



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK- NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering: Offshoreteknologi, Teknisk miljøvern	Vår semesteret, 2009 Åpen / Konfidensiell
Forfatter: Anders Wold (signatur forfatter)
Faglig ansvarlig Veileder: Leif Ydstebø	
Tittel på masteroppgaven: Anaerob behandling av avfallsvann med innhold av etylenglykoler	
Emneord: Avfallsvann Anaerob behandling Etylenglykol	Sidetall: 86 + vedlegg/annet: Stavanger, juli 2009

Forord

Jeg ønsker å rette en stor takk til Leif Ydstebø som har brukt mye tid og energi på veiledning av oppgaven.

Takk for gode konstruktive tilbakemeldinger og god faglig støtte.

Stavanger, juli 2009

Anders Wold

Sammendrag

Formålet med denne oppgaven var å gjennomføre et litteraturstudium vedrørende anaerob behandling av industriavfallsvann med høy innhold av etylenglykol (EG) og polyetylenglykol (PEG). Oppgaven har en generell del om anaerob behandling av avfallsvann som omhandler mikrobiologi, støkiometri og kinetikk, matematisk modellering av anaerobe prosesser, faktorer som påvirker den anaerobe nedbrytning, og om ulike prosesser/bioreaktorer. Deretter følger en del om anaerob behandling av EG og PEG.

I offshore industrien er dehydrering av produsert gass nødvendig for å unngå dannelse av hydrater og problemer med korrosjon. I denne prosessen oppstår avfallsvann med høye konsentrasjoner EG som må transporteres til land for behandling. Disse avfallstrømmene blir tradisjonelt behandlet med aerobe biologiske renseprosesser hvor EG brytes ned til karbondioksid og biomasse (slam) som er energikrevende ved at det må tilsettes oksygen og det produseres relativt mye slam som må håndteres. I tillegg inneholder avfallsvannet lite næringssalter og for å oppnå biologisk nedbrytning må næringssalter tilsettes. Ved anaerob behandling av avløpsvann blir organisk materiale brutt ned til hovedsakelig karbondioksid og metan. Prosessen har lav slamproduksjon, et lavt energiforbruk, og det meste av energien i avfallsvannet blir omdannet til metan. Anaerob behandling kan derfor være et miljømessig og økonomisk bedre alternativ i forhold til aerob behandling. Anaerob biologisk nedbrytning er en mer kompleks prosess sammenlignet med aerob og er mer sensitiv for faktorer som kan gi en ustabil prosess. Spesifikt for anaerob behandling er problemer knyttet til akkumulering av syrer som kan føre til reduksjon av pH, inhibering på grunn av hydrogen, problemer knyttet til vekst av sulfatreduserende bakterier, og at lav veksthastighet til de anaerobe bakteriene krever lang oppholdstid og et stort bioreaktor volum. Disse problemstillingene har ført til at anaerobe prosesser ikke har blitt benyttet så mye til avløpsbehandling. Imidlertid har ny kunnskap og de positive miljøeffektene ved anaerob behandling gjort prosessen mer aktuell i miljøtiltak. Det er foreksempel blitt utviklet moderne høy-rate anaerobe bioreaktorer som kan håndtere en høy organisk belastning, og gir nye muligheter til å behandle avfallsvann anaerobt.

Gjennom litteraturstudien ble EG funnet til å være godt egnet til anaerob biologisk behandling. Nedbrytningen av EG skjer for det meste sekvensielt av hovedsakelig fire ulike bakterie grupper. Dette skjer ved at EG blir omdannet til etanol og eddiksyre av acidogene bakterier, etanol blir deretter omdannet til eddiksyre og metan gjennom symbiotisk

nedbrytning med acetogene bakterier og HMB, mens eddiksyre blir omdannet til metan av AMB. Omdanning av EG til etanol og eddiksyre går raskt i forholdt til de andre reaksjonene, mens omdanning av eddiksyre til metan går sakte og vil virke begrensende på prosessen.

Lav vekst hastighet på eddiksyre av AMB kan føre til akkumulering av eddiksyre og gi en inhibering av de metanproduserende bakteriene. Slamproduksjon ved anaerob behandling er lav og vekstutbytte ligger på omkring 0,05 gVSS/gEG. Forutsatt 35 °C og at all EG vil bli nedbrutt og ender opp som metan og karbondioksid i tillegg til biomasse, vil det bli produsert 0,49 l CH₄/gEG (0,38 l CH₄/gKOF).

Det er gjort en sammenligning av ulike anaerobe bioreaktorer systemer mhp kapasitet, der det blant annet ble funnet at avfallsvann som inneholder høy konsentrasjon av partikulært organisk materiale vil reaktorer basert på suspendert vekst være best egnet, mest for avfallsvann med lavt innhold av partikulært materiale vil høy-rate prosesser basert på granulært slam eller biofilm være bedre alternativer.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	II
Sammendrag	III
Innholdsfortegnelse.....	V
Liste over figurer.....	VII
Liste over tabeller.....	VIII
Forkortelser	IX
1. Innledning	10
2. Mikrobiologi	11
2.1 Hydrolyse.....	12
2.2 Acidogenese.....	13
2.3 Acetogenese	14
2.4 Metanogenese	16
3. Støkiometri og kinetikk.....	18
3.1 Kjemisk oksygenforbruk (KOF).....	18
3.2 Biologisk oksygen forbruk (BOF)	19
3.3 Inndeling av KOF	19
3.4 Totalt organisk karbon (TOC)	20
3.5 Metan andel i biogass.....	21
3.6 Karbon/energi balanse.....	22
3.7 Bakterie vekst.....	23
3.8 Bakterie vekst hastighet	31
3.9 Substratforbruk hastighet og metan produksjon.	34
3.10 Vekst hastighet til den anaerobe prosessen.....	34
4. Matematisk modellering av anaerobe prosesser	38
4.1 Steady state modell	38
4.2 Anaerobic Digestion Modell 1 (ADM1 modell).....	45
5. Faktorer som påvirker den anaerobe nedbrytning prosessen.....	48
5.1 SRT	48
5.2 Volumetrisk organisk tilstrømning (VOL)	49
5.3 Temperatur.....	50
5.4 pH.....	52
5.5 Næringssalter	53
5.6 Inhiberende stoffer.....	53
5.6.1 Ammoniakk/Ammonium	53

5.6.2 Tungmetaller	55
5.6.3 Lettmetall ioner	55
5.6.4 Organiske forbindelser.....	56
5.6.5 Påvirkning av alternativ elektron akseptor (EA)	56
3.6.5.1 Sulfat reduksjon	56
5.6.5.2 Denitrifisering	58
6. Anaerobe prosesser/bioreaktorer.....	59
6.1 Anaerobic Contact (AC)	60
6.2 Anaerobisk Filter (AF).....	60
6.3 Upflow anaerobic sludge blanket (UASB)	61
6.3.1 Expanded granular sludge bed (EGSB)	63
6.4 Expanded bed (EB) og Fluidized bed (FB).....	64
6.5 Sammenligning av de ulike prosessene	64
7. Etylenglykol (EG) og Polyetylenglykol (PEG)	66
7.1 Anaerob behandling av etylenglykol	66
7.2 Kommentar til litterære funn	78
8. Konklusjon.....	83
9. Litteraturliste.....	85

Liste over figurer

Figur 2.1 Hovedreaksjoner involvert i anaerob nedbrytning av organisk stoff	11
Figur 2.2. Hovedgruppene av bakterier under anaerob nedbrytning	12
Figur 2.3 Hydrogen inhibering	15
Figur 3.1 Klassifisering av KOF i avfallsvann	20
Figur 3.2 Forventet metan andel i biogass ut i fra KOF/TOC	21
Figur 3.3 KOF balansen til en anaerob reaktor	22
Figur 3.4 Metabolisme	23
Figur 3.5 Bruk av elektron donor til energi produksjon og cellyntese	25
Figur 3.6 Energi fordeling ved nedbrytning av 1 mol glukose	31
Figur 3.7 Binær deling	32
Figur 3.8 Monod kinetikk	33
Figur 3.9 Monod vekst kurver for Methanosarcina og Methanosaeta	35
Figur 4.1 Gjennomstrømningsreaktor uten resirkulering (CSTR)	39
Figur 4.2 Substratkonsentrasjon som en funksjon av HRT	40
Figur 4.3 Bioreaktorer med slam retensjon.	42
Figur 4.4 Omdannings prosessene som er benyttet i ADMI	46
Figur 5.1 Effekt av SRT på veksten av de ulike anaerobe bakteriegruppene	48
Figur 5.2 Forsurning av den anaerobe prosessen	52
Figur 5.3 Fordeling av NH_3 og NH_4^+ som funksjon av pH	54
Figur 5.4 Fordeling av H_2S og HS^- som funksjon av pH ved 25 °C	57
Figur 6.1 AC	60
Figur 6.2 AF	61
Figur 6.3 UASB	62
Figur 6.4 BIOPAQ® IC reaktor	63
Figur 6.5 Relativ belastnings kapasitet for ulike anaerobe behandlings systemer	66
Figur 7.1 Målte produkter ved nedbrytning av ED og DEG	67
Figur 7.2 Foreslått nedbrytningsrute for ED av metan produserende bakterier	69
Figur 7.3 ATA for EG	70
Figur 7.4 BMP for EG	71
Figur 7.5 Nedbrytningsrute for anaerob nedbrytning av EG og PG	76
Figur 7.6 Effekt av temperatur på spesifikk hastighets konstant	82

Liste over tabeller

Tabell 3.1 Støkiometriske verdier for ulike stoffer	22
Tabell 3.2 Tilgjengelig energien ved oksidasjon av glukose	24
Tabell 3.3 Støkiometriske beregninger for aerobisk oksidasjon av glukose	29
Tabell 3.4 Støkiometriske beregninger for anaerobisk oksidasjon av glukose	30
Tabell 3.5 Kinetiske verdier for hovedgruppene av bakterier	36
Tabell 3.6 Foreslåtte verdier for bruk i ADM1 for høy rate prosesser ved 35 °C	37
Tabell 5.1 Stimulerende og inhiberende konsentrasjoner til lettmetall ioner	56
Tabell 7.1 Resultater på nedbrytningshastighet og vekstutbytte	69
Tabell 7.2 BMP test resultater	71
Tabell 7.3 Potensiell eddiksyre konsentrasjon og inhibering for ATA og BMP	72
Tabell 7.4 PG-basert Type 1 ADF	73
Tabell 7.5 EG-basert Type 1 ADF	73
Tabell 7.6 Temperatur effekt på PG-basert Type 1 ved steady state	74
Tabell 7.7 Temperatur effekt på EG-basert Type 1 ved steady state	74
Tabell 7.8 Substrat fødekonsentrasjon effekt på PG-basert Type 1 ved steady state	75
Tabell 7.9 Substrat fødekonsentrasjon effekt på EG-basert Type 1 ved steady state	75
Tabell 7.10 KOF analyser resultater ved kontinuerlig gjennomstrømning	76
Tabell 7.11 AF og FB batch resultater	77
Tabell 7.12 Kinetiske verdier for vekst på eddiksyre ved 35 °C	78

