

УДК 661.721.422:602.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ МЕТАНА

Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, А.И. Нечаев, Д.В. Торхов

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментального исследования кинетики биодеградация метана в условиях с различной интенсивностью массообмена газ – жидкость. На основе полученных данных предложена математическая модель биодеградация метана, учитывающая диффузионные и кинетические стадии процесса. Показано, что модель воспроизводит тенденции, наблюдаемые в эксперименте и, таким образом, может быть использована для описания поведения рассматриваемой биокаталитической системы при разных режимах осуществления процесса.

Ключевые слова: биодеградация метана, метанотрофные бактерии, массообмен газ – жидкость, моделирование, кинетическое уравнение Мозера.

Введение

Биодеградация метана – процесс, осуществляемый метанотрофными бактериями, обладающими специальной ферментативной системой окисления и ассимиляции этого газа [1, с. 3–4]. Данный процесс может быть использован для снижения эмиссии в атмосферу метана с полигонов твёрдых бытовых отходов, скотоводческих ферм и дегазационных установок угольных шахт [2].

В общем случае бактериальное окисление метана протекает в сложной трёхфазной системе газ – жидкость – квазитвёрдая фаза (клетка) и должно рассматриваться как гетерогенный процесс, то есть с учётом диффузионных и кинетических стадий. Особое внимание, на наш взгляд, следует уделять диффузионным стадиям, поскольку используемые микроорганизмами газообразные субстраты (метан и кислород) характеризуются относительно медленным растворением в водной среде. Однако в публикациях, посвящённых исследованию кинетики биоокисления метана, рассматриваются в основном кинетические стадии без учёта массообменных процессов [2].

Цель настоящей работы состояла в исследовании кинетики и разработке математической модели процесса биодеградация метана с учётом массообмена газ – жидкость.

1. Объект и методы исследования

Объектом исследования являлась смешанная культура микроорганизмов, использующая метан в качестве единственного источника углерода и энергии.

Для культивирования метанооксиляющих микроорганизмов использовали жидкую синтетическую минеральную среду [1, с. 390–391].

Кинетику окисления метана и роста метанотрофных бактерий изучали по следующей методике. В герметичные сосуды объёмом 1550 мл вводили 45 мл свежеприготовленной жидкой среды и 5 мл засевной культуры (инокулята). Сосуды продували метановоздушной смесью с концентрацией метана 30 об.%, герметично закрывали и инкубировали при температуре 30 °С с перемешиванием 70–200 об/мин на орбитальной термостатированной качалке КТ 104. Периодически проводили отбор проб культуральной жидкости для определения концентрации биомассы весовым методом [3, с. 180]. В периодически отбираемых из реакционных сосудов пробах газовой смеси определяли концентрацию метана методом газовой хроматографии [2].

Удельную скорость роста микроорганизмов рассчитывали по следующему уравнению [1, с. 439]:

$$\mu = \frac{\ln(x/x_0)}{t - t_0}, \quad (1)$$

где x_0 и x – начальное и конечное количество АСБ (абсолютно сухой биомассы) соответственно, г; t_0 – начальное время, ч; t – конечное время, ч.

Удельную скорость окисления метана рассчитывали по следующему уравнению [1, с. 440]:

$$q = \frac{\ln(x/x_0) \cdot (s_{\text{CH}_4}^0 - s_{\text{CH}_4})}{(t - t_0) \cdot (x - x_0)}, \quad (2)$$

где $s_{\text{CH}_4}^0$ и s_{CH_4} – начальное и конечное количество метана соответственно, моль.

Расходный коэффициент по метану определяли по следующей формуле [4, с. 174]:

$$\alpha_{\text{CH}_4} = \frac{s_{\text{CH}_4}^0 - s_{\text{CH}_4}}{x - x_0}. \quad (3)$$

Расходный коэффициент по кислороду рассчитывали следующим образом [4, с. 174]:

$$\alpha_{\text{O}_2} = \frac{s_{\text{O}_2}^0 - s_{\text{O}_2}}{x - x_0}, \quad (4)$$

где $s_{\text{O}_2}^0$ и s_{O_2} – начальное и конечное количество кислорода соответственно, моль.

Интенсивность транспорта метана и кислорода в среду культивирования оценивали по величине их объёмных коэффициентов массопередачи. Объёмные коэффициенты массопередачи кислорода (K_k) из газовой фазы в жидкость определяли сульфитным методом [4, с. 399–400]. Объёмные коэффициенты массопередачи метана (K_m) принимали равными таковым для кислорода в соответствии с данными работы [5, с. 242].

