

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ НА ПЕРШІЙ СТАДІЇ

Н.Б. Голуб, М.В. Потапова*, Ю.В. Карпенко

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

*Corresponding author: maryana.potapova2@gmail.com

Received 09 May 2019; Accepted 20 June 2019

Проблематика. Розробка математичної моделі одержання метану методом анаеробного зброджування післяспиртової барди за її коферментації в умовах змінного значення показника рН є актуальним завданням, оскільки існуючі моделі переважно не розглядають вплив на вихід метану заміщення частини збродженого субстрату на свіжий із низьким значенням рН. Подібні моделі не розглядають механізм продукування метану в змінних умовах середовища, що є результатом непостійності співвідношення косубстратів.

Мета. Створення моделі процесу утворення біогазу в умовах постійного надходження одного з косубстратів, яка сприяє зниженню значення рН середовища.

Методи. Переробку післяспиртової барди (ПСБ) проводили її коферментацією з пшаниним послідом за співвідношення косубстратів послід/ПСБ за сухою органічною речовиною (СОР) 1,7:1. Для забезпечення утилізації ПСБ у повному обсязі здійснювали щодобове заміщення шостої частини об'єму сировини на сиру барду (рН 3,7) без додавання нових порцій посліду. Для створення математичної моделі враховували початкове співвідношення компонентів і вважали, що концентрація посліду не призводить до інгібування процесу метаногенезу. Для створення математичного опису процесу одержання метану з ПСБ як базова була використана модель Бернарда.

Результати. Початкове співвідношення за СОР послід/ПСБ менше ніж 1:1 призводить до зміни рН середовища і зниження виходу біогазу та вмісту в ньому метану. Періодичне щодобове заміщення частини збродженого субстрату на свіжу барду без порушення стабілізації процесу відбувається за умови, що значення рН не нижче 6,5. Утилізація посліду приводить до встановлення після 20-ї доби стаціонарного режиму, який підтримується не менше 10 діб. Запропоновано математичну модель процесу утворення біогазу з кислих розчинів післяспиртової зернової барди залежно від щодобової заміни 1/6 збродженого субстрату.

Висновки. Встановлено, що при утилізації післяспиртової барди в анаеробному процесі при коферментації з послідом раціональним є щодобове заміщення 1/6 об'єму збродженої сировини на сиру барду. Запропоновано математичну модель процесу утворення біогазу за умови заміщення частини одного з косубстратів із низьким значенням рН. Ця математична модель дасть змогу керувати процесом одержання біогазу за змінного значення рН і частини заміщеного субстрату в процесі періодичного заміщення частини робочого об'єму реактора на один із косубстратів, який має низьке значення рН, без зміни параметрів процесу.

Ключові слова: математична модель; ферментація; біогаз; послід; рН; метан; післяспиртова барда.

Вступ

У процесі виробництва спирту утворюється післяспиртова барда (ПСБ) з виходом до 15 дм³ на кожний одержаний літр [1]. Барда містить органічні речовини, які можуть слугувати сировиною для виробництва біогазу. Проте головним недоліком такої сировини для продукування метану є низьке вихідне значення рН – 3,5–4,2. При цьому протягом 3–4 діб відбувається швидкий процес подальшого закиснення середовища до значення рН ≤ 3,0. Також для післяспиртової зернової барди характерна невідповідність раціональним умовам процесу метаногенезу за співвідношенням компонентів живлення С:N унаслі-

док недостатньої кількості нітрогену [2]. Такі властивості ПСБ унеможливають процес її очищення на полях фільтрації, що призводить до забруднення навколишнього середовища.

Для вирішення цих проблем застосовують хімічні речовини (NaOH, NaHCO₃, CaCO₃), які дають лужну реакцію середовища і за допомогою яких можна довести рН до нейтрального значення [2–4]. З огляду на значну кількість ПСБ, що утворюється в процесі одержання спирту, використання хімічних речовин є нерентабельним. У той же час у процесі ферментації утворюються низькомолекулярні органічні кислоти і СО₂, що також призводить до зниження значення рН.

Для вирішення проблеми співвідношення компонентів живлення використовують косубстрати (відходи тваринництва, надлишковий активний мул тощо), що дає можливість збалансувати поживні елементи, але не вирішує проблему із закисанням середовища [5–7].

Для забезпечення перебігу процесу утворення біогазу з ПСБ пропонується використовувати послід птахів як косубстрат, внесення якого у ферментер дає змогу корегувати значення рН і забезпечити мікроорганізми всіма елементами живлення [8].

Для дослідження умов процесу ферментації з отриманням метану пропонуються математичні моделі, які описують процеси, характерні для конкретного виду сировини, зовнішніх умов (температури, рН тощо), біохімічних та фізико-хімічних процесів, що перебігають у реакторі [9].