Forkortelser

AC	Anaerobic contact system
ADF	Flyavisingsvæske
ADM1	Anaerobic Digestion Modell No1
AF	Anaerobic Filter
AMB	Acetoklastisk metan produserende bakterier
ATA	Anaerob toksisitets test
BOF	Biologisk oksygen forbruk
BMP	Biokjemisk metan potensial test
CSTR	Gjennomstrømningsreaktor
DEG	Dietylenglykol
EA	Elektron akseptor
EB	Expanded bed
ED	Elektron donor
EG	Etylenglykol
EGSB	Expanded granular sludge bed
FB	Fluidized bed
HMB	Hydrogenotropisk metan produserende bakterier
HRT	Hydraulisk oppholdstid
IC	Indre sirkulasjon
KOF	Kjemisk oksygenforbruk
LCFA	lange fettsyrer
MLSS	Mixed liquor suspended solids
MLVSS	Mixed liquor volatile suspended solids
OECD	Organisasjon for økonomisk samarbeid og utvikling
PG	Propylenglykol
PEG	Polyetylenglykol
SBR	sekvensiell batch reaktor
SRB	Sulfat reduserende bakterier
SRT	Slammets oppholdstid i en bioreaktor (slamalder)
TOC	Totalt organisk karbon
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
UAF	Upflow anaerobisk filter
VOL	Volumetrisk organisk tilstrømning

1. Innledning

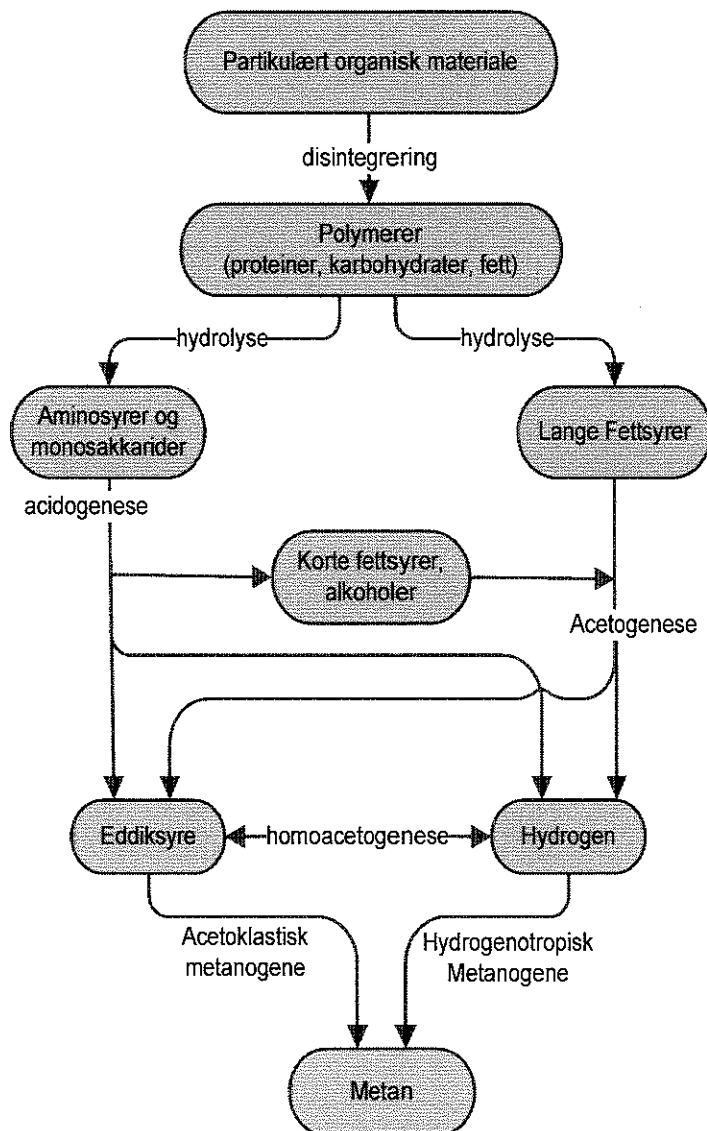
I offshore industrien er dehydrering av produsert gass nødvendig for å unngå dannelse av hydrater og problemer med korrosjon. Konsentrerte glykol løsninger blir benyttet til å absorbere vann fra gass ettersom alle glykoler har høy vann absorpsjon kapasitet. Etylenglykol (EG) blir mest benyttet til dette og i denne prosessen oppstår avfallsvann med høye konsentrasjoner etylenglykol som må transporteres til land for behandling. Disse avfallstrømmene blir tradisjonelt behandlet med aerobe biologiske renseprosesser hvor EG brytes ned til karbondioksid og biomasse (slam). Denne behandlingen er energikrevende ved at det må tilsettes oksygen og det produseres relativt mye slam som må håndteres. I tillegg inneholder avfallsvannet lite næringssalter som nitrogen og fosfor, og for å oppnå biologisk nedbrytning av EG må næringssalter tilsettes. Et kostnadseffektivt alternativ er anaerob biologisk nedbrytning av EG som produserer energi i form av metangass som et av sluttproduktene. Den anaerobe prosessen trenger ikke tilførsel av oksygen, har lavere slamproduksjon, og har et lavere behov for næringsalter på grunn av den lave slamproduksjonen. Anaerob behandling har også en miljø gevinst på grunn av et lavt energiforbruk og at energi gjenvinnes ved at største parten av energien i avfallsvannet blir omdannet til metan.

Anaerob biologisk nedbrytning er en mer kompleks prosess sammenlignet med aerob behandling og er mer sensitiv for faktorer som kan gi en ustabil prosess [7,8]. Fullstendig anaerob nedbrytning av organisk stoff går over flere trinn i serie hvor produktene fra et trinn blir substrat til det neste. Dette krever at prosessene er i balanse med hverandre og at reaksjonsproduktene ikke akkumulerer. Mest utsatt er akkumulering av fettsyrer som produseres i fermentering og kan føre til lav pH og forsurening av prosessen. Disse problemstillingene har ført til at anaerobe prosesser ikke har blitt benyttet så mye til avløpsbehandling. Imidlertid har ny kunnskap og de positive miljøeffektene ved anaerob behandling gjort prosessen mer aktuell i miljøtiltak.

Denne oppgaven er et litteraturstudium på anaerob biologisk behandling av avfallstrømmer som inneholder glykoler; EG, PEG. Oppgaven har en generell del om anaerob behandling av avfallsvann og deretter anaerob behandling av avfallsvann med høy konsentrasjon av EG og PEG.

2. Mikrobiologi

Ved anaerob behandling av avløpsvann blir organisk materiale brutt ned til hovedsakelig karbondioksid og metan i fravær av fritt oksygen, ved at bakterier benytter organisk materialet som substrat under vekst. Metan produserende bakterier er spesialister og kan kun benytte et begrenset antall substrater. Denne begrensningen gjør at for å kunne oppå en fullstendig nedbrytning involveres et rikt samspill mellom ulike bakterie grupper. Disse gruppene opererer for det meste sekvensielt hvor produktet fra en gruppe blir benyttet som substrat i den neste. Ut i fra dette kan den anaerobiske nedbrytningsprosessen kan deles inn i de fire stegene hydrolyse, acidogenese, acetogenese og metanogenese vist ved figur 2.1. [1,2].



1. Hydrolyse, der ekstra cellulære enzymer omdanner partikulært materiale til løselig materiale som kan bli tatt opp av bakterier.

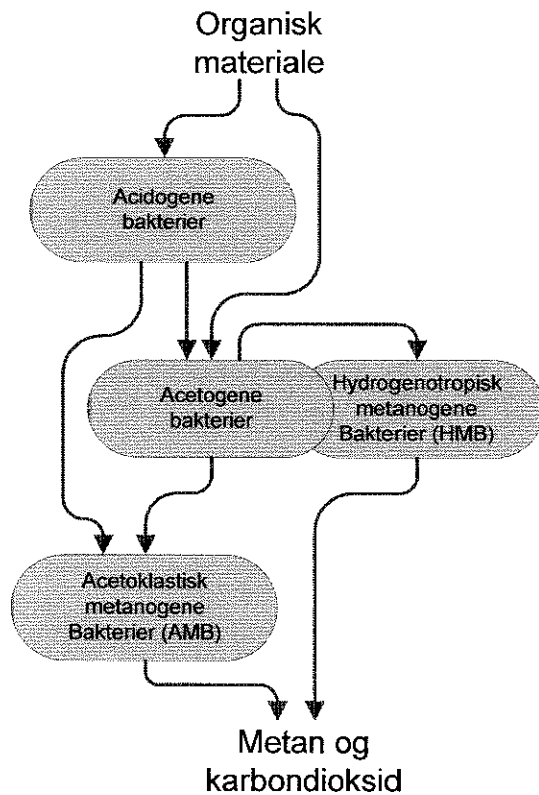
2. Acidogenese, der fermenterende bakterier omdanner produktene fra hydrolysen til hovedsakelig propionsyre, smørsyre, etanol, eddiksyre og hydrogen.

3. Acetogenese, der produktene fra acidogenesen, utenom eddiksyre, blir omdannet av acetogene bakterier til eddiksyre og hydrogen

4. Metanogenese, der metan produserende bakterier omdanner eddiksyre og hydrogen til metan.

Figur 2.1 Hovedreaksjoner involvert i anaerob nedbrytning av organisk stoff [1,2].

Hovedgrupper av bakterier under anaerob nedbrytning av organisk materiale er acidogene bakterier, acetogene bakterier, hydrogenotropisk metan produserende bakterer (HMB), og acetoklastisk metan produserende bakterier (AMB) vist ved figur 2.2.



Figur 2.2. Hovedgruppene av bakterier under anaerob nedbrytning.

2.1 Hydrolyse

Bakterier har ikke evnen til å ta opp komplekse organiske forbindelser direkte. For at disse forbindelsene skal kunne bli metabolisert må de bli brutt ned til mindre molekyler. Det første steget i den anaerobe nedbrytningsprosessen er derfor hydrolyse av polymerer til løst substrat, der en rekke ekstracellulære enzymer splitter forbindelsene til mindre molekyler. Disse enzymene blir dannet og utskilt av fermentative bakterier, som i neste omgang kan utnytte hydrolyseproduktene ved at de blir transportert inn i bakteriene over cellemembranen. Under hydrolysen blir proteiner hydrolysert til aminosyrer, karbohydrater til monosakkarider, og fett til lange fettsyrer (LCFA).

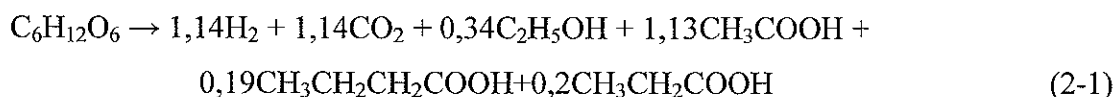
I noen tilfeller er det også nødvendig med noen ikke-hydrolytiske mekanismer for at hydrolysen skal være mulig. For eksempel er anaerob behandling av aktivt slam avhengig av

død og lysing av biomassen før hydrolysen kan starte. Disse mekanismene, der organiske materiale blir brutt ned til protein, karbohydrater og fett, blir ofte kalt disintegrering.

Hydrolysen er ofte det hastighets begrensende steget ved anaerob behandling av komplekse substrater. Dette skyldes som regel ikke mangel på enzymer, men at enzymene har begrenset tilgang på overflateområder på substratet som de kan binde seg til, noe som igjen avhenger av strukturen til substratet. Hydrolyseprosessen er også sensitiv for temperatur og temperatursvingninger. For eksempel blir anaerob behandling av sanitært avløpsvann med lav temperatur ofte begrenset av hydrolyse prosessen [1,3,4].

