

SYLWIA MYSZOGRAJ***BILANS CHZT W PROCESIE FERMENTACJI
METANOWEJ NA PODSTAWIE MODELU ADM1***Streszczenie*

W artykule przedstawiono podstawowe założenia matematycznego modelu stabilizacji beztlenowej - Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Wymagana w modelu charakterystyka osadów ściekowych przez podanie udziału węglowodanów, tłuszczu i białek w suchej masie z reguły nie jest możliwa. Zawartość substancji organicznej w osadach ściekowych może być wówczas zdefiniowana jako ChZT.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, model matematyczny, frakcje ChZT

Wprowadzenie

Pierwsze matematyczne modele stabilizacji beztlenowej uwzględniały tylko reakcje syntezy metanu i opierały się na założeniu, że etapem limitującym procesu fermentacji jest metanogeneza [Andrews 1969; Andrews, Graef 1971]. Rozszerzeniem tej koncepcji struktury modeli [Hill, Barth 1977] było uwzględnienie reakcji zarówno hydrolizy frakcji nierozpuszczonych jak i produkcji lotnych kwasów tłuszczowych (LKT, ang. VFA). W modelu tym przyjęto LKT jako grupę kwasów organicznych, która jest jedynym substratem dla bakterii metanowych.

Ustalenie znaczącej roli wodoru w procesie fermentacji metanowej, jego produkcji i zużycia było kluczowym postępowaniem w ewolucji modelowania procesów beztlenowych [Mosey 1983]. Odkrycie to pozwoliło na rozwój modelowania tego procesu przez dalsze opisywanie innych substratów i produktów, m.in. frakcjonowania kwasów tłuszczowych, produkcję metanu z kwasu octowego lub wodoru. Na bazie podziału procesu fermentacji na cztery fazy i przyjęcia struktury "czterech populacji" Mosey'a, stworzono wiele modeli, w tym modele Costello i in. [1991] oraz Jones'a i in. [1992].

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

W większości nowych modeli stabilizacji beztlenowej wykorzystuje się podejście macierzowe, jakie zastosowano dla modeli osadu czynnego takich jak ASM1, ASM2 i ASM2d (*Activated Sludge Models*) [Scientific and Technical Report No 9, IWA].

Procesy jednostkowe opisujące fermentację metanową – struktura ADM1

Stowarzyszenie The International Water Association (IWA) opublikowało w 2001 roku model stabilizacji beztlenowej – *Anaerobic Digestion Model No. 1* [ADM1]. ADM1 jest szczegółowym i kompleksowym matematycznym modelem strukturalnym procesów beztlenowego rozkładu substancji organicznej, opisującym przemiany złożonych substratów organicznych do metanu i dwutlenku węgla, a także charakteryzującym produkty niepełnego rozkładu.

Pomimo wielu zastrzeżeń, ADM1 jest obecnie modelem wykorzystywanym preferencyjnie do badań i optymalizacji stabilizacji beztlenowej materii organicznej.

Struktura modelu obejmuje kolejne etapy rozkładu (dezintegracja/hydroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza) i oparta jest na podziale zachodzących procesów na dwie grupy (rys.1):

- procesy biochemiczne obejmujące enzymatyczny rozkład biodegradowalnej materii organicznej;
- procesy fizyczno-chemiczne uwzględniające asocjację/dysocjację jonów oraz przepływ masowy w układzie gaz-ciecz. Model nie opisuje procesów strącania chemicznego.