Дослідження метанового зброджування почалось ще в середині минулого століття [10]. Еволюцію математичних моделей можна прослідкувати в дослідженнях [11–16]. Найбільш повною моделлю анаеробного зброджування є модель, яка описує декілька етапів біохімічних та фізико-хімічних процесів (вплив рН, смертність мікроорганізмів, їх розклад, 8 груп бактерій та 11 реакцій, вплив йонної та міжфазової рівноваги) [17]. Сьогодні проектування установок анаеробного зброджування базується на емпіричних моделях процесів, що опираються на рівняння мікробної кінетики і теорії хемостату [18–20]. Найбільш цікавою для інженерних розрахунків є модель Чена–Хашимото [21], що являє собою модифіковану модель Конто [20]. Ця модель описує швидкість виходу біогазу залежно від основних параметрів анаеробного зброджування.

Але ці моделі розглядають переважно швидкість росту мікроорганізмів залежно від факторів середовища та гідродинамічних умов; у них не розглядається продукування метану в умовах змінного співвідношення субстратів, яке призводить до зміни умов середовища. Також не розглядається залежність виходу метану в процесі заміщення частини збродженого субстрату на нову ПСБ із низьким значенням рН. Тому розробка математичної моделі процесу продукування метану асоціацією мікроорганізмів у анаеробних умовах при коферментації післяспиртової барди зі змінними значеннями рН середовища є актуальною задачею сьогодення.

Завдання цієї роботи – дослідити процес утворення біогазу в анаеробному ферментатив-

ному процесі за сумісного використання посліду птахів та відходів виробництва спирту – післяспиртової барди – в умовах постійної заміни частини збродженої сировини на ПСБ; створити математичну модель утворення біогазу при коферментації за умов зміни значення рН залежно від співвідношення послід/ПСБ і відсотка замінюваного косубстрату.

Матеріали і методи

Процес метанового зброджування проводили в лабораторному метантенку: об'єм – 1,5 дм³, корисний об'єм – 1,2 дм³. Продукування біогазу здійснювали у мезофільному режимі за температури 40 ± 1 °С протягом 14 діб. Біогаз збирали у градуйований газгольдер мокрого типу. Для інтенсифікації масообмінних процесів вміст ферментера перемішували з частотою 10–100 об/хв.

Як косубстрат використовували пташиний послід із підстилкою, який було надано ВАТ “Авангард” Жашківського р-ну Черкаської обл., та післяспиртову барду, одержану при бродінні пшениці й кукурудзи на Червонослобідському спиртовому заводі (Київська обл.). Як інокулянт використовували анаеробний мул, одержаний при зброджуванні посліду з целюлозовмісною сировиною в мезофільному режимі (40 ± 1 °С) в умовах постійного змішування з частотою 60 об/хв.

Визначення вмісту сухої органічної речовини та зольності у субстратах проводили за стандартними методиками [22, 23].

Для забезпечення температурного режиму використовували водяну рубашку, нагрівання якої проводили за допомогою тена потужністю 1 кВт (Україна). Регулювання температури проводили за допомогою термореле РТ 10/П01 (виробник “УкрРеле”, Україна).

Значення рН встановлювали за допомогою іонометра И-160 МИ (Росія) [24].

Якісний та кількісний аналіз біогазу проводили з використанням газового хроматографа ЛХМ-8-МД (Росія) за стандартною методикою [25].

Для математичного опису двостадійного процесу (утворення легких жирних кислот і метаногенез) було використано валідовану модель масового балансу ферментера Бернарда у вигляді системи диференціальних рівнянь, у якій враховано періодичний відбір частини робочого об'єму. Параметри системи, взяті не з літературних джерел, визначали на основі експери-

ментальних даних лінеаризацією рівнянь моделі з використанням методу найменших квадратів.

Результати

Вихідні умови для створення моделі. При періодичному ферментативному процесі залежність продукування асоціацією мікроорганізмів біогазу (метану) має максимум у межах значень рН 6,5–7,5 (рис. 1).

Як було показано у [8], початкове співвідношення косубстратів за сухою органічною речовиною послід/барду менше 1:1 призводить до зниження виходу біогазу та вмісту в ньому метану. Тому для з'ясування раціонального об'єму сировини, яка може бути замінена на сиру барду (рН 3,7), використовували співвідношення послід/барда за сухою органічною речовиною 1,7:1.

На рис. 2 показано зміну виходу біогазу та вмісту в ньому метану в процесі ферментації

протягом 30 діб за щодобової заміни різних об'ємів зброженої сировини на сиру барду без додавання нових порцій посліду за початкового співвідношення ПСБ/послід 1:1,7.

Як видно з рис. 2, раціональним об'ємом, який можна замінити на сиру барду без суттєвої зміни умов перебігу процесу метаногенезу, є шоста частина об'єму сировини в реакторі.