2.2 Acidogenese

På grunn av anaerobe forhold og dermed mangel på en ekstern elektron akseptor som oksygen eller nitrat, blir aminosyrer og monosakkarider fra hydrolysen brutt ned av fermenterende bakterier. Under de fermentative reaksjonene blir substratet benyttet som både elektrondonor og -akseptor, der noen deler av substratet blir oksidert mens andre deler blir redusert slik at oksidasjons-reduksjons balansen blir opprettholdt. Dette fører til at kun en del av energipotensialet til substratet blir utnyttet. Energien fra oksidasjons-reduksjons reaksjonen blir lagret ved at ATP blir produsert ved substrat nivå fosforylering der ATP blir syntetisert ved spesifikke enzymatiske steg under katabolismen av det organiske materialet [5]. Den delen av substratet som blir redusert blir frigitt fra bakteriene, og kalles fermenteringsproduktet. Hver fermenterende mikrobiologiske art har muligheten til å danne et spesifikt sett av fermenterings produkter. Hvilke bakterier som er aktive og dermed hvilke produkter som blir dannet avhenger av hvilke substrater som blir benyttet, den organiske belastningen, og miljøforholdene i mediet som pH og temperatur. Likning 1-1 viser et eksempel på målte produkter som har blitt dannet ved fermentering av glukose, henholdsvis etanol, eddiksyre, smørsyre, propionsyre, i tillegg til hydrogen og karbondioksid [2].



Det kan bli dannet en rekke ulike produkter under acidogenesen i anaerob utråtning. De vanligste er hydrogen, karbondioksid og eddiksyre, som direkte kan benyttes videre av de metan produserende bakteriene. I tillegg produseres ofte smørsyre, propionsyre, melkesyre,

akrylsyre (propensyre), valeriansyre (pentansyre), ravsyre (butandisyre), etanol, propanol og glyserol som må omdannes til hydrogen og eddiksyre for å kunne benyttes til metanproduksjon [1,2].

2.3 Acetogenese

Under acetogensen blir produktene fra acidogensen og lange fettsyrer fra hydrolysen omdannet til hovedsakelig eddiksyre og hydrogen. Dette blir gjort ved anaerobe oksidasjonsreaksjoner der acetogene bakterier benytter protoner eller karbondioksid som elektron akseptorer til å produsere hydrogen eller maursyre. Elektronbalansen for protonreduksjon er vist ved likning 1-2.



Produksjonen av hydrogen (alternativt maursyre) er sentral for at den anaerobe nedbrytningen skal fungere ordentlig og at det skal kunne dannes metan. Dette fordi hvis det ikke dannes hydrogen ville de eneste reaksjonene som kunne skje være fermentative. Konsekvensen av dette ville være at energinivået til det organiske materialet ikke ville blitt særlig forandret. Frigitte elektroner under fermentering blir gitt til en organisk elektron akseptor, og dermed vil alle elektronene fremdeles være i løsningen i organisk form. Reduserte organiske produkter ville akkumuleres siden de ikke kan bli brukt som substrat for metan produksjon. Men når hydrogen blir dannet under acetogensen vil elektroner bli fjernet fra væske fasen ved at hydrogen kan blir benyttet som substrat til metan produksjon, og metan blir fjernet som gass og dermed blir energi innholdet redusert.

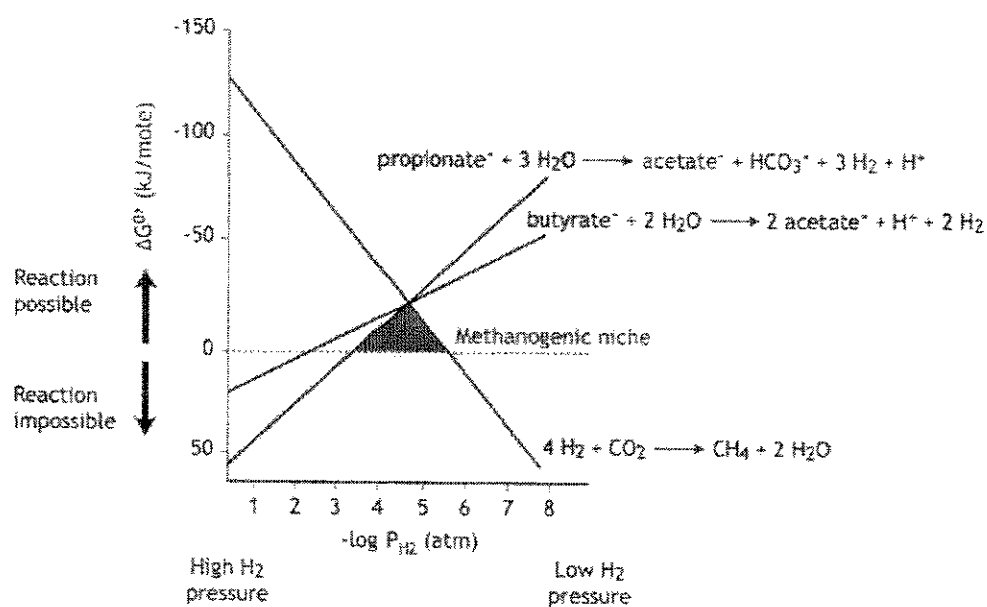
Noe av hydrogenet kan bli kombinert med karbondioksid av homoacetogene bakterier som vokser ved reduksjon av karbondioksid til eddiksyre med hydrogen som elektron donor, likning 2-3. På grunn av at eddiksyre kan bli benyttet som substrat for AMB, er innvirkning på denne reaksjonen vanligvis liten. Ved temperatur under 20 °C kan innvirkningen bli større på grunn av en lavere aktivitet til metan produserende bakterier ved en lav temperatur, og homoacetogene bakterier kan da konkurrere mot HMB.



Metabolismen til de acetogene bakteriene blir inhibert av hydrogen og dette gjør at de anaerobe oksidasjon reaksjonene er termodynamisk ugunstige under standardiserte forhold ($\Delta G' > 0$). For at reaksjonene skal bli termodynamisk mulig ($\Delta G' < 0$) må hydrogenkonsentrasjonen være lav. Likning 2-4 viser hvordan $\Delta G'$ kan beregnes for anaerob oksidering av propionsyre. Ut i fra likningen kan det ses at høye konsentrasjoner av oksidasjonens endeprodukter (eddiksyre, karbondioksid og hydrogen) vil gi en høyere $\Delta G'$, og i følge likningen er det hydrogen konsentrasjonen som vil ha størst innvikning på $\Delta G'$.

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{eddiksyre}][\text{karbondioksid}] \cdot [\text{hydrogen}]^3}{[\text{propionsyre}]} \quad (2-4)$$

En lav hydrogenkonsentrasjon opprettholdes ved at HMB forbruker hydrogenet som blir produsert. Dette gjør at acetogene bakterier og HMB vokser symbiotisk. Samhandlingen mellom dannelse og forbruk av hydrogen blir kalt "interspecies hydrogen transfer". Dette er illustrert i Figur 2.3 der $\Delta G'$ for ulike hydrogen konsentrasjoner for anaerob oksidering av propionsyre (propionate) og smørsyre (butyrate) sammen med $\Delta G'$ relatert til HMB forbruk av hydrogen. For at samhandlingen skal fungere må hydrogen konsentrasjonen være under 10^{-4} atm for at propionsyre skal kunne bli brutt ned av acetogene bakterier til eddiksyre (acetate), men må ikke være lavere enn 10^{-6} for at HMB skal kunne vokse på hydrogen. I anaerobiske reaktorer ligger derfor hydrogen konsentrasjonen vanligvis mellom 10^{-4} - 10^{-6} atm [1,2,5,6].



Figur 2.3 Hydrogen inhibering [3].

2.4 Metanogense

Det siste steget i den anaerobe nedbrytning prosessen er metanogesen, der endeproduktene fra acidogesen og acetogesen blir omdannet til metan og karbondioksid. Denne omdanningen blir utført av metan produserende bakterier som kan deles inn i HMB og AMB. HMB får energi primært fra oksidasjon av hydrogen, og kan bruke karbondioksid som karbon kilde, likning 2-5 (vekst er ikke inkludert). I noen tilfeller kan også alkoholer som metanol bli benyttet som elektron donor.



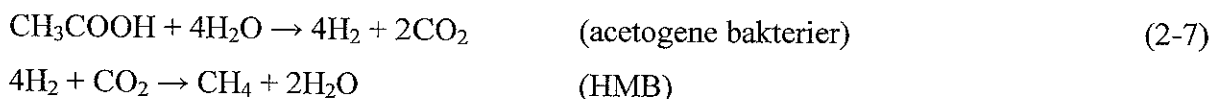
Selv om de hydrogenetropisk metanogene står for en mindre del av metanproduksjonen (ca.30 %), er de viktige for at metan skal kunne dannes. Dette skyldes at de lever symbiotisk med hydrogen produserende acetogene bakterier. Det er kun når de HMB fjerner hydrogen ved å danne metan, at hydrogen konsentrasjonen blir lav nok til at eddiksyre og hydrogen blir endeproduktene til acetogesen. HMB er på samme måte avhengige av acetogene bakterier av å få tilført hydrogen. Hvis hydrogenet som de acetogene bakteriene produserer ikke rask nok blir benyttet av HMB vil det akkumuleres fermenterings produkter fra acidogesen, og pH vil kunne bli redusert, som igjen reduserer de biologiske prosessene.

AMB splitter eddiksyre til metan og karbondioksid, og står for hoveddelen av metan produksjonen, likning 2-6 (vekst er ikke inkludert).



AMB tilhører enten familien Methanosaetaceae eller familien Methanosarcinaceae. Methanosaeta kan kun benytte eddiksyre som substrat, i motsetning til Methanosarcina som kan benytte et spekter av substrater som eddiksyre, maursyre, metanol, metylaminer, hydrogen og karbondioksid.

Noen acetogene bakterier kan oksidere eddiksyre til hydrogen og karbondioksid ved symbiotisk vekst med HMB vist ved likning 2-7.



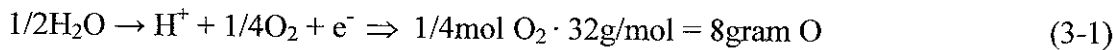
Betydningen av denne reaksjonen i anaerob prosesser er vanligvis liten sammenlignet med AMB, men ved temperaturer mellom 50 °C og 65 °C og lave eddiksyre konsentrasjoner kan reaksjonen få større innvikning. AMB har temperatur område opp til 65 °C, og ved temperaturer høyere enn dette vil den symbiotiske acetat oksideringen være dominerende [1,3,5,7]

3. Støkiometri og kinetikk

Organisk materiale i avfallsvann blir vanligvis kvantifisert som oksygenforbruk ved oksidering av det organiske materiale, noe som kan bestemmes kjemisk eller biologisk.

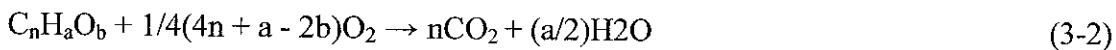
3.1 Kjemisk oksygenforbruk (KOF)

KOF måles ved kjemisk oksidasjon med en sterk oksidant ved en bestemt temperatur og tidsramme. Teoretisk KOF kan beregnes basert på elektron ekvivalenter (eeq) ved at 1 mol oksygen (O_2) veier 32 gram og inneholder 4 elektron ekvivalenter. 1 eeq tilsvarer da 8 gram KOF vist ved likning 3-1 [3].



$$1\text{eeq} = 8\text{g KOF}$$

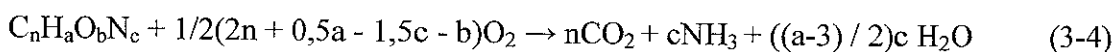
KOF kan også beregnes teoretisk hvis sammensetningen til det organiske materiale er kjent, ved å anta en fullstendig oksidasjon av organisk karbon til karbondioksid. Likning 3-2 viser at oksidering av 1 mol organisk materiale forbruker $1/4(4n+a-2b)$ mol oksygen noe som tilsvarer $8(4n+a-2b)$ gram oksygen[3].