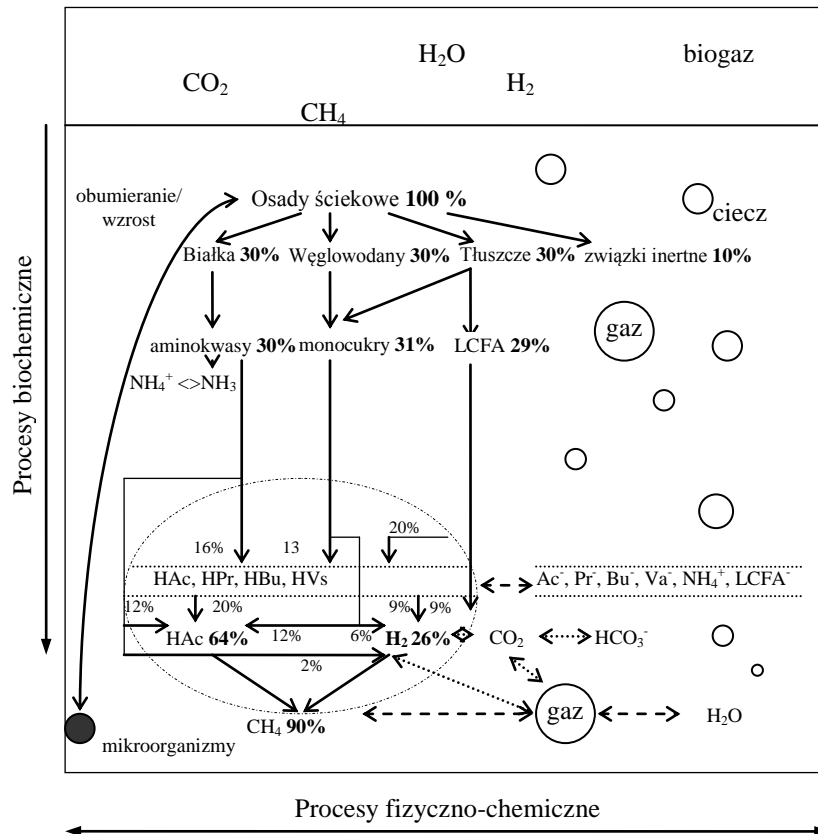
Drogi przemian i procentowy udział związków organicznych w kolejnych fazach fermentacji metanowej przedstawiono na rys. 1.

W ADM1 założono, że pierwszym etapem procesów beztlenowych jest dezintegracja, która w dużym stopniu nie jest procesem biologicznym i dotyczy upłynniania substratów takich jak m.in. obumurłe mikroorganizmy, osad wstępny, osad nadmierny do cząsteczkowych cukrów, białek i tłuszczu oraz frakcji nierozkładalnych (inertnych).

Enzymatyczna hydroliza obejmuje dalszy rozkład tych polimerów odpowiednio do monocukrów, aminokwasów i długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych, które są transportowane przez ściany komórkowe bakterii. Proces ten prowadzony jest przez bakterie hydrolizujące, które poprzez enzymy zewnątrzkomórkowe działają na nierozpuszczalne związki organiczne. Proces ten z zasady jest bardzo powolny, co może spowodować, że fermentacja metanowa może być limitowana w układach, do których doprowadzona jest duża ilość zawiesin organicznych.

Obydwie fazy rozkładu, dezintegracja i hydroliza traktowane są jako reakcje pierwszego rzędu.

W kolejnej fazie (acidogenezie) w wyniku działalności bakterii kwasotwórczych produkty hydrolizy są rozkładane do niskocząsteczkowych związków organicznych, głównie lotnych kwasów tłuszczowych (mrówkowego, octowego, propionowego, masłowego, walerianowego, kapronowego) oraz alkoholi (etanolu, metanolu, butanolu), aldehydów i produktów gazowych (dwutlenku węgla i wodoru).



LCFA długolącuchowe kwasy tłuszczowe (long chain fatty acids), LCFA⁻ zdycocjowane kwasy tłuszczowe (LCFA base equivalent), HVa kwas walerianowy (valeric acid), Va⁻ waleriany (valerate), HBu kwas masłowy (masłany), HPr kwas propionowy (propionic acid), Pr⁻ propioniany (propionate), HAc kwas octowy (acetic acid), Ac⁻ octany (acetate).