На рис. 3 показано зміну виходу біогазу та значення рН у процесі утилізації барди за щодобової заміни 1/6 та 1/8 об'єму сировини на сиру барду за 30 діб без додавання нових порцій посліду. При цьому відбувається утилізація як посліду, так і органічних сполук, що містяться в барді. Як видно з рис. 3, зниження значення рН при заміні 1/6 частини об'єму сировини відбувається з 20-ї доби ферментації і досягає значень, за яких уповільнюється продукування метану на 30-ту добу. Зниження значення рН при заміні 1/8 об'єму починається на 24-ту добу, оскільки в цьому випадку

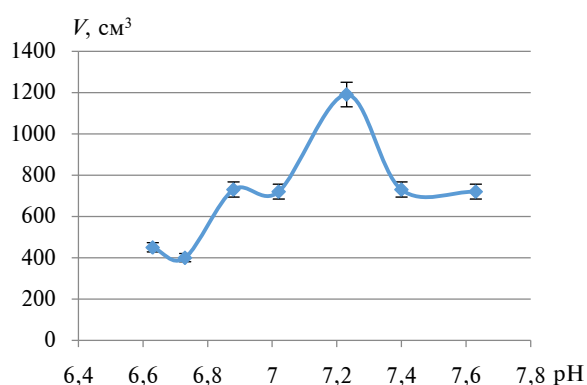


Рисунок 1: Вихід метану (V) залежно від рН середовища за використання післяспиртової барди та посліду

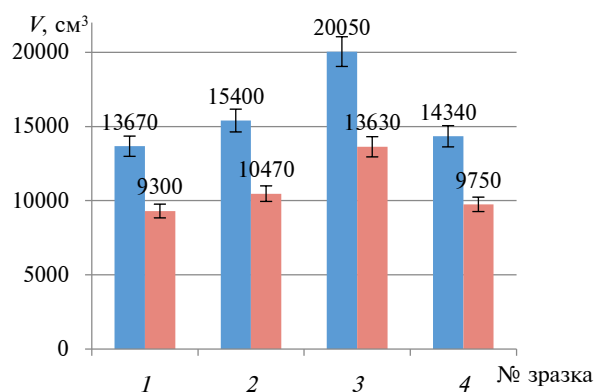


Рисунок 2: Об'єм метану та біогазу (V) при заміненні різного об'єму на сиру барду: 1 – 1/10; 2 – 1/8; 3 – 1/6; 4 – 1/5; ■ – біогаз; ■ – метан

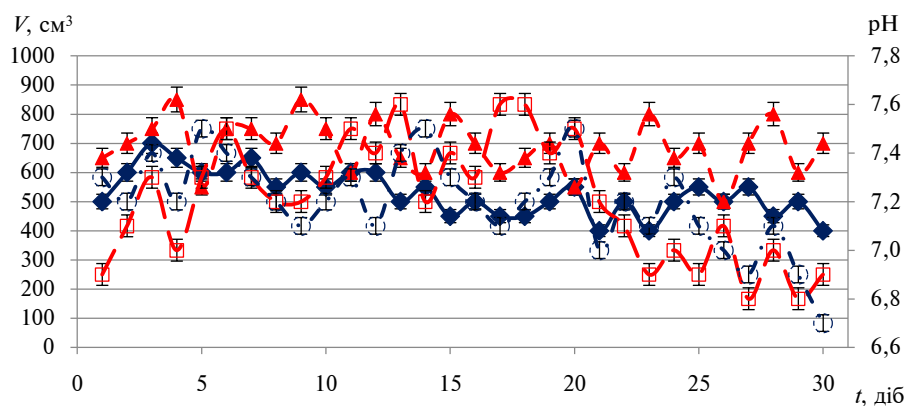


Рисунок 3: Зміна рН (2, 4) та вихід біогазу (V) (1, 3) у процесі ферментації ПСБ із послідом при заміні 1/8 (1, 4) та 1/6 (2, 3) частини зброженого субстрату на свіжу ПСБ: ■ — 1; ■ — 2; ■ — 3; ■ — 4

зменшується кількість речовини з низьким значенням рН. При цьому буферна ємність системи є більш стабільною. При зниженні значення рН менше 6,5 необхідно додавати нову порцію посліду для збереження початкового співвідношення барда/послід 1:1,7 за сухою органічною речовиною.

рН середовища залежить від співвідношення косубстратів та їх вихідних значень рН. Залежність описується прямою (рис. 4): чим більший вміст посліду, тим вище значення рН. При чому за збільшення кількості посліду можливе виникнення умов інгібування розвитку мікроорганізмів за рахунок підвищеної концентрації іонів амонію і, відповідно, зниження виходу метану. Оскільки задачею є утилізація ПСБ, то для створення математичної моделі враховуємо початкове співвідношення компонентів і вважаємо, що концентрація посліду не призводить до інгібування процесу метаногенезу. В процесі утилізації посліду стабілізація рН відбувається за рахунок біохімічних процесів, які перебігають у ферментері.

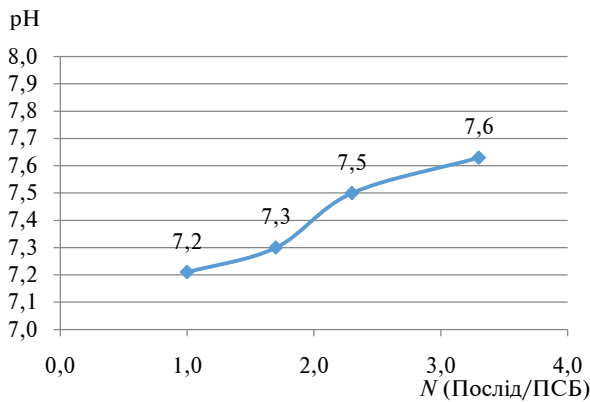


Рисунок 4: Зміна концентрації іонів водню (рН) залежно від співвідношення косубстратів (N)