Ut i fra dette kan teoretisk oksygen forbruk (KOF_t) til organisk materiale uttrykkes ved likning 3-3.

$$KOF_t = 8(4n + a - 2b) / (12n + a + 16b) \text{ [gKOF/gC}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{]} \quad (3-3)$$

For materiale som inneholder nitrogen som for eksempel aminosyrer, må dannelsen av ammoniakk bli inkludert, vist ved likning 3-4 og 3-5.



$$KOF_t = 8(4n + a - 2b - 3d) / 12n + a + 16b + 14d \text{ [gCOD/gC}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_d\text{]} \quad (3-5)$$

KOF_t til glukose kan beregnes ved å sette opp halvreaksjons likning til glukose 3-6, og ved at 24 eeq tilsvarer 192 gram oksygen blir KOF_t lik 1,067 gram (192g/180g).



Alternativ kan KOF_t beregnes ved at all karbon oksideres til karbondioksid med oksygen, og ut i fra likning 3-7 forbrukes det 6 mol oksygen per mol glukose noe som tilsvarer 1,067gram KOF_t (6·32g/180g).



3.2 Biologisk oksygen forbruk (BOF)

BOF er et mål på hvor mye oksygen aerobe bakterier forbruker for å oksidere organiske materiale i avløpsvann. Dermed er BOF også relatert til bionedbrytbarheten til organiske stoffer. For anaerob behandling brukes ofte en standardisert anaerobisk bionedbrytbarhets test i stedet for den konvensjonelle aerobe BOF testen. Denne testen utføres ved at det organiske materiale blir eksponert for anaerobt slam og ut i fra metan produksjonen kan BOF_{anaerobisk} bestemmes ved at mengden produsert metan er ekvivalent med en mengde KOF [5]. Likning 3-8 viser at KOF til metan er 64 (gO₂/molCH₄).



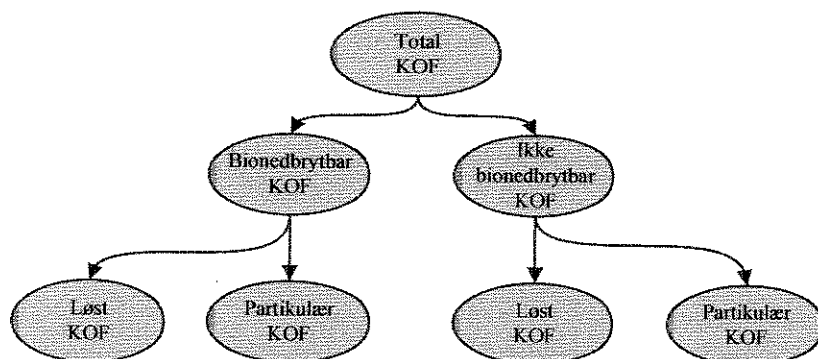
Ettersom ikke alt organisk materiale i avløpsvann er bionedbrytbart og fordi en andel av det vil bli benyttet til cellyntese (vekst) vil verdien av BOF være lavere enn verdien av KOF.

3.3 Inndeling av KOF

Det totale innholdet av KOF i avfallsvann kan deles inn i ulike fraksjoner ut i fra bionedbrytbarheten til det organiske materialet vist i figur 3.1. Den andelen av KOF som er biologisk nedbrytbar kan deles inn i løst KOF og partikulært KOF. Løst KOF er rask omsettelig for bakteriene, mens partikulært KOF må hydrolyseres til mindre molekyler før det kan bli tatt opp og benyttet til vekst av bakteriene.

Den andel av KOF som ikke er biologisk nedbrytbar deles også inn i løst KOF og partikulær KOF. Partikulært KOF vil adsorberes til biomassen, men siden det ikke kan benyttes av

bakteriene som substrat vil det akkumuleres i slammet. Løst ikke bionedbrybart KOF vil ikke bli brutt ned og vil dermed heller ikke akkumuleres i slammet, men passere til utløp [3,8].



Figur 3.1 Klassifisering av KOF i avfallsvann.

3.4 Totalt organisk karbon (TOC)

TOC blir også benyttet som et mål på organiske materiale. TOC bestemmes ved å måle hvor mye karbondioksid som blir dannet når det organiske materiale blir oksidert ved høy temperatur (700°C) eller med oksidasjons middel. TOC kan også bestemmes teoretisk for en gitt substans ved at antall gram karbon av den totale molekylvekten beregnes, (eksempel $C_nH_aO_bN_d$) vist ved likning 3-9. For de fleste forbindelser i avløpsvann er karbon innholdet 40-60%.

$$TOC_t = 12n / (12n + a + 16b + 14d) \text{ [gTOC/gC}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_d\text{]} \quad (3-9)$$

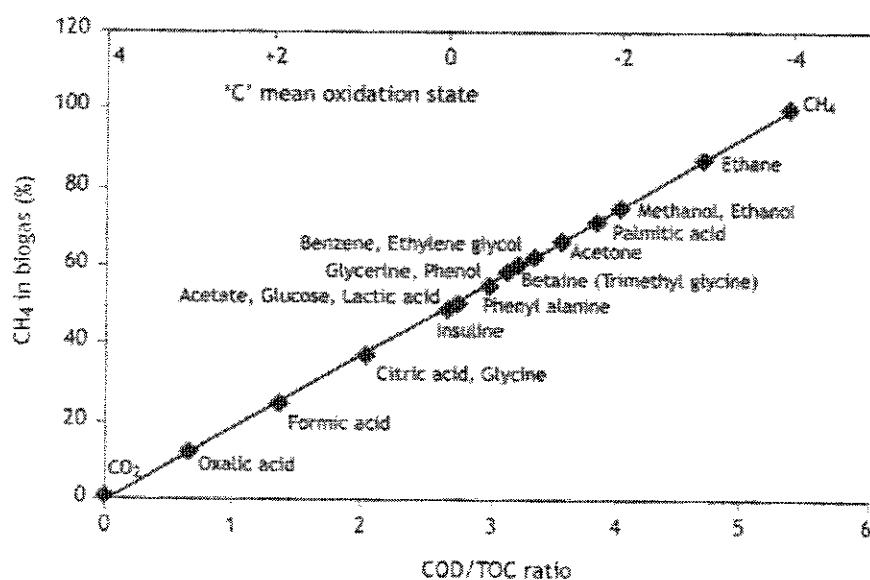
Forholdet mellom KOF og TOC varierer for ulike forbindelser. Grunnen til dette er forskjellig oksidasjons tilstand til det organiske karbonet, som kan variere mellom -4, som er den mest redusert tilstanden (metan), til +4 som er den mest oksiderte tilstanden (karbondioksid). Forbindelser med karbon som har en lav oksidasjons tilstand kan binde mer oksygen og får dermed en høyere KOF per masse organisk stoff. Karbon oksidasjonstilstand kan beregnes med ligning 3-10 [3,8].

$$C\text{-oks.} = (2b - a + 3d) / n \quad (3-10)$$

3.5 Metan andel i biogass

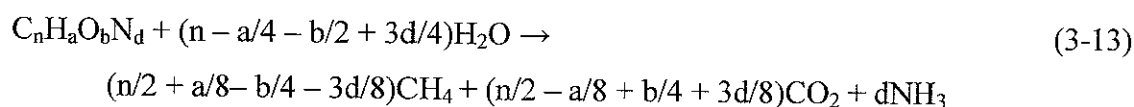
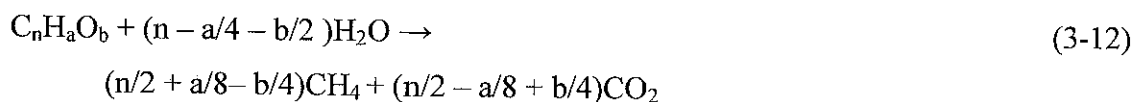
Forholdet mellom KOF og TOC kan benyttes til å finne andel av metan i biogassen når sammensetningen av det organiske materiale er ukjent ved at det er en lineær korrelasjon mellom oksidasjons tilstand og KOF/TOC. Dette er vist med likning 3-11 og figur 3.2.

$$\text{CH}_4 \% = 18,75 * \text{KOF} / \text{TOC} \quad (3-11)$$



Figur 3.2 Forventet metan andel i biogass ut i fra KOF/TOC [3].

For en gitt forbindelse med kjent empirisk formel kan teoretisk andel av metan beregnes støkiometrisk ved å anta at substratet er fullstendig nedbrytbart og at det blir omdannet til metan og karbondioksid, likning 3-12 og 3-13, og ser bort fra at noe av substratet blir benyttet til cellevekst. Tabell 3.1 viser støkiometriske verdier for noen utvalgte stoffer [3].

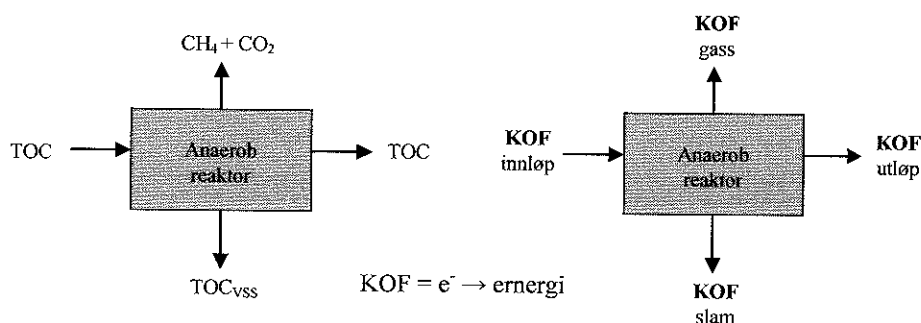


Tabell 3.1 Støkiometriske verdier for ulike organiske ulike stoffer [3].

Materiale	Formel	gKOF/g	gTOC/g	KOF/TOC	C-ox.tilst.	CH4 %
Metan	CH ₄	4	0,75	5,33	-4	100
Metanol	CH ₃ OH	1,5	0,38	4	-2	75
Etylen	C ₂ H ₄	3,43	0,86	4	-2	75
Etylen Glykol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	1,29	0,39	3,33	-1	62,5
Propionsyre	CH ₃ CH ₂ COOH	1,51	0,49	3,08	-1	57,8
Glukose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,07	0,4	2,67	0	50
Eddiksyre	CH ₃ COOH	1,07	0,4	2,67	0	50
Maursyre	HCOOH	0,36	0,26	1,33	2	25

3.6 Karbon/energi balanse

Det kan settes opp en energibalanse ved at energi inn vil være lik energi ut av systemet. Ut i fra dette vil all KOF tilsatt anaerobe systemer tilsutt ende opp som metangass minus det som blir inkorporert i ny biomasse (cellevekst) og KOF i utløp, figur 3.3.



$$\text{KOF innløp} = \text{KOF utløp} + \text{KOF gass} + \text{KOF slam}$$

Figur 3.3 KOF balansen til en anaerob reaktor.

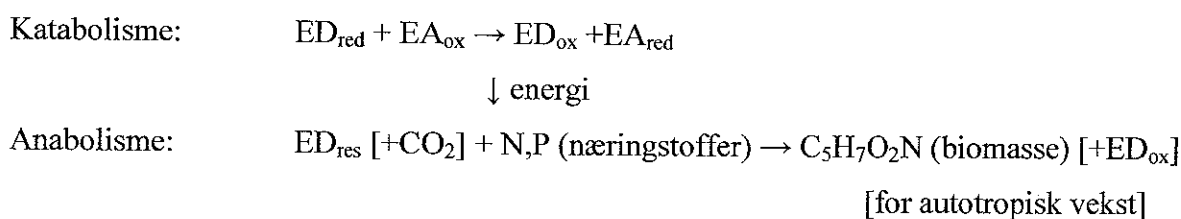
Denne balansen kan blant annet bli benyttet til å beregne metan produksjon og den totale biogass produksjonen. Dette gjøres ved at volumet til metan per mol kan bestemmes med den ideelle gassloven for aktuell temperatur, og siden metan har en KOF på 64 (gO₂/molCH₄), (likning 3-8) kan volumet til metan produsert per KOF bli funnet. Under standardiserte forhold (0° og 1atm) har metan et volum på 24,4141 l per mol, og da kan 1g KOF bli omdannet til 0,35 l metan (22,4141 l/ 64gKOF). Ved 35 °C har metan et volum på 25,29 l/mol som vil gi 0,40 l CH₄/gKOF. Den totale biogass produksjonen kan videre bestemmes ut i fra andel av metan i biogassen. For å kunne finne hvor mye av KOF i innløp som blir omdannet

til biogass må KOF i utløp være kjent, og hvor mye av KOF som utgjør slamproduksjon [3,7,9]. Dette vil bli beskrevet under neste delkapitel om bakterievekst.

