k_g$ – константи швидкостей реакцій гідролізу білків, жирів, вуглеводів:



Для конкретного виду відходів константа гідролізу знаходиться як константа швидкості реакцій першого порядку.

χ – стехіометричний коефіцієнт.

Згідно рівнянь реакцій (5)–(7) в залежності від складу відходів на одну молекулу субстрату пропонується підрахувати за формулою

$$\chi = \chi_{\bar{o}} \cdot g_{\bar{o}} + \chi_{\text{жс}} \cdot g_{\text{жс}} + \chi_e \cdot g_e.$$

ρ_m – максимальна швидкість росту мікроорганізмів.

Визначається за формулою

$$\rho_m = \frac{\ln 2}{g},$$

де g – час подвоєння чисельності популяції.

D_S, D_B – коефіцієнти дифузії ЛЖК та біомаси в воді.

У випадку субстратів невеликої молекулярної маси розраховуються за формулою Уилкі [8]:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(x_a M)^{0.5}}{\mu_i \cdot V_m^{0.8}}$$

і для води як розчинника $D = 7 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Процеси інгібування метаногенезу та відмирання мікроорганізмів не бралися до уваги, так як вони істотно не впливають на вихід метану в даному випадку.

Таблиця 2 – Значення кінетичних констант в системі рівнянь математичної моделі

Константа	значення	одиниця вимірювання	Константа	значення	одиниця вимірювання
k	0,11	1/добу	Y	0,08	-
k_d	0	1/добу	D_S	$3 \cdot 10^{-9}$	м ² /добу
ρ_m	0,035	1/добу	D_B	$3 \cdot 10^{-9}$	м ² /добу
χ	0,18	-			
A	0,6	-			
K_S	0,8	г/л			

Систему (1–4) вирішено чисельно за допомогою методу контрольних об'ємів [5].

Параметри моделі підбрано для процесу бродіння з такими характеристиками: відходи – гній великої рогатої худоби; вологість 92 %; корисний об'єм реактора 6 м³.

Результати і обговорення

Для перевірки адекватності моделі розраховано динаміку виходу метану для випадку реактора ідеального змішування періодичної дії, та при наявності однакової по

об'єму реактора температурі. Результати порівнювались з даними експериментів при різних температурах [3].

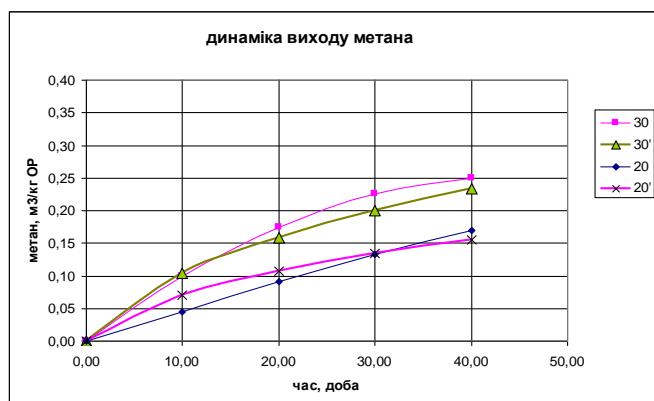


Рисунок 1 – Динаміка виходу біогазу

30 – експериментальні дані при 30 °С; 30' – результати розрахунків моделі при 30 °С;
20 – експериментальні дані при 20 °С; 20' – результати розрахунків моделі при 20 °С

На рис. 1 відображено порівняння динаміки виходу біогазу за даними експерименту [3] з розрахунковими даними математичної моделі при температурах бродіння 20 та 30 °С, рівномірно розподілених по об'єму реактора. Максимальна розбіжність результатів складає 10–20 % від загального діапазону метаноутворення. Порівняння цих характеристик доводить, що результати запропонованої математичної моделі є фізично коректними, і не суперечать результатам відомих авторів [1,3,4].

Для апробації моделі в умовах поставленої мети розраховано поле концентрацій метану у випадку наявності поля температур по об'єму реактора, отриманого за допомогою моделювання процесу теплообміну, на основі якого було обчислено середній вихід метану в циліндричному реакторі корисним об'ємом 6 м³. В даному випадку обмежимося тим, що в реакторі перемішування не відбувається. Середній вихід метану в описаному випадку було порівняно з аналогічним випадком тільки з однаковою середньою температурою по об'єму реактора, розрахованої на основі поля температур.

На рис. 2 відображено розподілення концентрації видобутого метану по об'єму реактора при наявності поля температур, час перебування відходів в реакторі 40 діб. Середньоінтегральний вихід метану в реакторі при нерівномірному розподілу температур складає 152 м³. В цьому випадку газогенерація спливає швидше в зонах реактора з підвищеною температурою, що пояснюється зростом чисельності популяції метаногенної флори.