Моделювання першої стадії процесу отримання біогазу при утилізації ПСБ. Виходячи з експериментальних даних, при створенні моделі утилізації ПСБ в анаеробному процесі було враховано таке: 1) рН знаходиться в межах оптимальних значень для процесу метаногенезу за рахунок саморегуляції системи в процесі ферментації; 2) початкове співвідношення косубстратів забезпечує раціональне значення рН; 3) об'єм сировини у метантенку, що заміщується на ПСБ без додавання посліду, не більший 1/6; 4) не враховуємо приріст інокуляту за період переробки барди без внесення посліду; 5) процес відбувається за сталих параметрів температури, тиску, перемішування.

Для створення математичного опису процесу одержання метану з ПСБ як базова була використана модель Бернарда [26]. З урахуванням висунутих припущень система диференціальних рівнянь була змінена за сталих значень концентрацій біомаси ($X_1 = \text{const}$, $X_2 = \text{const}$) на таку:

$$\frac{dS_1}{dt} = \left(S_{1in} - \frac{k_1 \cdot S_{1X_1}}{q} - S_1 \right) \cdot D; \quad (1)$$

$$\frac{dPOS}{dt} = \left(POS_{in} - \frac{S_{1X_1}}{q} \cdot \frac{POS}{S_1} - POS \right) \cdot D; \quad (2)$$

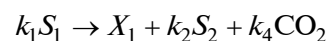
$$\frac{dPSB}{dt} = \left(PSB_{in} - \frac{S_{1X_1}}{q} \cdot \frac{PSB}{S_1} - PSB \right) \cdot D; \quad (3)$$

$$\frac{dZ}{dt} = (Z_{in} - Z) \cdot D; \quad (4)$$

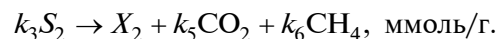
$$\frac{dS_2}{dt} = (S_{2in} - S_2 + k_2 \cdot S_{2X_1} - k_3 S_{2X_2}) \cdot D; \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = (C_{in} - C + q_c(k_6, K_a, K_b, C, S_2, Z) + k_4 S_{1X_1} + k_5 S_{2X_2}) \cdot D, \quad (6)$$

де S_1 – загальний вміст органічного субстрату, г/дм³ (органічний субстрат S_1 складається із суми посліду – POS і ПСБ – PSB , тобто $S_1 = POS + PSB$); S_2 – концентрація летких жирних кислот, ммоль/дм³; D – заміщення робочого об'єму реактора, доба⁻¹; q – частина субстрату і біомаси, що відбирається кожну добу; Z – лужність, ммоль/дм³; індекси X_1 і X_2 – асоціації ацетогенних і метаногенних мікроорганізмів відповідно; C – загальна концентрація неорганічних сполук вуглецю (CO_2 та CH_4), ммоль/дм³; Z_{in} , S_{1in} , S_{2in} , POS_{in} , PSB_{in} , C_{in} – концентрації відповідних величин, які надходять у реактор при заміщенні; q_c – вихід CO_2 , ммоль/дм³/добу; $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ – константа рівноваги реакції дисоціації кислот S_2 ; $K_b = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ – константа рівноваги реакції $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_2 + H_2O$; k_1-k_6 – стехіометричні коефіцієнти реакцій



і



Загальна концентрація органічного субстрату S_1 зменшується при його споживанні асоціацією X_1 . Оскільки швидкість споживання

субстрату є величиною сталою і залежить від обміну субстрату, то споживається $S_{1X_1} \cdot D/q$, г/дм³/добу, що враховано в рівнянні (1). POS/S_1 і PSB/S_1 – частки від споживання субстрату S_1 в (2) і (3) відповідно. Швидкість росту біомаси і, відповідно, заміщення робочого об'єму реактора: $\mu = D = -\ln(1 - q)$.

Подібні припущення також стосуються і S_2 за умов сталості швидкості споживання S_1 і умов активності метаногенів: $S_{2X_1} = k_2 \cdot S_{1X_1}$, г/дм³, тобто стала швидкість продукування S_2 асоціацією X_1 і стала швидкість споживання S_2 асоціацією $X_2 - S_{2X_2}$, г/дм³.

Показник рН системи:

$$pH = -\log_{10} \left(K_b \cdot \left(\frac{C}{Z - S_2} - 1 \right) \cdot \frac{1000 K_a}{S_2} \right).$$

Початкові умови моделі вибрано серед значень вихідних величин на $t = 3$ добу:

$$\begin{aligned} S_1(3) &= 16,2 \text{ г/дм}^3; \\ POS(3) &= 10,2 \text{ г/дм}^3; \\ S_2(3) &\approx 0,4 \text{ ммоль/дм}^3; \\ C(3) &\approx 20,36 \text{ ммоль/дм}^3; \\ PSB(3) &= 6 \text{ г/дм}^3; \\ Z_1(3) &= 20,55 \text{ ммоль/дм}^3. \end{aligned}$$

Параметри моделювання мають вигляд:

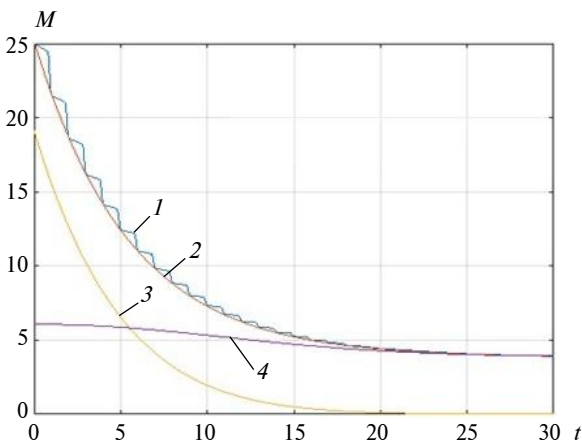


Рисунок 5: Зміна сумісного вмісту косубстратів (M) протягом 30 діб ферментації (t) при заміні 1/6 частини зброженої сировини на барду: 1 – коливання субстрату і косубстрату; 2 – субстрат і косубстрат; 3 – послід; 4 – барда

$$\bar{k} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1,5 \\ 0,825 \\ 0,6 \\ 4,25 \\ 5,125 \end{bmatrix}, \quad \begin{aligned} S_{1in} &= 6,84 \text{ г/дм}^3, \\ POS_{in} &= 0 \text{ г/дм}^3, \\ PSB_{in} &= S_{1in} = 6,84 \text{ г/дм}^3, \\ Z_{in} &= 4,82 \text{ ммоль/дм}^3, \\ S_{2in} &= 0 \text{ ммоль/дм}^3, \\ C_{in} &= 0,55 \text{ ммоль/дм}^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q &= 1/6, \\ D &= -0,1823 \text{ доба}^{-1}, \\ S_{1X_1} &= 0,5 \text{ г/дм}^3, \\ S_{2X_1} &= 0,56 \text{ г/дм}^3, \\ S_{2X_2} &= 0,6 \text{ г/дм}^3, \end{aligned}$$

\bar{k} – вектор стехіометричних коефіцієнтів $k_1 - k_6$. Значення коефіцієнтів розраховано за подібною як у праці [26] методикою.

На рис. 5 показано розраховану за наведеними вище рівняннями динаміку зміни вмісту компонентів сировини в процесі ферментації за щодобової заміни 1/6 частини об'єму зброженої сировини на нову порцію ПСБ.

На рис. 6 наведено графік зміни рН сировини в процесі ферментації барди з послідом за постійної заміни частини сировини на сиру барду.

На рис. 7 наведено результати дослідження щодо виходу біогазу в процесі ферментації послід/барда за постійної заміни 1/6 об'єму реактора на сиру барду, які одержані експериментально та за використання математичного розрахунку.

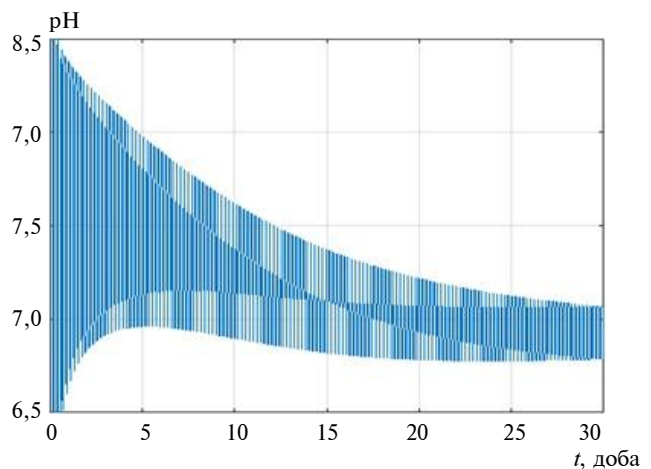


Рисунок 6: Зміна рН у процесі ферментації (t) при заміні 1/6 частини зброженої сировини на барду

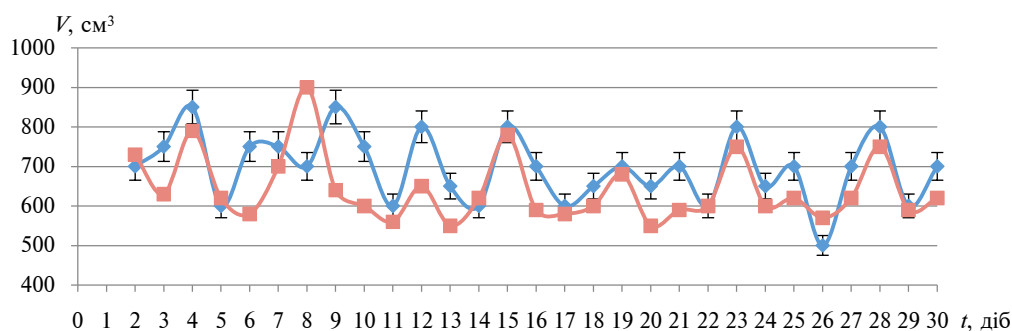
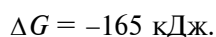