3.7 Bakterie vekst

For å kunne vokse er bakterier avhengige av en karbonkilde, en energikilde og en rekke næringsstoffer som for eksempel nitrogen og fosfor. Karbonkilder bakterier kan benytte er enten organisk karbon (heterotrofe) eller uorganisk karbon (autotrofe). Energi kan bakterier få fra lys, organisk materiale eller uorganisk materiale. Bakterier som benytter organisk- eller uorganisk materiale som energikilde kalles chemotrofe og de baseres på oksidasjons-reduksjons reaksjoner der elektroner fra en donor (ED) til en akseptor (EA) resulterer i at energi blir frigitt. Denne energien bruker bakteriene til syntese av cellulære komponenter fra karbonkilden og næringsstoffene, og til vedlikehold. Vedlikehold er bakterienes energiforbruk som ikke benyttes til syntese men til å opprettholde basiske celledfunksjoner som for eksempel osmotisk regulering, bevegelse og aktive transportmekanismer.

Under oksidasjon-reduksjonreaksjonene blir elektrondonoren (substratet) oksidert, mens elektronakseptoren blir redusert. Reaksjoner som frigjør energi kalles katabolisme, mens syntese av cellulære komponenter betegnes anabolisme. Oksidasjon-reduksjonreaksjonene frigjør energi (katabolisme) som bl.a. brukes til syntese av nye celler (anabolisme), vist i figur 3.4.



Figur 3.4 Metabolisme [8].

Mengden av energi som kan bli frigitt for en gitt reaksjon under standardiserte forhold (1 mol, 1 atm, 25°C) kan beskrives ved forandringen i Gibbs energi, ΔG° . For biologiske prosesser blir ofte Gibbs energi gitt ved pH 7 og betegnes da $\Delta G^{\circ'}$. Hvis en reaksjon resulterer i en negativ $\Delta G^{\circ'}$ kan energi bli frigitt og reaksjonen kan skje spontant, og er da en eksergonisk reaksjon. Hvis en reaksjon resulterer i en positiv $\Delta G^{\circ'}$ må energi tilføres reaksjonen for at den skal kunne skje, og den er da endergonisk. Den tilgjengelige energien for transformasjon av

glukose ved aerob oksidasjon (oksygen som EA), og anaerob (med karbondioksid som EA) er illustrert i tabell 3.2 nedenfor [3,5,7,8].

Tabell 3.2 Tilgjengelig energi ved oksidasjon av glukose [3].

<i>Aerobisk oksidasjon av glukose:</i>		
<i>ED: glukose til karbondioksid</i>	<i>EA: Oksygen til vann</i>	ΔG° (kJ/eq)
<i>Donor:</i>	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$	-41,96
<i>Akkseptor:</i>	$\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$	-78,14
<i>Net:</i>	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{4}H_2O$	-120,10
<hr/>		
<i>Per mol glukose:</i>	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	-2882
<i>Anaerobisk oksidasjon av glukose (metanognese):</i>		
<i>ED: glukose til karbondioksid</i>	<i>EA: karbondioksid til vann</i>	ΔG° (kJ/eq)
<i>Donor:</i>	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$	-41,96
<i>Akkseptor:</i>	$\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O$	24,11
<i>Net:</i>	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{8}CO_2$	-17,85
<hr/>		
<i>Per mol glukose:</i>	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$	-428

Disse to oksidasjonsreaksjonene av glukose viser at aerob metabolisme frigjør nesten syv ganger mer energi enn anaerob metabolisme. Dette gjør at mer energi kan benyttes til vekst ved den første reaksjonen enn den andre. Hvor mye energi som kan bli frigitt til vekst avhenger av reduksjon potensialet til ED og EA paret som blir benyttet, ved at en varierende del av elektronene fra ED vil være tilgjengelig for biomasse syntese. I tabell 3,2 blir glukose fullstendig nedbrutt aerobt til karbondioksid, mens under anaerobe forhold blir mye av energien benyttet til å redusere karbondioksid til metan. Energi forskjellen mellom aerob og

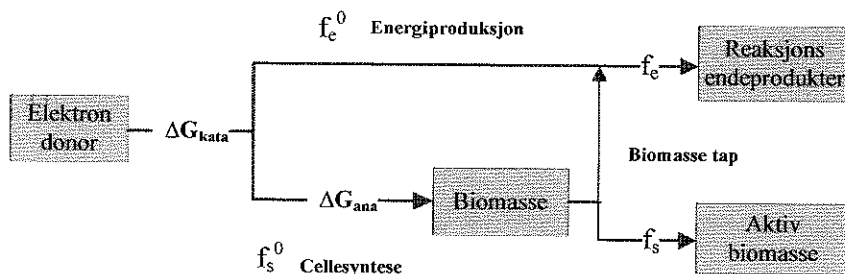
anaerob nedbrytning blir dermed konserverert som metan, og ved oksidasjon av metan, likning 3-14, ser man at omkring 80-90 % av energien i glukose ender opp som metan.



For at elektron balansen skal være oppfylt må andelen av substratet (ED) som blir benyttet til vekst (f_s^0 -maksimum syntesebraksjon) og andelen som benyttes til energiproduksjon (f_e^0 -maksimum energibraksjon) ut i fra eq være lik 1, likning 3-15.

$$f_s^0 + f_e^0 = 1 \quad (3-15)$$

På grunn av behov for energi knyttet til vedlikehold, og tap av biomasse på grunn av predasjon, lysering og celledød kan det skilles mellom sann (f_s^0) og observert (f_s) andel av substratet som benyttes til vekst. Makroskopisk er det vanskelig å skille mellom de ulike faktorene som bidrar til dette, og det er derfor vanlig å betegne dem samlet som biomassetap (k_d). Døde bakterier vil bli benyttet som substrat (ED), og det vil da forbrukes mer av elektron akseptoren (EA). Nedbrytningen av død biomasse kalles endogen respirasjon. Siden f_s^0 alltid er mindre enn 1 vil det bli produsert mindre biomasse enn mengde som blir forbrukt under endogen respirasjon. I tillegg vil en del av den døde biomassen ikke være bionedbrytbar (endogen rest). Derfor vil f_s for hele prosessen alltid være mindre enn f_s^0 på original substratet alene, dette er vist ved figur 3.5. Delingen av eq mellom aktiv biomasse (f_s -observert syntesebraksjon) og reaksjons endeproduktene (f_e -observert energibraksjon) må også være lik 1 [3,5,8].



Figur 3.5 Bruk av elektron donør til energi produksjon og cellesyntese [3].

Energiandelen i substratet som blir benyttet til cellesyntese kan bli uttrykt med masseenheter i stedet for eqq. Ved å bruke sammenhengen mellom mellom e^- og KOF, og blir da kalt

vekstutbyttefraksjon (Y). Andelen som brukes til energiproduksjon, hvor elektronene transporteres til EA blir da $1-Y$.

Gibbs energi til en komponent kan benyttes til å beregne vekstutbyttefraksjonen. Dette gjøres ved å først bestemme frigitt energi under katabolisme (ΔG_{kata}) linkning 3-16 og energi behovet for anabolismen (ΔG_{ana}) linkning 3-17 [5,7,8].

$$\Delta G_{kata} = K \cdot \Delta G_r \quad (3-16)$$

Der: ΔG_{kata} : Gibbs energi tilgjengelig for katabolismen fra 1eeq av ED (kJ/eeq)

K: Kun en del av den tilgjengelig energi fra en oksidasjon reduksjon reaksjon blir tatt opp til anabolisme. Denne delen kalles energi transport effektivitet og er proporsjonal med f_s^0 . Siden anaerobe bakterier har en relativ lav f_s^0 er også K lav og ligger trolig mellom 0,08 og 0,24.

ΔG_r : Gibbs energi frigitt fra 1eeq av ED (kJ/eeq)

$$\Delta G_{ana} = \frac{\Delta G_p}{K^m} + \Delta G_c + \frac{\Delta G_N}{K} \quad (3-17)$$

Der: ΔG_{ana} : Gibbs energi tilgjengelig for anabolisme fra 1eeq av ED (kJ/eeq)

ΔG_p : Gibbs energi forbruk for å omdanne 1eeq av ED til pyruvat (kJ/eeq)

ΔG_c : Gibbs energi forbruk for å omdanne 1eeq av pyruvat til celler: 31,41kJ/eeq.

ΔG_N : gibbs energi forbruk for å omdanne nitrogen kilden til ammonium.

($\text{NO}_3^- = 17,46\text{kJ/eeq}$, $\text{NO}_2^- = 13,61\text{kJ/eeq}$, $\text{N} = 15,85\text{kJ/eeq}$, $\text{NH}_4^+ = 0,00\text{kJ/eeq}$)

M: +1 hvis ΔG_p er positiv (endergonisk) og -1 hvis ΔG_p er negativ (ekssergonisk).

Når ΔG_{kata} og ΔG_{ana} er funnet kan disse verdiene benyttes videre ved at energi til anabolismen vil være lik energien frigitt fra katabolismen multiplisert med forholdet mellom substrat andelene benyttet til energiproduksjon og til syntese, vist ved figur 3.5 og likning 3-18. Anabolismen betegnes med minus tegn på grunn av energi forbrukes i motsetning til katabolismen som produserer energi [5].

$$-\Delta G_{ana} = \frac{f_e^0}{f_s^0} \cdot \Delta G_{kata} \quad (3-18)$$

Kan løse likning 3-18 med hensyn på de ukjente (f_e^0/f_s^0), likning 3-19.

$$\frac{f_e^0}{f_s^0} = -\frac{\Delta G_{ana}}{\Delta G_{kata}} \quad (3-19)$$

Ut i fra ED masseballansen (3-15) kan f_s^0 og f_e^0 bli funnet ved likning 3-20 og 3-21.

$$f_s^0 = \frac{1}{1 + \frac{f_e^0}{f_s^0}} \quad (3-20) \quad f_e^0 = 1 - f_s^0 \quad (3-21)$$

Fraksjonen f_s^0 kan gjøres om fra eeq (e^- av dannet celler/ e^- fra ED) til masse enheter (gVSS/gKOF) for å bestemme Y_{maks} ved likning 3-22.

$$Y_{max} = \frac{f_s^0 \cdot M_c}{8n_c} \quad (3-22)$$

Der: M_c : molekylvekt celler (g/mol)

8: antall KOF/eeq

n_c : antall eeq/mol celler

Ved å bruke $C_5H_7O_2N$ som den empiriske formelen for celler og ammonium som nitrogen kilde kan likning 3-22 forenkles til ligning 3-23.

$$Y_{max} = f_s^0 \cdot 0,706 = \frac{f_s^0}{1,42 \text{ gKOF / gceller}} \quad (\text{gVSS/gKOF}) \quad (3-23)$$

Denne sammenhengen kan benyttes til å finne f_s ut i fra Y_{obs} med likning 3-24.

$$f_s = \frac{y_{obs}}{0,706} = 1,416 y_{obs} \quad (3-24)$$

Faksjonene f_s^0 og f_e^0 kan benyttes til å sette opp en balansert støkiometrisk likning ved at summen av halvreaksjonene til de involverte forbindelsene vil gi den totale støkiometriske likningen, likning 3-26. Videre kan f_s og f_e benyttes hvis det skal tas hensyn til biomassetap [8].

$$R = R_d - f_e^0 \cdot R_a - f_s^0 \cdot R_c \quad (3-26)$$

Der: R: Total reaksjon.