Rys. 1 Procesy jednostkowe fermentacji metanowej ujęte w modelu ADM1
[Scientific and Technical Report No 13, IWA]

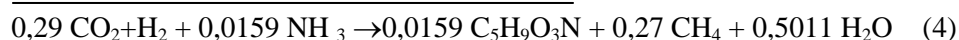
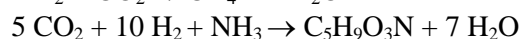
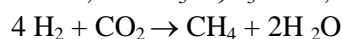
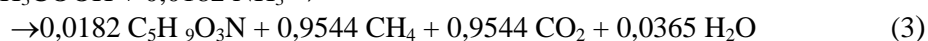
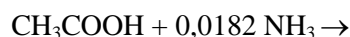
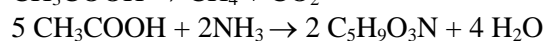
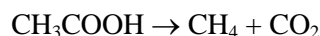
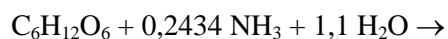
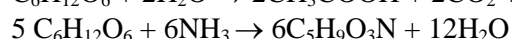
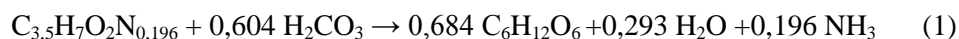
Fig.1 Conversion processes in anaerobic digestion as used in the ADM1
[Scientific and Technical Report No 13, IWA]

Bakterie dominujące w tej fazie są zarówno bezwzględnymi, jak i też względnymi beztlenowcami. Już na tym etapie powstają związki posiadające charakter metanogenny np. kwas mrówkowy, kwas octowy, metanol, dwutlenek węgla i wodór. Mogą być one wykorzystywane przez bakterie metanowe i przetwarzane do końcowego produktu fermentacji, tj. metanu.

Kwasy organiczne, m.in. propionowy, masłowy i walerianowy są przekształcane w kwas octowy (octanogeneza) i wodór. Metan ostatecznie produkowany jest z rozkładu kwasu octowego (octanogenna metanogeneza = 64%) i redukcji dwutlenku węgla przez wodór cząsteczkowy (wodorowa metanogeneza = 26%).

W celu sformułowania bilansu masowego procesu fermentacji metanowej, przyjmuje się, że kwasy tłuszczowe są reprezentowane wyłącznie przez kwas octowy, a zhydrolizowana rozpuszczona frakcja biodegradowalna ChZT opisana jest wzorem sumarycznym glukozy. Frakcje cząsteczkowe definiowane są formułami: $C_{3,5}H_7O_2N_{0,196}$ (osad wstępny) oraz $C_5H_7O_2N$ lub $C_5H_9O_3N$ (biomasa, osad czynny).

Kolejne przemiany w fermentacji metanowej stechiometrycznie można przedstawić następująco [Nopharatana 2007]:



Wymagana w ADM1 charakterystyka osadów ściekowych przez podanie udziału węglowodanów, tłuszczu i białek w suchej masie, ze względu na możliwości analityczne nie jest z reguły możliwa. Zawartość substancji organicznej

w osadach ściekowych może być również w takim przypadku zdefiniowana jako ChZT.

Podział substratów organicznych na frakcje ChZT zgodnie z ADM1

Schemat przemian beztlenowego rozkładu osadów ściekowych z uwzględnieniem podziału substratu organicznego na frakcje ChZT przedstawiono na rys. 2 [Ristow i in. 2004]. Model ADM1 został tu rozwinięty w celu zbilansowania poszczególnych frakcji materii organicznej: zawiesinowego biodegradowalnego ChZT, rozpuszczonego biodegradowalnego ChZT (produkty hydrolizy), lotnych kwasów tłuszczowych oraz ilości acidogennej i metanogennej biomasy.