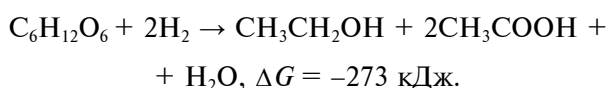
Рисунок 7: Експериментальний (—●—) і теоретичний (—■—) вихід біогазу (V) у процесі утилізації барди з послідом (t) за щодобової заміни зброженої сировини на сиру барду

Обговорення

За виробництва біогазу з ПСБ, значення рН якої коливається в межах 3,5–4,2, вихід метану буде залежати від співвідношення косубстратів послід/ПСБ та швидкості перебігу процесу деструкції органічної речовини з утворенням органічних кислот і CO_2 :



Розклад глюкози приводить до утворення вихідних сполук для продукування метану:



Утворення метану відбувається переважно з оцтової кислоти та CO_2 , споживання яких зумовлює підвищення значення рН і стабілізацію процесу. Швидке утворення кислот знижує значення рН, що призводить до призупинення процесу метаногенезу і зміщення метаболізму мікроорганізмів у бік утворення нейтральних сполук.

У середовищі при утворенні CO_2 відбуваються реакція одержання вугільної кислоти та її дисоціація:



З одного боку, це призводить до підвищення вмісту іонів водню і, відповідно, уповільнення процесу метаногенезу, а з другого — утворюється гідрокарбонатна буферна система, яка запобігає зниженню значення рН і стабілізує умови, за яких відбувається продукування

метану. Тобто швидкість процесу метанотворення буде обмежуватись швидкістю розкладу високомолекулярних речовин, перетворенням низькомолекулярних речовин на оцтову кислоту, водень і CO_2 та швидкістю їх споживання, яка залежить від рН середовища.

Послід як косубстрат було вибрано з огляду на можливість регулювання значення рН і наявності мікроелементів, які необхідні для розвитку мікроорганізмів.

У процесі деструкції високомолекулярних речовин, які містяться в посліді, до амінів та інших основних метаболітів може відбуватись підвищення значення рН, що також стабілізує процес метанового бродіння. Вихід метану уповільнюється також при підвищенні значення рН (див. рис. 1). Зниження концентрації іонів водню має менший вплив на процес продукування метану, ніж закиснення середовища. Така залежність пояснюється різким зменшенням видів метаногенів, які містяться в асоціації та здатні до продукування метану в таких умовах.

Оскільки вихід ПСБ, за потужності заводу 30 м^3 за добу, становить більше 360 м^3 , то використання неперервної технології бродіння, яка не призводить до призупинення процесу внаслідок низьких значень рН сировини, є нерентабельним, адже має місце низький вміст сухої речовини до 1–3% або невеликої кількості субстрату, що замінюється без внесення хімічних реагентів, які стабілізують значення рН [1, 3].

Стабілізація рН відбувається за рахунок саморегуляції метаболічних шляхів асоціації мікроорганізмів. Як видно з рис. 2 і 3, вихід біогазу залишається сталим більш тривалий час при заміні меншої кількості сировини, що пояснюється сталим значенням рН у межах оптимальних для процесу метаногенезу значень.

При цьому вихід біогазу менший на 30 % відносно його виходу в разі заміни 1/6 об'єму на сиру барду. При заміні 1/6 об'єму в разі зниження значення рН менше 6,5 вихід біогазу зменшується на 20 % відносно оптимальних значень, що вказує на зміну метаболізму мікроорганізмів і уповільнення процесу метаногенезу.

У процесі ферментації відбувається приріст біомаси, що також може впливати на значення рН і призводити до його зниження за рахунок утилізації більшої кількості речовин і утворення органічних кислот. Для стабілізації цього фактору при перезапуску метантенка відбувається відбір нарощеної біомаси.

Розв'язання системи рівнянь (1)–(6) з наведеними початковими умовами і параметрами системи показало таке:

- зміна загального вмісту косубстратів має експоненційну залежність зі стрибкоподібною утилізацією субстрату за рахунок введення ПСБ зі сталою концентрацією СОР 6,84 г/дм³ (див. рис. 5);

- утворення стабільної концентрації летких жирних кислот відбувається протягом 5-ти діб і залишається в раціональних межах для продукування метану;

- коливання рН мають характер затухаючого процесу з кінцевим значенням 6,8 (див. рис. 6);

- залежність виходу біогазу корелює з одержаними експериментальними даними (див. рис. 7).

References

- [1] Mohana S, Acharya B, Madamwar D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *J Hazardous Mater.* 2009;163(1):12-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.079
- [2] Syaichurrozi I, Budiyo, Sumardiono S. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Biores Technol.* 2013;149:390-97. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.088
- [3] Prakash NB, Sockan V, Sitarama Raju V. Anaerobic digestion of distillery spent wash. *J Sci Technol.* 2014;4(3):134-40.
- [4] Silva C, Abud A. Anaerobic biodigestion of sugarcane vinasse under mesophilic conditions using manure as inoculum. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science.* 2016;11(4):763. DOI: 10.4136/ambi-agua.1897
- [5] Moraes B, Triolo J, Lecona V, Zaiat M, Sommer S. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Biores Technol.* 2015;190:227-34. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.04.089
- [6] Westerholm M, Hansson M, Schnürer A. Improved biogas production from whole stillage by co-digestion with cattle manure. *Biores Technol.* 2012;114:314-19. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.005
- [7] Dyganova RY, Belyaeva YS. Experimental determination of the optimal composition of the complex substrate for anaerobic digestion in the alcohol industry. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2014;16(1):1737-40.
- [8] Golub NB, Potapova MV. Influence of the cosubstrates ratio to the biogas output upon distillery spent wash utilization. *Vidnovliuvana Enerhetyka.* 2017;49(2):90-7.