R_d : Halv reaksjon for elektron donor.

R_a : Halv reaksjon for elektron akseptor.

R_c : Halv reaksjon for cellesyntese.

Tabell 3.3 og 3.4 viser beregning av vekstutbytte og den totale støkiometriske likningen for aerob og anaerob oksidasjon av glukose [3,8].

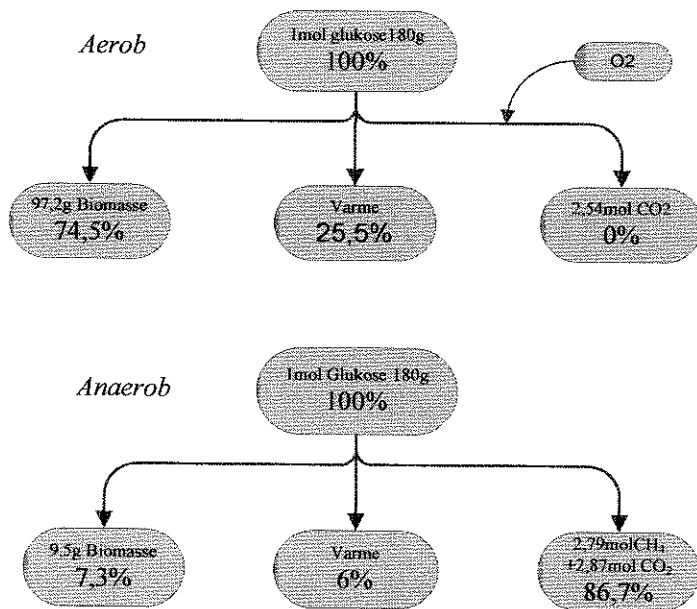
Tabell 3.3 Støkiometriske beregninger for aerobisk oksidasjon av glukose.

<i>Aerob oksidasjon av glukose</i>		N-kilde: ammonium	ΔG° (kJ/eq)
Elektron donor: glukose til karbondioksid		K: 0,60	
Elektron akseptor: oksygen til vann			
<i>Frigitt energi under katabolisme (ΔG_{kata})</i>			
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$		-41,96
Oksygen	$\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$		-78,14
$\Delta G_{kata} = K \cdot \Delta G_r = 0,6 \cdot (-120,10) = -72,06$			
<i>Energi behov for anabolismen (ΔG_{ana})</i>			
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$		41,96
Pyruvate	$\frac{1}{5}CO_2 + \frac{1}{10}HCO_3 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{10}CH_3COCOO^- + \frac{2}{5}H_2O$		+35,78
$\Delta G_p = -6,18$ (m=-1)			
$\Delta G_c = +31,41$			
$\Delta G_N = 0,00$			
$\Delta G_{ana} = \frac{\Delta G_p}{K^m} + \Delta G_c + \frac{\Delta G_N}{K} = \frac{-6,18}{0,6^{-1}} + 31,41 + 0,00 = 27,70$			
$\frac{f_e^0}{f_s^0} = -\frac{\Delta G_{ana}}{\Delta G_{kata}} = -\left(\frac{27,70}{-72,06}\right) = 0,38 \Rightarrow f_s^0 = \frac{1}{1+0,38} = 0,72 \Rightarrow f_e^0 = 0,28$			
$Y_{max} = \frac{f_s^0}{1,42gCOD / gVSS} = \frac{0,72}{1,42} = 0,51gVSS / gCOD = 0,72gCOD / gCOD$			
<i>Støkiometri</i>			
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$		
EA	$0,28\left(\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O\right)$		
Cellesyntese	$0,72\left(\frac{1}{5}CO_2 + \frac{1}{20}HCO_3^- + \frac{1}{20}NH_4^+ + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{20}C_5H_7O_2N + \frac{9}{20}H_2O\right)$		
Sum 1 mol glukose			
$C_6H_{12}O_6 + 1,68O_2 + 0,86HCO_3^- + 0,86NH_4^+ \rightarrow 0,86C_5H_7O_2N + 2,54CO_2 + 5,14H_2O$			
<i>Vekstutbytte</i>		<i>Alkalinitets behov</i>	
$Y_{max} = 0,54$ gVSS/g glukose		0,27 HCO_3^- /gKOF	
$Y_{max} = 0,51$ gVSS/g KOF		<i>Oksygen behov</i>	
$Y_{max} = 0,72$ gKOF/g KOF		0,30 gO/g glukose	
		53,76 gO/ mol glukose	
		0,28 gO/gKOF	

Tabell 3.4. Støkiometriske beregninger for anaerobisk oksidasjon av glukose.

<i>Anaerob oksidasjon av glukose</i>		
Elektron donor: glukose til karbondioksid	N-kilde: ammonium	ΔG° (kJ/eeq)
Elektron akseptor: karbondioksid til vann	K: 0,13	
<i>Frigitt energi under katabolisme (ΔG_{kata})</i>		
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$	-41,96
Karbondioksid	$\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O$	+24,11
$\Delta G_{kata} = K \cdot \Delta G_r = 0,13 \cdot (-17,85) = -2,32$		
<i>Energi behov for anabolismen (ΔG_{ana})</i>		
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$	-41,96
Pyruvate	$\frac{1}{5}CO_2 + \frac{1}{10}HCO_3 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{10}CH_3COCOO^- + \frac{2}{5}H_2O$	+35,78
$\Delta G_p = -6,18$ (m=-1)		
$\Delta G_c = +31,41$		
$\Delta G_N = 0,00$		
$\Delta G_{ana} = \frac{\Delta G_p}{K^m} + \Delta G_c + \frac{\Delta G_N}{K} = \frac{-6,18}{0,13^{-1}} + 31,41 + 0,00 = 30,61$		
$\frac{f_e^0}{f_s^0} = -\frac{\Delta G_{ana}}{\Delta G_{kata}} = -\left(\frac{30,61}{-2,32}\right) = 13,19 \Rightarrow f_s^0 = \frac{1}{1+13,19} = 0,07 \Rightarrow f_e^0 = 0,93$		
$Y_{max} = \frac{f_s^0}{1,42 \text{ gCOD} / \text{gVSS}} = \frac{0,07}{1,42} = 0,05 \text{ gVSS} / \text{gCOD} = 0,07 \text{ gCOD} / \text{gCOD}$		
<i>Støkiometrisk likning</i>		
Glukose	$\frac{1}{24}C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$	
EA	$0,93\left(\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O\right)$	
Cellesyntese	$0,07\left(\frac{1}{5}CO_2 + \frac{1}{20}HCO_3^- + \frac{1}{20}NH_4^+ + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{20}C_5H_7O_2N + \frac{9}{20}H_2O\right)$	
Sum 1 mol glukose		
$C_6H_{12}O_6 + 0,084HCO_3^- + 0,084NH_4^+ \rightarrow 0,084C_5H_7O_2N + 2,79CH_4 + 2,87CO_2 + 0,336H_2O$		
<i>Vekstutbytte</i>	<i>Metan produksjon</i>	<i>Alkalinitets behov</i>
$Y_{max} = 0,053 \text{ gVSS/g glukose}$	15,50 mmolCH ₄ /g glukose	0,027g HCO ₃ ⁻ /gKOF
$Y_{max} = 0,049 \text{ gVSS/gKOF}$	14,53 mmolCH ₄ /g KOF	
$Y_{max} = 0,070 \text{ gKOF/gKOF}$	0,93 gKOF/gKOF	
	0,35 lCH ₄ /gKOF 0°C	<i>Andel metan i biogass</i>
	0,37 lCH ₄ /gKOF 35°C	49 %

Under anaerob behandling blir kun rundt 5 % av substrat karbonet omdannet til biomasse, mens rundt 95 % av substrat karbonet benyttes til biogassproduksjon. Mye mindre varme blir frigitt under anaerob metabolisme i forhold til aerob, og biogassen inneholder nesten 90 % av energien til det nedbrutte substratet. Figur 3.6 viser hvordan energien til 1 mol glukose fordeler seg under aerob og anaerob nedbrytning [9].



Figur 3.6 Energi fordeling ved nedbrytning av 1 mol glukose [9].

3.8 Bakterie vekst hastighet

Bakterie vekst kan deles inn i følgende fire faser [7]:

1. Lag-fase

Substratet tilsettes i starten av en batch kultur og bakteriene har en tilvenningsfase hvor de akklimatiseres til omgivelsene.

2. Logaritmisk vekst fase

I denne fasen er det overskudd av begrensende substrat og en observerer en eksponentiell økning av biomassen og veksthastigheten er begrenset av bakterienes evne til å omsette substratet (maks veksthastighet).

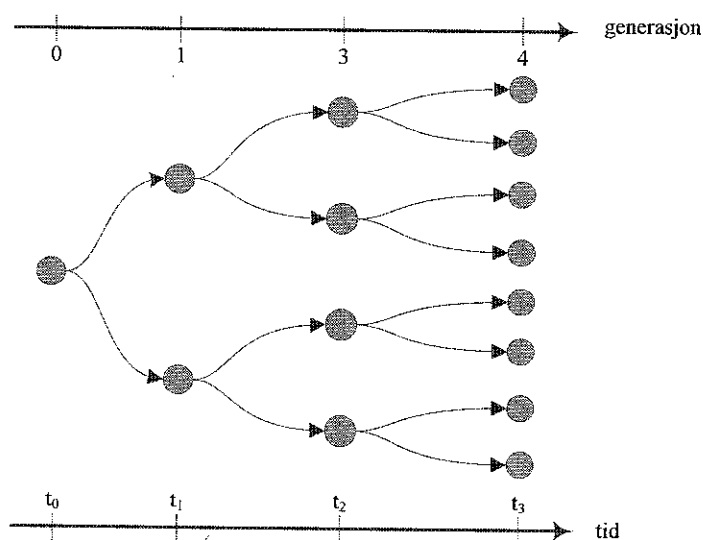
3. Stasjonær fase

I denne fasen er biomassen mer eller mindre konstant. Veksthastigheten er redusert og er lik dødsraten, og substratet er i ferd med å bli brukt opp. Energi tilgangen er lik energi behovet for vedlikehold, og ingen netto biomasseendring vil skje.

4. Endogen fase

Substratet er brukt opp og eneste substratkilde er døde bakterier. Biomassen avtar derfor på grunn av celledød.

Bakterier vokser ved binær deling og biomassen vil øke eksponentielt under den logaritmisk vekst fasen ved at for hver bakterie generasjon dobler bakterie antallet seg vist ved figur 3.7 [8].



Figur 3.7 Binær deling.

Veksthastigheten til bakterier vil derfor være invers med bakterienes doblingstid (generasjonstid), og kan uttrykkes som en første ordens reaksjon ut i fra biomasse konsentrasjonen, likning 3-26 og 3-27 [8].