Zmodyfikowany model ADM1 opiera się na następujących założeniach:

- frakcja ChZT osadów ściekowych składa się z niebiodegradowalnej frakcji zawiesinowej (S_{upi}), biodegradowalnej frakcji zawiesinowej (S_{bpi}), niebiodegradowalnej frakcji rozpuszczonej (S_{usi}), biodegradowalnej frakcji rozpuszczonej (S_{bsfi}), zawierającej frakcję lotnych kwasów tłuszczowych (S_{VFai}):

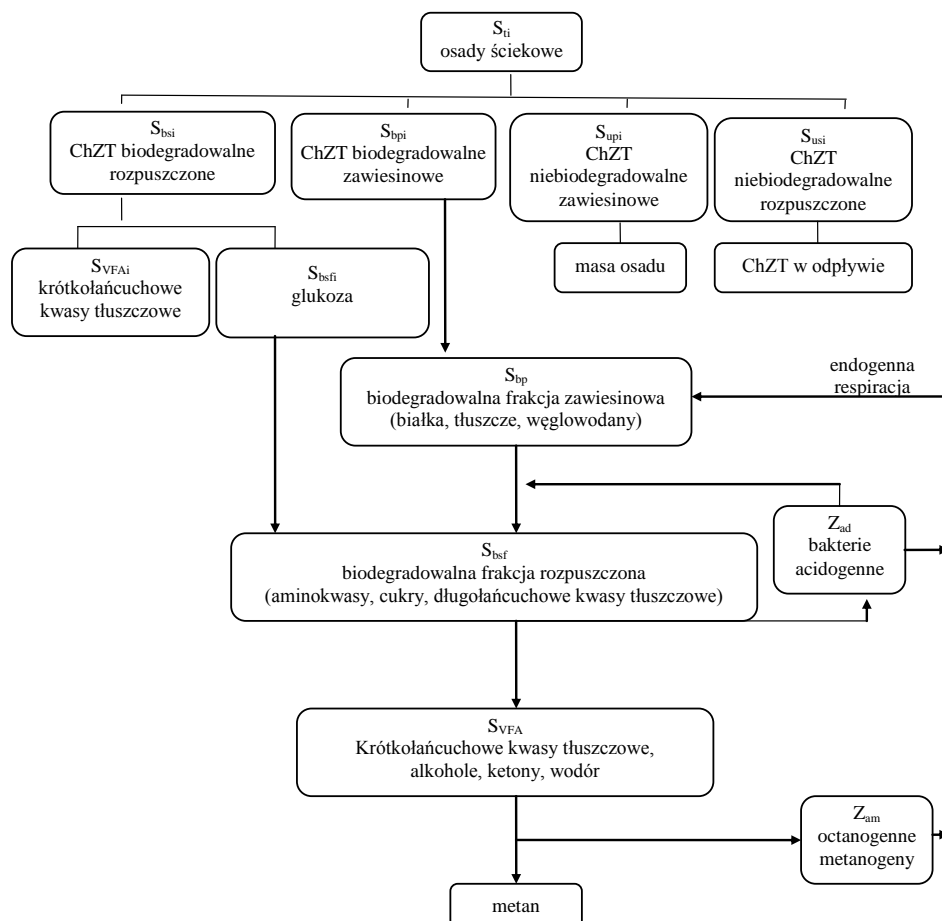
$$S_{ti} = S_{upi} + S_{bpi} + S_{usi} + S_{bsfi} + S_{VFai} \quad (5)$$

- w biodegradacji substancji organicznych uczestniczą trzy grupy organizmów: acidogenne (Z_{ad}), octanogenne metanogeny (Z_{am}) i wodorowe metanogeny (Z_{hm}),
- biomasa Z_{hm} masowo jest mało znacząca w porównaniu z pozostałymi składnikami, stąd z reguły jest pomijana,
- stężenie biomasy acidogennej i metanogennej w dopływie jest nieistotne,
- acidogenna biomasa wzrasta zgodnie z równaniem Monoda, zużywając produkty hydrolizy,
- octanogenna biomasa wzrasta również zgodnie z równaniem Monoda, zużywając produkty acidogenezy,
- endogenna respiracja acidogennych i metanogennych mikroorganizmów prowadzi do powstania biodegradowalnego zawiesinowego ChZT,
- ChZT w cieczy nadosadowej (S_t) zawiera niebiodegradowalną frakcję zawiesinową (S_{upi}), biodegradowalną frakcję zawiesinową (S_{bpi}), niebiodegradowalną frakcję rozpuszczoną (S_{usi}) oraz acidogenną i octanogenną biomasę (Z_{ad} i Z_{am}):