В аналогічному випадку, але при наявності середньої по реактору температури 26,7 °С, вихід метану по робочому об'єму складає 148 м³. Це доводить те, що модель дозволяє більш точно розраховувати вихід метану з врахуванням розподілу температур по об'єму реактора.

Висновки

Розроблено математичну модель процесу бродіння, яка подається у формі задачі Коші для системи диференціальних рівнянь. Параметри моделі враховують залежність від температури. Одержані результати було узгоджено з експериментальними даними, що дало змогу застосовувати побудовану математичну модель для прогнозування процесу анаеробного бродіння за різних тепло- і гідродинамічних режимів з метою досягнення оптимальної продуктивності біогазової установки.

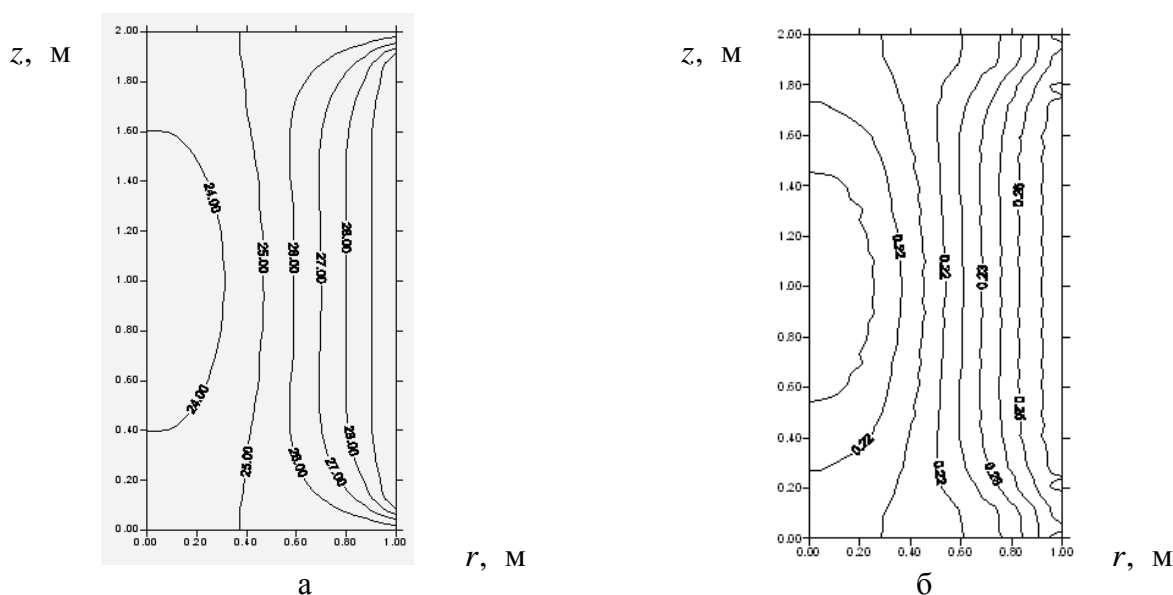


Рисунок 2 – Результаты расчетов модели при наличии поля температур
 а – поле температур в реакторе, °С; б – поле газогенерации (биогаз), м³/кг органической речовини

Література

1. Vavilin VA, Schelkanov MY, Lokshina LYa. 2001. The effect of fatty acid diffusion in leachate on the propagation of concentration waves in the process of municipal solid waste decomposition. *Water Resources* 28: 756–762.
2. Vavilin VA, Rytov SV, Pavlostathis SG, Jokela J, Rintala J. 2003b. A distributed model of solid waste anaerobic digestion: sensitivity analysis. *Wat Sci Technol* 48/4: 147–154.
3. Баадер В. Биогаз. Теория и практика. Пер. с англ. под редакцией В.Д. Виленского. – М.: Энергоатомиздат, 1984.–152 с.
4. Botle J., Nordstedt R., Thomas M. Mathematical simulation of fixed bed reactors. - №4052 American society of agricultural engineers, 1983, p. 1–23.
5. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.
6. Вавилин В.А., Васильев В.Б. Моделирование деструкции органического вещества сообществом микроорганизмов.– М.: Наука, 1993–200 с.
7. Землянка А.А. Математическая модель гидродинамики и теплообмена в цилиндрическом ферментаторе биогазовой установки с погруженным в него цилиндрическим теплообменником. *Вопросы химии и химической технологии* №1.– 2004 г., с. 181.
8. Бейли Дж., Оллис Д. Основы биохимической инженерии. Пер. с англ. А.А. Кирюшкина. В 2-х частях. Ч. 1-М.: Мир., 1989.– 692 с.

УДК: 533.15

Землянка А.А.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Построена математическая модель расчета выхода метана при сбраживании органических отходов на основе постановки сопряженной задачи. Рассчитано распределение концентраций метана по объему реактора. Проведено сравнение с экспериментом.