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{\ln 2}{t_g} \cdot X_B \quad (3-26)$$

$$\frac{dX_B}{dt} = \mu \cdot X_B \quad (3-27)$$

Der: dX_B/dt : biomasse vekst hastighet

t_g : doblingstid

$\ln 2/t_g$: μ : spesifikk biomasse vekst hastighet (gVSS/gVSS*d)

X_B : biomasse (gVSS/l)

Den spesifikke veksthastigheten (μ) er avhengig av konsentrasjonen av det begrensende næringsstoffet, som kan være karbonkilden, ED, EA, nitrogen, fosfor eller en annen faktor som er nødvendig for vekst, og vanligvis er det ED som virker begrensende på bakterie veksten. Denne sammenhengen kan uttrykkes med ulike matematiske formler og den mest brukte og aksepterte er Monods linking, likning 3-28, som beskriver at spesifikk biomasse vekst hastighet blir begrenset på en lignendes måte som enzymer (Michaels/Menten kinetikk) [5].

$$\mu = \frac{\mu_{maks} \cdot C_s}{K_s + C_s} \quad (3-28)$$

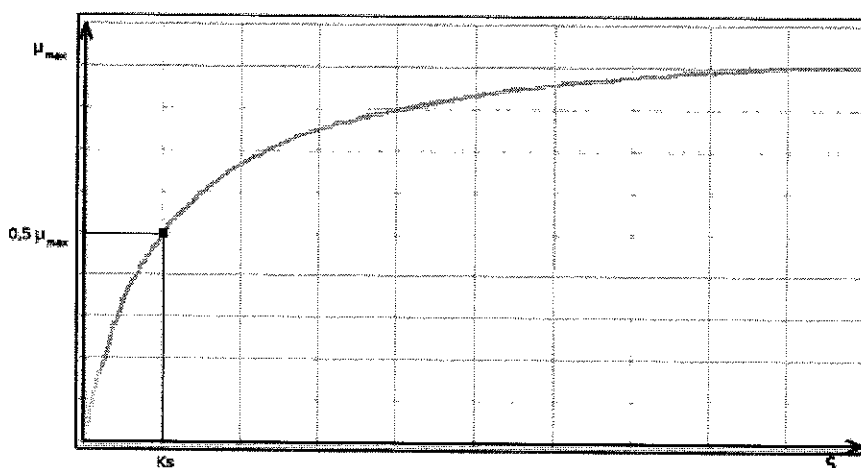
Der: K_s : Halvmetning konstant og er definert som substrat konsentrasjon der μ er lik $0,5$

μ_{maks} .

C_s : vekst begrensende substrat konsentrasjon (g/l).

μ_{maks} : maksimum spesifikk vekst hastighet (gVSS/gVSS·d)

Ut i fra Monods likning kan det ses at når C_s er mye større enn K_s vil μ være tilnærmet lik μ_{maks} . Biomassen vil da vokse ved maksimal hastighet (μ_{maks}) og veksten er uavhengig av substrat konsentrasjonen. Dette kan ses ut i fra figur 3.8 som viser sammenhengen mellom veksthastighet og konsentrasjon av substrat.



Figur 3.8 Monod kinetikk.

3.9 Substratforbruk hastighet og metan produksjon.

Substratforbruk og biomasse vekst er relatert til hverandre med vekstutbytte faktoren (Y), og substratforbrukshastigheten kan skrives som likning 3-29 og 3-30 der Y er proporsjonalitets koeffisient ut i fra likning 3-27.

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dC}{dt} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{\mu \cdot X_B}{Y} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = k_m \cdot X_B \quad (3-29)$$

Der: dC/dt : substrat forbruks hastighet (gKOF/l·d)

μ/Y : k_m : spesifikk substratforbruk hastighet (gKOF/gVSS·d)

Den spesifikke substratforbruk hastigheten (k) tilsvarer substratfjernings som måles i en reaktor og påvirkes av substrat konsentrasjonen på samme måte som μ . Maksimal spesifikk substratforbruks hastighet (k_{maks}) tilsvarer dermed når bakteriene vokser ved μ_{maks} .

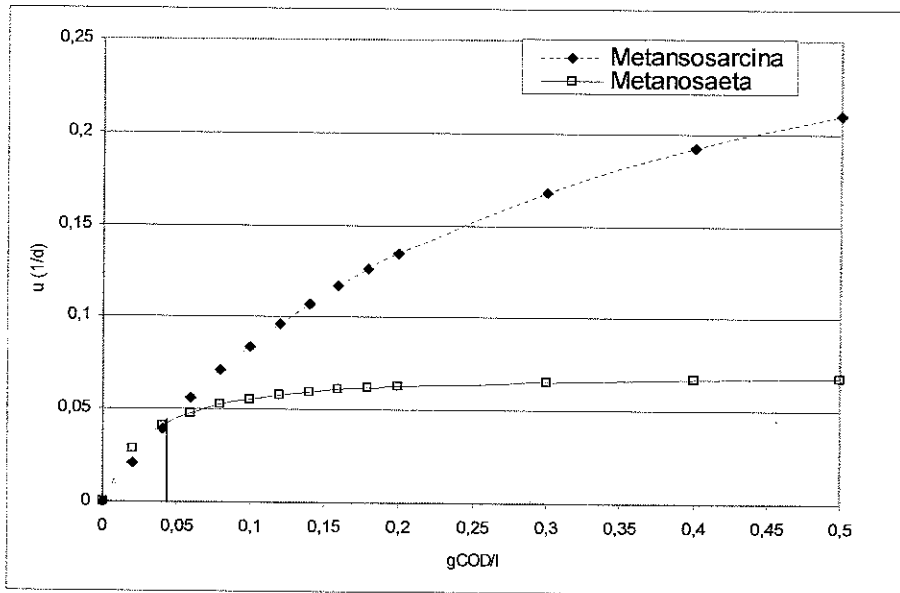
Metanproduksjon kan beregnes ved at andelen av substratet som ikke blir benyttet til vekst vil bli omdannet til metan (1-Y), vist i likning 3-30 [7,8].

$$\frac{dM}{dt} = (1-Y) \frac{dC}{dt} = (1-Y) \frac{\mu \cdot X_B}{Y} = (1-Y) k_m \cdot X_B \quad (3-30)$$

3.10 Vekst hastighet til den anaerobe prosessen

Den anaerobe prosessen omfatter ulike bakteriegrupper ved at nedbrytningen skjer gjennom flere steg. Acidogenesen er det raskeste steget i prosessen. De fermenterende bakteriene vokser relativt raskt på monosakkarider og aminosyrer, og disse reaksjonene begrenser vanligvis ikke prosessen. Acetogene bakterier vokser saktere enn de fermenterende bakteriene og de blir også inhibert av hydrogen. Vekst hastigheten til bakterier som oksiderer lange fettsyrer avhenger av metningsgraden til fettsyrene, der mettede fettsyrer gir en lavere μ_{maks} enn umettede. Anaerob oksidering av korte fettsyrer skjer med liknende hastighet som med lange fettsyrer med unntak av propionsyre, som blir brutt ned av mer spesialiserte bakterier. Vekst på propionsyre går derfor saktere enn med andre fettsyrer, tabell 3.5. HMB som produserer metan fra hydrogen og dermed sørger for lav hydrogen konsentrasjon vokser raskt, og har en mye høyere μ_{maks} enn de AMB, tabell 3.5. De to typene av AMB har ulik vekst

kinetikk. Methanosaeta har lavere μ_{maks} men høy substrat affinitet (lav K_s) sammenlignet med Methanosarcina. Disse forskjellene gjør at Methanosaeta bakterier utkonkurrerer ofte Methanosarcina når eddiksyre konsentrasjonen er lav mens Methanosarcina ofte dominerer ved høyere eddiksyre konsentrasjon. [3,5] Dette er vist i figur 3.9.



Figur 3.9 Monod vekst kurver for Methanosarcina og Methanosaeta. Benyttede μ_{maks} og K_s verdier er gitt i tabell 3.5.

Kan se ut i fra figuren at ved eddiksyre konsentrasjon under 40mg/l (43,5gKOF/l) vil Methanosaeta ha størst veksthastighet, men vokser mye saktere enn Methanosarcina ved høyere eddiksyre konsentrasjoner. Tabell 3.3 viser μ_{maks} og K_s verdier for hovedgruppene av bakterier ved 35 °C [7]. Det er store variasjoner mellom oppgitte kinetiske verdier i litteraturen, og tabell 3.3 viser først og fremst den relative kapasiteten til hovedgruppene av bakterier som er involvert i den anaerobe nedbrytningsprosessen.

Tabell 3.5 Kinetiske verdier for hovedgruppene av bakterier [5].

		μ_{maks} (1/d)	K_s (gKOF/l)	
Acidogene bakterier		6	0,023	
Acetogene bakterier	Oksidering av fettsyrer	0,24	0,5	
	Oksidering av propionsyre	0,072	0,8	
Metanogene bakterier	HMB	1,44	0,000006	
	AMB	Methansosarcina	0,336	0,3
		Methanosaeta	0,072	0,03

Variasjonene mellom oppgitte kinetiske parameter kan skyldes at det tette samspill mellom ulike bakteriegrupper gjør det vanskelig å bestemme kinetiske parameter for hver enkel bakteriegruppe. Forskjeller mellom ulike prosesskonfigurasjoner og selve driften av systemet, som for eksempel organisk belastning, vil også påvirke de kinetiske parameterne ved at det selekterer for hvilke arter innenfor de ulike bakterie gruppene som vil være tilstede [8].

Tabell 3.6 viser typiske parameter verdier som er foreslått i Aaerobic Dgestion Model no 1 (ADM1) for høy rate anaerobe prosesser ved mesofilt temperatur området (35 °C), utenom μ_{maks} som er blitt beregnet ut i fra likning 3-31. Fra tabellene 3.5 og 3.6 kan man se at det er store forskjeller mellom verdiene for propionsyre. Dette kan skyldes at oksidasjon av propionsyre er en av de vanskeligste reaksjonene i den anaerobe nedbrytning prosessen, og når den anaerobe prosessen er under ikke optimale forhold er propionsyre det første stoffet som akkumuleres [8]. Dette kan blant annet ses for hydrogen inhibering vist ved figur 2.3.

Tabell 3.6 Foreslåtte verdier for bruk i ADM1 for høy rate prosesser ved 35 °C [1].

<i>Substrat</i>	μ_{maks} (1/d)	Y (KOF_{vss}/KOF)	K_S (gKOF/L)	K_m (KOF/KOF_{vss} .d)
Monosakkarider	3	0,10	0,5	30
Aminosyrer	4	0,08	0,3	50
Langefettsyrer	0,36	0,06	0,4	6
Korte fettsyrer	1,2	0,06	0,3	20
Propionsyre	0,52	0,04	0,3	13
Eddiksyre	0,4	0,05	0,15	8
Hydrogen	2,1	0,06	0,000025	35

4. Matematisk modellering av anaerobe prosesser

Det er blitt utviklet en rekke ulike matematiske modeller for å kunne beskrive anaerob nedbrytning, og kan skille mellom steady state og dynamiske modeller. De første var steady state modeller som er relativt enkle ved at en har en konstant væskestrøm og belastning, og med konstante reaksjonsrater vil konsentrasjonen av produkter være konstant, det vil si ingen endring over tid. Steady state modellene er nyttige til å bestemme designparametere som reaktorvolum og verdier for ulike konsentrasjoner i reaktoren og i utløpsstrømmen. De kan også benyttes for å kontrollere resultater fra simulering med dynamiske modeller. Dynamiske modeller er mye mer komplekse og kan operere med varierende væskestrøm og belastning, og de kan vise påvirkning av miljøforandringer som temperatur og pH. De dynamiske modellene er derfor nyttige for å beregne tidsavhengige system responser. Deres kompleksitet krever imidlertid mange kinetiske og støkiometriske konstanter og alle system design parametrene må være spesifisert. I 2002 ble den dynamiske modellen Anaerobic Digestion Modell No1 (ADM1) utviklet av IWA Task Grup for Mathematical Modelling og Anaerobic Digestion Processes. Denne modellen har en struktur som ligner IWA aktivslam modeller, og er den mest brukte og aksepterte anaerobe dynamiske modellen. [1,10,11]