$$S_t = S_{upi} + S_{bpi} + S_{usi} + Z_{ad} + Z_{am} \quad (6)$$

- w osadzie przefermentowanym stężenie LKT i frakcji rozpuszczonej biodegradowalnej jest pomijane $S_{bsf} = S_{VFA} = 0$,

- faza hydrolizy w największym stopniu limituje przebieg procesu stabilizacji beztlenowej.



Rys. 2 Schemat przemian beztlenowego rozkładu osadów ściekowych z uwzględnieniem podziału substratu na frakcje ChZT [Ristow i in. 2004]

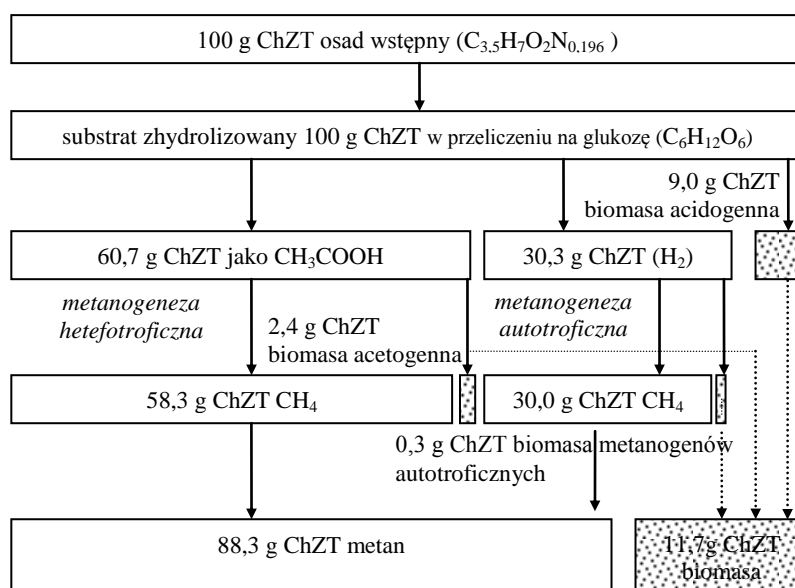
Fig.2 Diagram of anaerobic digestion of sewage sludge provided for substrate division on COD fraction [Ristow et al. 2004]

Stechiometria fermentacji metanowej z uwzględnieniem bilansu ChZT

Stechiometrię beztlenowego rozkładu 100 g ChZT w postaci biodegradowalnej biomasy osadu wstępnego przedstawiono na rys. 3 [Sotemann 2005].

W przykładowych obliczeniach nie uwzględniono endogennej respiracji biomasy, ze względu na jej znikomy wpływ na bilans masowy (<3%).

Wszystkie substraty organiczne i wodór cząsteczkowy, są podawane w przeliczeniu na ChZT, zgodnie z założeniami przyjętymi w ADM1. Wskaźnik ChZT jest tu rozumiany jako wartość odpowiadająca teoretycznemu zapotrzebowaniu na tlen, zgodnie z prawem zachowania masy opartej na bilansie elektronów, a nie jako wskaźnik oznaczany analitycznie.



Rys. 3 Stechiometria fermentacji metanowej osadu wstępnego (przykład dla 100 g ChZT) [Sotemann S.W. 2005].

Fig. 3 Stechiometry of anaerobic digestion 100 g COD primary sludge [Sotemann S.W. 2005].