Висновки

На відміну від існуючих математичних моделей процесу метаногенезу, основним критерієм для створення яких була залежність виходу біогазу від факторів середовища та гідродинамічних умов, авторами розроблено математичну модель, що описує перебіг процесу одержання біогазу за умови заміщення частини одного з косубстратів.

Ця розробка показує можливість утилізації агресивних відходів, що утворюються у великих об'ємах, без постійної кореляції показників середовища через введення хімічних і поживних речовин. Також, з використанням розробленої моделі, з'являється можливість керувати процесом анаеробного зброджування з одержанням біогазу за змінного значення рН у процесі періодичного заміщення частини субстрату на один із косубстратів, який має низьке значення рН, без зміни параметрів процесу.

Оскільки пропонується технологія утилізації післяспиртової барди в повному обсязі, що досягається щодобовим заміщенням порції зброженого субстрату на свіжу барду, авторами було встановлено раціональний об'єм цього заміщення: 1/6 частина робочого об'єму реактора.

Порівняння результатів розрахунку на основі одержаної математичної моделі показує задовільну відповідність експериментальним даними у межах інженерної похибки.

- [9] Gerber M, Span R. An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas. In: Proceedings of the International Gas Research Conference [Internet]. NY: Red Hook; 2008 [cited 5 Dec 2018]. p. 1294-323. Available from: https://www.researchgate.net/publication/283518957_An_analysis_of_available_mathematical_models_for_anaerobic_digestion_of_organic_substances_for_production_of_biogas
- [10] Buswell A, Mueller H. Mechanism of methane fermentation. *Industrial Eng Chem.* 1952;44(3):550-2. DOI: 10.1021/ie50507a033
- [11] Hill D. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Trans ASAE.* 1982;25(5):1374-80. DOI: 10.13031/2013.33730
- [12] Hill D. Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. *Agricultural Wastes.* 1983;5(1):1-16. DOI: 10.1016/0141-4607(83)90009-4
- [13] Safley L, Westerman P. Low-temperature digestion of dairy and swine manure. *Biores Technol.* 1994;47(2):165-71. DOI: 10.1016/0960-8524(94)90116-3
- [14] Toprak H. Temperature and organic loading dependency of methane and carbon dioxide emission rates of a full-scale anaerobic waste stabilization pond. *Water Res.* 1995;29(4):1111-9. DOI: 10.1016/0043-1354(94)00251-2
- [15] Vartak D, Engler C, Ricke S, McFarland M. Low temperature anaerobic digestion response to organic loading rate and bioaugmentation. *J Environ Sci Health Part A.* 1999;34(3):567-83. DOI: 10.1080/10934529909376853
- [16] Massé D. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. *Water Res.* 2000;34(12):3087-106. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00064-6
- [17] Wu B, Bibeau EL. Development of 3-d anaerobic digester heat transfer model for cold weather applications. *Trans ASABE.* 2006;49(3):749-57. DOI: 10.13031/2013.20482
- [18] Kuznetsov LE, Nozhevnikova AN, Nekrasova VK. Microbiological characteristics of a horizontal biogas plant operating on cattle waste. *Appl Biochem Microbiol.* 1989;25:540-7.
- [19] Lenina NV. Treatment in digesters of wastewater complexes for growing cattle. Kyiv: Biological Processing; 1983. 98 p.
- [20] Contois D. Kinetics of bacterial growth: Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J Gen Microbiol.* 1959;21:40-50. DOI: 10.1099/00221287-21-1-40
- [21] Chen Y, Hashimoto A. Kinetics of methane fermentation. In: *Biotechnology and Bioengineering Symposium* [Internet]. New York: Wiley; 1978 [cited 9 Jan 2019]. p. 269-82. Available from: https://www.researchgate.net/publication/236522506_Kinetics_of_methane_fermentation
- [22] Standards USSR. Organic fertilizer. Method for determination of moisture and dry residue. Moscow; 1986. 3 p. GOST 26713-85.
- [23] Standards USSR. Organic dobroenie. Method for the determination of ash. Moscow; 1986. 2 p. GOST 26714-85.
- [24] Laboratory ionomer I-160 MI. Manual. LLC "Measuring equipment"; 2007. 70 p.
- [25] Laboratory chromatograph LHM – 8MD: technical description, instruction manual. Moscow: Experimental plant "Chromatograph"; 1992. 50 p.
- [26] Bernard O, Hadj-Sadok Z, Dochain D, Genovesi A, Steyer J. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng.* 2001;75(4):424-38. DOI: 10.1002/bit.10036

Н.Б. Голуб, М.В. Потапова, Ю.В. Карпенко

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОГАЗА ИЗ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ НА ПЕРВОЙ СТАДИИ

Проблематика. Разработка математической модели получения метана методом анаэробного сбраживания послеспиртовой барды в процессе ее коферментации в условиях переменного значения показателя рН является актуальной задачей, поскольку существующие модели в основном не рассматривают влияние на выход метана замещения части сброженного субстрата на свежий с низким значением рН. Подобные модели не рассматривают механизм выработки метана в изменяющихся условиях среды, что является результатом непостоянности соотношения косубстратов.