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Влияние интенсивности массообмена на скорости окисления метана и роста метанооксиляющих микроорганизмов. В табл. 1, а также на рис. 1 и 2 приведены экспериментальные данные, отражающие динамику массообмена, окисления метана и роста микроорганизмов при различных скоростях перемешивания культуральной жидкости. На рис. 1 и 2 можно видеть, что на начальном этапе процесса скорости биодегградации метана и роста микроорганизмов существенно не зависят от интенсивности перемешивания. Это можно объяснить тем, что при малых количествах биомассы скорость биокаталитической утилизации метана и кислорода ниже скорости их массопереноса в жидкую фазу. При этом процесс протекает в кинетической области и лимитируется скоростью биохимических реакций. Далее в ходе процесса вследствие роста биомассы скорость биокаталитической утилизации метана и кислорода постепенно увеличивается и становится выше скорости их абсорбции. При этом процесс переходит в диффузионную область и начинает лимитироваться скоростью транспорта газообразных субстратов в жидкую фазу. Поэтому при повышении интенсивности перемешивания культуральной жидкости и соответствующем увеличении объёмных коэффициентов массопереноса газообразных субстратов удельные скорости окисления метана и роста микроорганизмов повышаются (см. табл. 1). Таким образом, подтверждается предположение о том, что при моделировании биодегградации метана необходимо учитывать влияние интенсивности массообмена газ – жидкость.

2.2. Разработка модели биодегградации метана. Математическая модель биодегградации метана, предлагаемая в данной работе, основана на кинетическом уравнении Мозера:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_{\text{CH}_4}^{\lambda_{\text{CH}_4}}}{C_{\text{CH}_4}^{\lambda_{\text{CH}_4}} + K_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}^{\lambda_{\text{O}_2}}}{C_{\text{O}_2}^{\lambda_{\text{O}_2}} + K_{\text{O}_2}}, \quad (5)$$

где μ_{\max} – максимальная удельная скорость роста, ч^{-1} ; C_{CH_4} и C_{O_2} – концентрации метана и кислорода в культуральной жидкости соответственно, моль/л; λ_{CH_4} и λ_{O_2} – постоянные коэффициенты для метана и кислорода соответственно; K_{CH_4} и K_{O_2} – константы насыщения по метану и кислороду соответственно, моль/л.

Константы уравнения (5) определяли методом нелинейных оценок Гаусса – Ньютона с использованием программы математической обработки данных Statistica 6.0. Начальные приближения констант при проведении расчётов задавали на основе данных приведённых в работе [6]. Адекватность уравнения (5) с рассчитанными константами оценивали по величине множественного коэффициента корреляции (R) [7]. Были получены следующие значения констант: $\mu_{\max} = 0.132 \text{ ч}^{-1}$; $K_{\text{CH}_4} = 6.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $K_{\text{O}_2} = 5.35 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{\text{CH}_4} = 1.178$; $\lambda_{\text{O}_2} = 0.756$.

Табл. 1

Коэффициенты массопередачи, удельные скорости окисления метана и роста микроорганизмов при различных скоростях перемешивания

Скорость перемешивания, об/мин	$K_k, \text{ч}^{-1}$	$\mu, \text{ч}^{-1}$	$q, \text{ммоль}/(\text{г АСБ}\cdot\text{ч})$
70	30	0.048	4.7
130	170	0.079	7.7
200	280	0.097	9.5

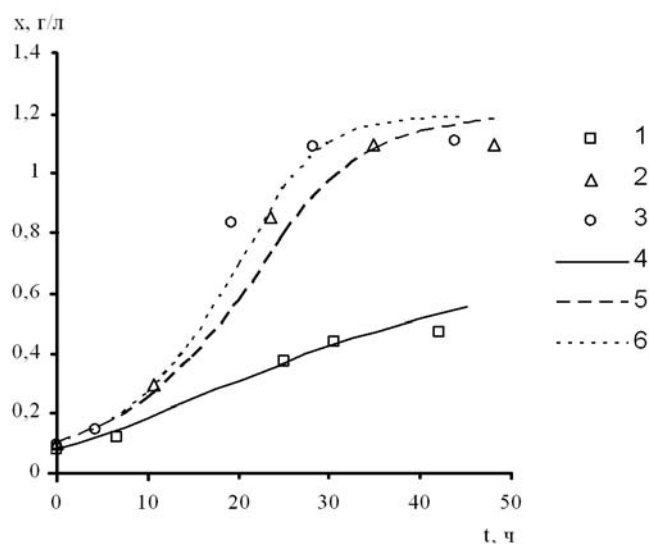


Рис. 1. Динамика изменения концентрации биомассы при различных скоростях перемешивания культуральной жидкости: 1, 2, 3 – экспериментальные зависимости для 70, 130 и 200 об/мин соответственно; 4, 5, 6 – модельные кривые для 70, 130 и 200 об/мин соответственно