W procesie fermentacji metanowej ze 100 g ChZT w postaci masy osadu wstępnego o wzorze sumarycznym $C_{3,5}H_7O_2N_{0,196}$ teoretycznie otrzymamy metan w ilości 88,3 g ChZT oraz 11,7 g ChZT w postaci przyrostu biomasy. 100 g ChZT odpowiada 2,67 molom węgla organicznego (32 g C).

Stechiometrycznie 88,3 g ChZT odpowiada 1,38 molom C (16,5 g C), natomiast 11,7 g ChZT biomasy o wzorze sumarycznym $C_5H_7O_2N$ to 0,37 moli C (4,4 g C).

Różnica między parametrami początkowymi i końcowymi procesu wynosi (w odniesieniu do bilansu molowego C):

$$2,67 - (1,38 + 0,37) = 0,92 \text{ mol C (11g C),}$$

i w modelu ADM1 odpowiada produkcji CO_2 zarówno jako składnika biogazu jak i CO_2 rozpuszczonego w cieczy.

Dokładne obliczenia możliwe są wyłącznie dla określonej wartości pH procesu, która zależy m.in. od ilości azotu amonowego powstającego z rozkładu biomasy (0,15 mol N powstaje ze 100 g ChZT biomasy $C_{3,5}H_7O_2N_{0,196}$) oraz od ciśnienia parcjalego CO_2 w fazie gazowej.

Podsumowanie

Model ADM1 podlega ciągłym uzupełnieniom i zmianom. Pomimo wielu niedociągnięć Anaerobic Digestion Model No.1 jest wiodącym opracowaniem wykorzystywanym w optymalizacji fermentacji metanowej.

Podstawowym utrudnieniem w korzystaniu z matryc macierzowych tego modelu jest brak spójności zmiennych stanu, które nie są zgodne ze standardowymi modelami osadu czynnego (tj. seriami ASM, modelem BioWin i innymi). W przypadku modelowania procesów beztlenowych prowadzonych w oczyszczalniach ścieków, potrzebny jest "model sprzęgający" procesy oczyszczania ścieków z procesami przeróbki osadów.

Ponadto w ADM1 nie uwzględniono fosforu jako zmiennej stanu czy też uwalniania azotu w procesie endogennej respiracji. Uwalnianie fosforu w komorach stabilizacji beztlenowej, a także wzrost stężenia azotu amonowego są szczególnie istotne w symulacjach dotyczących oczyszczalni ścieków z biologicznym usuwaniem związków biogenych.

Podział substratów organicznych na frakcję rozpuszczoną i cząsteczkową ChZT oraz biodegradowalną i niebiodegradowalną stanowi znaczny problem w wykorzystaniu praktycznym modelu, z powodu braku możliwości analitycznych ich oznaczania. Estymacja tych parametrów prowadzi niejednokrotnie do zmiany wielu danych.

Dlatego też w wielu przypadkach osady ściekowe są charakteryzowane przez suchą masę i zależność pomiędzy ChZT, a suchą masą organiczną. Dla osadów wstępnych typowa wartość tej zależności wynosi 2,0 kgChZT/ kg s.m.o., natomiast dla osadów nadmiernych 1,4 kg ChZT/ kg s.m.o. [Parkin,

Owen 1986]. Udział frakcji biodegradowalnych wynosi dla osadów wstępnych około 69% [Parkin, Owen 1986], a w przypadku osadów nadmiernych zależy od warunków prowadzenia procesu tlenowego oczyszczania ścieków. W zależności od wieku osadu udział frakcji biodegradowalnych w osadzie czynnym wynosi od 30% do 50% [Gossett, Belser 1982].