Цель. Создание модели процесса образования биогаза в условиях постоянного поступления одного из косубстратов, которое приводит к снижению значения рН среды.

Методика. Переработку послеспиртовой барды (ПСБ) проводили путем ее коферментации с птичьим пометом при соотношении косубстратов помет/ПСБ по сухому органическому веществу (СОР) 1,7:1. Для обеспечения утилизации ПСБ в полном объеме осуществляли ежедневное замещение шестой части объема сырья на сырую барду (рН 3,7) без добавления новых порций помета. Для создания математической модели учитывали исходное соотношение компонентов и считали, что концентрация помета не приводит к ингибированию процесса метаногенеза. Для создания математического описания процесса получения метана из ПСБ как базовая была использована модель Бернарда.

Результаты. Исходное соотношение по СОР помет/ПСБ меньше чем 1:1 приводит к изменению рН среды, снижению выхода биогаза и содержания в нем метана. Периодическое ежедневное замещение части сброженного субстрата на свежую барду без нарушения стабилизации процесса происходит при условии, что значение рН не ниже 6,5. Утилизация помета приводит к установлению после 20-го дня стационарного режима, который поддерживается не менее 10 суток. Предложена математическая модель процесса образования биогаза из кислых растворов послеспиртовой зерновой барды в зависимости от ежесуточной замены 1/6 сброженного субстрата.

Выводы. Установлено, что в процессе утилизации послеспиртовой барды в анаэробном процессе при коферментации с помехой рациональным является ежедневное замещение 1/6 объема сброженного сырья на сырую барду. Предложена математическая модель процесса образования биогаза при замещении части одного из косубстратов с низким значением pH. Данная математическая модель позволит управлять процессом получения биогаза при переменном значении pH и части замещенного субстрата в процессе периодического замещения части рабочего объема реактора на один из косубстратов, который имеет низкое значение pH, без изменения параметров процесса.

Ключевые слова: математическая модель; ферментация; биогаз; помет; pH; метан; послеспиртовая барда.

.....
N.B. Golub, M.V. Potapova, Yu.V. Karpenko

MATHEMATICAL MODELING OF THE BIOGAS PRODUCTION PROCESS FROM THE DISTILLERY SPENT WASH ON THE FIRST STAGE

Background. The development of a mathematical model for methane production by the distillery spent wash anaerobic fermentation method in the process of its co-fermentation under conditions of variable pH value is an urgent task. since existing models mainly don't consider the effect the replacement of a fermented substrate part with a fresh low pH on the methane yield. Such models don't consider the methane production mechanism under variable environmental conditions, which is the result of the non-constant correlation of the cosubstrates.

Objective. The purpose of the paper is to create a model of biogas formation process in the conditions of a constant supply of one of the cosubstrates, which leads to a decrease in the pH value of the medium.

Methods. Distillery spent wash (DSW) processing was performed by its co-fermentation with poultry manure at cosubstrates manure/DSW ratio 1.7:1 for dry organic matter (DOM). In order to ensure the DSW utilization, the sixth part of the reactor volume was replaced daily with raw distillery spent wash (pH 3.7), without adding new batches of manure. To create a mathematical model, the initial ratio of components was taken into account and it was considered that the manure concentration doesn't lead to methanogenesis process inhibition. To create a mathematical description of the process of obtaining methane from DSW the Bernard model was used as the base model.

Results. The initial DOM manure/DSW ratio less than 1:1 leads to a change in the pH of the environment, reducing the biogas yield and methane content in it. Periodic daily replacement of fermented substrate part with fresh DSW without disturbing the stabilization of the process is possible when the pH value is not below 6.5. Manure disposal leads to the establishment of a steady state after the 20th day, which is maintained for at least 10 days. A mathematical model is proposed for the biogas formation process from acidic solutions of grain distillery spent wash depending on the daily replacement of 1/6 of the fermented substrate.

Conclusions. It has been established that in the process of distillery spent wash disposing in the anaerobic process, co-fermenting with the rational manure is a daily replacement of 1/6 of the volume of fermented raw materials with fresh distillery spent wash. A mathematical model of biogas formation process was proposed by replacing part of one of the low pH co-substrates. This mathematical model will allow managing the biogas production process at a variable pH value and a part of a substituted substrate in the process of periodical replacement of the part of the reactor working volume into one of the co-substrates, which has a low pH value, without changing the process parameters.

Keywords: mathematical model; fermentation; biogas; poultry manure; pH; methane; distillery spent wash.