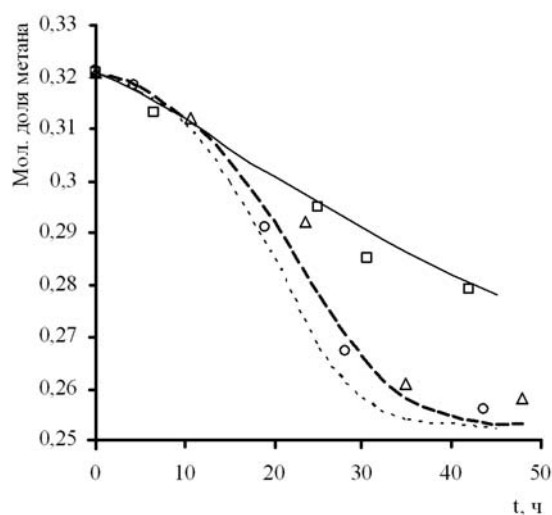


Рис. 2. Динамика окисления метана при различных скоростях перемешивания культуральной жидкости: 1, 2, 3 – экспериментальные зависимости для 70, 130 и 200 об/мин соответственно; 4, 5, 6 – модельные кривые для 70, 130 и 200 об/мин соответственно

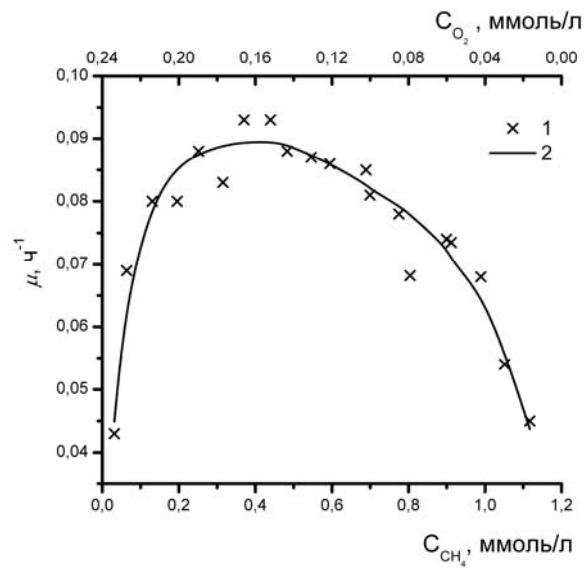


Рис. 3. Зависимость удельной скорости роста метаноокисляющих микроорганизмов от концентраций метана и кислорода в культуральной жидкости: 1 – экспериментальные значения; 2 – аппроксимирующая кривая в соответствии с уравнением Мозера

Как показывает рис. 3, уравнение (5) при подстановке полученных значений констант достаточно хорошо описывает зависимость удельной скорости роста метаноокисляющих микроорганизмов от концентрации метана и кислорода в культуральной жидкости. Множественный коэффициент корреляции составляет $R = 0.970$.

Модель представляет собой следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_{CH_4}}{dt} = K_m(C_{CH_4}^* - C_{CH_4}) - \alpha_{CH_4} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}}}{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}} + K_{CH_4}} \cdot \frac{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}}}{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}} + K_{O_2}} x \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} = K_k(C_{O_2}^* - C_{O_2}) - \alpha_{O_2} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}}}{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}} + K_{CH_4}} \cdot \frac{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}}}{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}} + K_{O_2}} x \\ \frac{dx}{dt} = \mu_{max} \frac{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}}}{C_{CH_4}^{\lambda_{CH_4}} + K_{CH_4}} \cdot \frac{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}}}{C_{O_2}^{\lambda_{O_2}} + K_{O_2}} x \end{cases},$$

где K_m и K_k – объёмные коэффициенты массопередачи метана и кислорода соответственно, $ч^{-1}$; $C_{CH_4}^*$ и $C_{O_2}^*$ – равновесные концентрации метана и кислорода в среде культивирования соответственно, моль/л; α_{CH_4} и α_{O_2} – расходные коэффициент по метану и кислороду соответственно, моль/г АСБ; x – концентрация АСБ, г/л.

Первое и второе уравнения системы описывают изменение концентраций метана и кислорода в культуральной жидкости. В этих уравнениях первые члены правых частей определяют скорость массопередачи метана и кислорода из газовой фазы в культуральную жидкость, вторые члены правых частей описы-

вают скорости окисления метана и потребления кислорода. Третье уравнение в системе описывает изменение концентрации биомассы. Система не имеет аналитического решения, поэтому её решение осуществляли численно с использованием программы MathCAD 11. Расходные коэффициенты по метану и кислороду определяли с использованием полученных экспериментальных данных по приведённой выше методике. Были получены следующие значения расходных коэффициентов: $\alpha_{\text{CH}_4} = 98$ ммоль $\text{CH}_4/\text{г АСБ}$; $\alpha_{\text{O}_2} = 110$ ммоль $\text{O}_2/\text{г АСБ}$. При моделировании биодеградаци метана при различных скоростях перемешивания культуральной жидкости использовали значения объёмных коэффициентов массопередачи метана и кислорода, определённые для данных условий (см. табл. 1).