Wyznaczenie udziału masy biodegradowalnej osadów ściekowych może być wykonane w oparciu o przeprowadzone testy długoterminowego rozkładu w warunkach beztlenowych. Ponieważ jak dotąd nie ma standardów jednoznacznie określających metodykę takich testów, wyznaczenie frakcji biodegradowalnych stanowi problem w oszacowaniu parametrów niezbędnych dla macierzy macierzowej ADM1. W związku z tym w rozważaniach praktycznych z dobrym przybliżeniem przyjmuje się, że zmniejszenie masy organicznej fermentowanego substratu jest proporcjonalne do zmniejszenia ChZT [Parker 2005].

ADM1 jest kompleksowym modelem strukturalnym opisującym przemiany substratów organicznych w warunkach beztlenowych, jednak o sukcesie jego wykorzystania decyduje poprawne określenie poszczególnych frakcji ChZT, co nie zawsze jest możliwe do przeprowadzenia.

Literatura

1. ANDREWS J.F.: *Dynamic model of the anaerobic digestion process*. J. Sanit. Engng. Div. Proc. ASCE, 95 (SA1), s. 95-116, 1969
2. ANDREWS J.F., GRAEF S.P.: *Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process*. Anaerobic Biological Treatment Processes. Advances in Chemistry Series, R.F. Gould (Ed.), 105, American Chemical Society, New York, s. 126-162, 1971
3. COSTELLO D. J., GREENFIELD P.F., LEE P.L.: *Dynamic modeling of a single stage high rate anaerobic reactor – I. Model derivation*. Wat. Res., 25, s. 847-858, 1991
4. DE SOUZA A.L., CATUNDA P.F.C., VAN HAANDEL A.C.: *Biological sludge stabilisation Part 2: Influence of the composition of waste activated sludge on anaerobic stabilization*. Water SA, 24, s. 231-236, 1998
5. GOSSETT J.M., BELSER R.L.: *Anaerobic digestion of waste activated sludge*. ASCE J. Environ. Eng. 108, 1101-1120, 1982
6. HILLD.T., BARTH C.L.: *A dynamic model for simulation of animal waste digestion*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 10, s. 2129-2143, 1977
7. JONES R.M., MACGREGOR J.F., MURPHY K.L., HALLE. R.: *Towards a useful dynamic model of the anaerobic digestion process*. Wat. Sci. Technol., 25 (7), s. 61-72, 1992

8. MOSEY F.E.: *Mathematical modeling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short chain volatile acids from glucose*. Wat. Sci. Tech., 21, s. 187-196, 1983
9. NOPHARATANA A., PULLAMMANAPPILLIL P., CLARKE W.P.: *Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor*. ScienceDirect. Waste Management nr 27 s. 595-603, 2007
10. PARKER W. J.: *Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion*, Bioresource Technology 96, 1832-1842, 2005
11. PARKIN G.F., OWEN W.F.: *Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges*. ASCE J. Environ. Eng. 112, 867-920, 1986
12. RISTOW N.E.: *The effects of hydraulic retention time and feed COD concentration on the rate of hydrolysis of primary sewage sludge*. 10th World Congress Montreal, Canada, ss. 629-635, 2004
13. SOTEMANN S.W., VAN RENSBURG P., RISTOW N.E.: *Integrated chemical/physical and biological processes modelling Part 2 – Anaerobic digestion of sewage sludge*, Water SA, vol. 31, 2005
14. *ASM1, ASM2 i ASM2d (Activated Sludge Models)*, Scientific and Technical Report No 9, IWA 2000
15. *ADM1 (Anaerobic Digestion Model No1)*, Scientific and Technical Report No 13, IWA 2001

BALANCE OF COD IN ANAEROBIC DIGESTION ON THE GROUND ANAEROBIC DIGESTION MODEL NO. 1

S u m m a r y

In this paper are described the basics of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) that has been developed by the IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. The approach of characterising sewage sludge into carbohydrates, lipids and proteins, as is done in ADM1 are not routinely available on sewage sludge. Instead, the sewage sludge can be characterised with the COD. Hence analyse of COD fraction has a new, importance value of mathematical modelling.

Key words: anaerobic digestion, mathematical model, COD fraction