Для оценки адекватности предложенной модели проводили сравнение экспериментальных и модельных кинетических зависимостей, полученных для условий с различной интенсивностью массообмена газ – жидкость. Из соответствия кривых, выражающих расчётные зависимости, экспериментальным точкам (см. рис. 1 и 2), следует, что модель удовлетворительно воспроизводит наблюдаемую в эксперименте динамику накопления биомассы и окисления метана. Таким образом, учёт массообменных процессов при моделировании биодеградаци метана позволяет достаточно точно описать поведение изучаемой системы при различной интенсивности массопереноса газообразных субстратов.

Полученные значения параметров модели могут быть использованы при математическом описании процесса биодеградаци метана, осуществляемого метанооксиляющими микроорганизмами в жидких средах при постоянной температуре (30 °C), в условиях с различной интенсивностью массообмена газ – жидкость. В частности, предложенное математическое описание применимо при моделировании процессов окисления метана в биоскрубберах в гидродинамических режимах, обеспечивающих различную скорость абсорбции метана и кислорода. При описании биодеградаци метана, осуществляемой микроорганизмами, иммобилизованными на поверхности (в виде биоплёнки) или в объёме носителей, предложенная модель может использоваться лишь для систем, в которых отсутствуют диффузионные торможения, связанные с транспортом субстратов в твёрдых средах.

Заключение

Полученные в ходе исследования данные показывают, что процесс биодеградаци метана, осуществляемый метанооксиляющими микроорганизмами в жидкой среде, при повышении количества биомассы начинает лимитироваться скоростью массопереноса газообразных субстратов (метана и кислорода) из газовой фазы в жидкую. Установлено, что зависимость удельной скорости роста метанооксиляющих микроорганизмов от концентрации метана и кислорода описывается кинетическим уравнением Мозера. Предложенная в работе математическая модель биодеградаци метана, основанная на кинетическом уравнении Мозера и учитывающая массообменные параметры системы, довольно точно аппроксимирует экспериментальные данные и, таким образом, может быть использована для описания кинетики биокаталитического окисления ме-

тана в ходе проведения научных исследований и при проектировании биоскрубберов, предназначенных для снижения техногенных выбросов метана в окружающую среду.

Summary

D.A. Kazakov, V.V. Volhin, A.I. Nechaev, D.V. Torhov. Simulation of Methane Biodegradation.

Experimental study results of methane biodegradation kinetics under conditions with different gas-liquid mass transfer intensity are presented in the paper. On the basis of obtained data, a mathematical model of methane biodegradation is proposed. The model takes into account diffusion and kinetic stages of the process. The model was shown to reproduce experimental data and can be used for description of concerned biocatalytic system behavior under different process conditions.

Key words: methane biodegradation, methanotrophic bacteria, gas-liquid mass transfer, simulation, Moser's kinetic equation.

Литература

1. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. – М.: ГЕОС, 2001. – 500 с.
2. Gebert J., Groengroeft A., Miehlich G. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters // Waste Manag. – 2003. – V. 23, No 7. – P. 609–619.
3. Малащенко Ю.Р., Романовская В.А., Троценко Ю.А. Метанооксиляющие микроорганизмы. – М.: Наука, 1978. – 198 с.
4. Blanch H.W., Clark D.S. Biochemical engineering. – N. Y.: Marcel Dekker, Inc., 1997. – 702 p.
5. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов. – М.: Лесная пром-ть, 1979. – 344 с.
6. Глаголев М.В. Математическое моделирование метаноокисления в почве // Тр. Ин-та микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. – М.: Наука, 2006. – Вып. XIII. – С. 315–341.
7. Seker S., Beyenal H., Salih B., Tanyolac A. Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1997. – V. 47, No 5. – P. 610–614.

Поступила в редакцию
29.04.08
Переработанный вариант
26.06.08

Казakov Дмитрий Александрович – аспирант кафедры химии и биотехнологии Пермского государственного технического университета.

E-mail: kazakovbiotech@mail.ru

Вольхин Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии Пермского государственного технического университета.

Нечаев Антон Игоревич – студент химико-технологического факультета Пермского государственного технического университета.

Торхов Дмитрий Васильевич – студент химико-технологического факультета Пермского государственного технического университета.