4.1 Steady state modell

I en bioreaktor vil en andel av det biologiske nedbrytbare organiske materiale bli omdannet til bakterier (X_B) i vekst. Når disse bakteriene dør (k_d) vil det bli etterlatt en ikke biologisk nedbrytbar partikulær organisk del som blir kalt endogen rest (X_E), og består hovedsakelig av materiale fra bakteriecelleveggen. I tillegg er det organisk partikulært ikke bionedbrytbart organisk materiale i avfallsvannet (X_I) som blir en del av den organiske fraksjonen av slammet (MLVSS) i bioreaktoren, likning 4-1. Aktiv slam fraksjon tilsvarer biomassen (X_B), og inaktiv fraksjon utgjøres av endogen rest (X_E) og inert fra innløp (X_I). Summen av alle fraksjonene utgjør den organiske delen av slammet MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) [3,8].

$$MLVSS = X_B + X_E + X_I \quad (4-1)$$

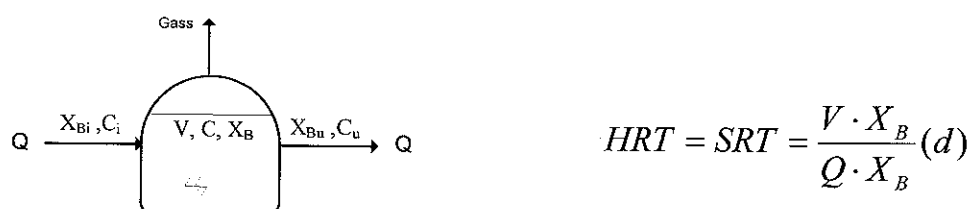
Den totale slamkonsentrasjonen i bioreaktoren betegnes MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) og inkluderer også uorganisk partikulært materiale (X_{II}).

$$MLSS = MLVSS + X_{II} = X_B + X_E + X_I + X_{II} \quad (4-2)$$

Slammets oppholdstid i en bioreaktor (SRT) er definert som forholdet mellom slammasse i systemet og slamuttak fra systemet, likning 4-3.

$$SRT = \frac{\text{Slammasse}}{\text{Slamuttak}} \quad (4-3)$$

For reaktorer som gjennomstrømnings systemer uten resirkulering (CSTR) vil SRT være lik hydraulisk oppholdstid (HRT). Det vil si at væske, løst materiale og partikulært materiale vil ha like lang oppholdstid i bioreaktoren [8]. Dette er vist ved figur 4.1.



Der: V: Bioreaktor volum (l)

Q: Væskestrøm (l/d)

C_i, C_u, C: Substrat konsentrasjon i innløp, utløp og reaktor (gKOF/l)

X_{Bi}, X_{Bu}, X_B : Biomasse konsentrasjon i innløp, utløp og reaktor (gKOF/l)

Figur 4.1 Gjennomstrømningsreaktor uten resirkulering (CSTR).

Ved å sette opp massebalanse for biomassen (X_B), likning 4-4, kan konsentrasjon av løst substrat (biologisk nedbrytbart KOF) i utløpet bestemmes. Ikke bionedbrytbart løst KOF vil ikke bli brutt ned, og derfor vil konsentrasjonen av ikke bionedbrytbart løst KOF være lik ved innløp og utløp [8].

$$V \frac{dX_B}{dt} = Q(X_{Bi} - X_{Bu}) + \mu \cdot X_B \cdot V - k_d \cdot X_B \cdot V \quad (4-4)$$

Siden bioreaktorinnholdet er fullstendig blandet vil biomasse og substrat konsentrasjon i bioreaktoren være lik konsentrasjonen i utløpet. Ved å anta konstant biomasse konsentrasjon (steady state), og at konsentrasjonen av biomasse i innløpet er tilnærmet lik null kan likning 4-4 bli forenklet til likning 4-5 og likning 4-6 [8].

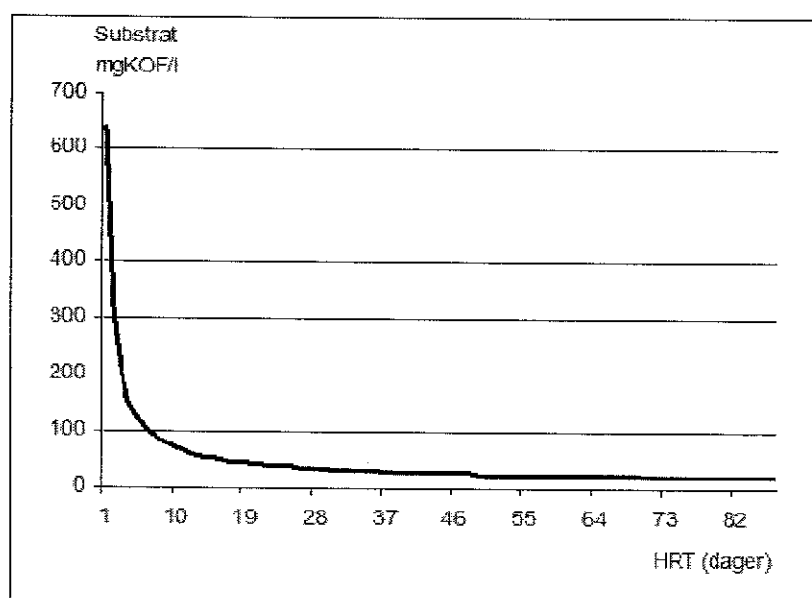
$$0 = -Q \cdot X_B + \mu \cdot X_B \cdot V - k_d \cdot X_B \cdot V \quad (4-5)$$

$$\frac{Q}{V} = \mu - k_d = \frac{1}{HRT} \quad (4-6)$$

Ved å sette inn Monods linkning for spesifikk vekst hastighet (likning 3-28) kan man løse uttrykket med hensyn på substrat konsentrasjon, likning 4-7.

$$\frac{1}{HRT} = \frac{\mu_{maks} \cdot C}{K_S + C} - k_d \Rightarrow C = \frac{K_S \left(\frac{1}{HRT} + k_d \right)}{\mu_{maks} - k_d - \frac{1}{HRT}} = \frac{K_S \left(\frac{1}{HRT} + k_d \right)}{\mu_{maks} - \left(\frac{1}{HRT} + k_d \right)} \quad (4-7)$$

Ligning 4-7 er vist i figur 4.2 som viser at substrat konsentrasjon er omvent proporsjonal med HRT, og dermed at lang HRT vil gi en lav substrat konsentrasjon.



Figur 4.2 Substratkonsentrasjon som en funksjon av HRT når $K_S = 60 \text{ mg/l}$, $k_d = 0,03 \text{ 1/d}$ og $\mu_{maks} = 0,35 \text{ 1/d}$.

Ved å benytte substrat massebalansen, likning 4-8, biomasse konsentrasjon bestemmes.

$$V \frac{dC}{dt} = Q(C_i - C) - \frac{\mu \cdot X_B \cdot V}{Y} \quad (4-8)$$

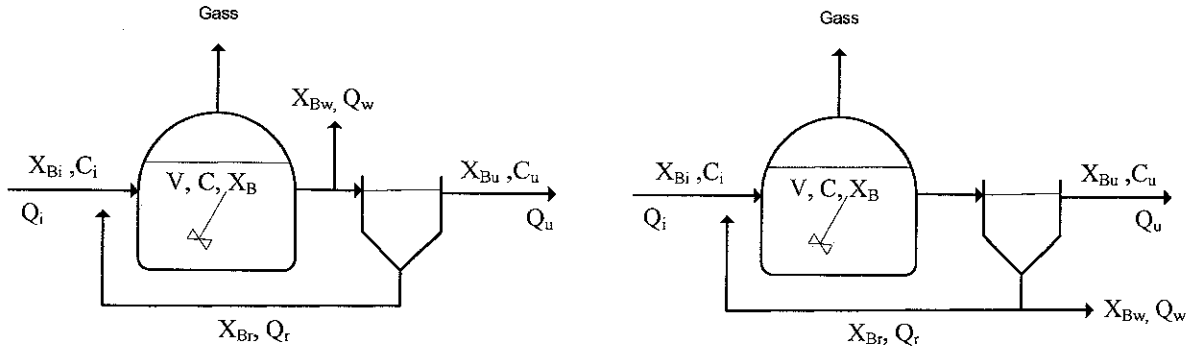
Ved å anta steady state og sette inn spesifikk veksthastighet kan likning 4-8 forenkles til likning 4-9.

$$0 = Q(C_i - C) - \frac{X_B \cdot V}{Y} \left(\frac{1}{HRT} + k_d \right) \quad (4-9)$$

Ved å løse likning 4-9 med hensyn på biomasse konsentrasjon fåes uttrykket i likning 4-10.

$$X_B = \frac{(C_i - C)Y}{1 + (k_d \cdot HRT)} \quad (4-10)$$

Ut i fra likning 4-10 kan det ses at biomasse konsentrasjon er avhengig av substrat konsentrasjon, der høy substrat konsentrasjon vil gi en tilsvarende høy biomasse konsentrasjon avhengig av bakterienes vekstutbyttefaktor. Hvis HRT er kortere enn bakterienes doblingstid vil bakteriene ikke kunne vokse i bioreaktoren. Bioreaktorvolumet er omvent proporsjonal av biomassekonsentrasjon, og derfor kan det benyttes mindre bioreaktorer ved høye biomasse konsentrasjoner. Disse sammenhengene gjør at det er ønskelig å ha en lengre SRT enn HRT. Dette kan oppnås ved retensjon og/eller immobilisering av slammet i reaktoren ved for eksempel å separere slammet fra væsken og returnere det tilbake til bioreaktoren, eller ved biofilmvekst i bioreaktoren. På grunn av at en lang SRT fører til en høyere slam konsentrasjon i bioreaktoren blir omsetningshastigheten per volum høyere enn uten slam retensjon. Sammenhengen mellom SRT og HRT er ikke proporsjonal eller lineær, men avhenger av substratkonsentrasjonen i avfallsvannet og slammassen i bioreaktoren. Figur 4.3 viser at uttak av slam kan enten gjøres direkte fra bioreaktoren eller fra slam resirkulerings strøm. Når slamuttaket er direkte fra bioreaktoren vil slam konsentrasjonen være lik i bioreaktoren og i slamuttaksstrømmen. Med denne metoden vil det derfor være enklere å opprettholde en fastsatt SRT. For eksempel kan en SRT på ti dager bli opprettholdt ved at en tiendedel av bioreaktorvolumet blir tatt ut per dag [8].



$$SRT = \frac{\text{Slammasse}}{\text{Slamuttak}} = \frac{V \cdot X_B}{Q_w \cdot X_{Bw}} = \frac{V}{Q_w}$$

$$SRT = \frac{\text{Slammasse}}{\text{Slamuttak}} = \frac{V \cdot X_B}{Q_w \cdot X_{Bw}}$$

Figur 4.3 Bioreaktorer med slamretensjon.

Biomasse konsentrasjon (X_B) i reaktoren vil være summen av substrat forbruk (vekst), biomassetap og slamuttak. Ved å sette opp massebalansen til biomassen, likning 4-10, kan konsentrasjon av substrat (biologisk nedbrytbart KOF) i utløpet bestemmes. Ikke bionedbrytbart løselig KOF vil ikke bli brutt ned, og derfor vil konsentrasjonen være lik ved innløp og utløp. Partikulært ikke bionedbrytbart KOF (X_i) vil bli fjernet fra væsken ved at det sorberes til biomassen [8].

$$V \frac{dX}{dt} = Q(X_i - X_u) + \mu \cdot X \cdot V - k_d \cdot X \cdot V - Q_w \cdot X_w \quad (4-10)$$

Ved å anta konstant biomasse konsentrasjon (steady state) ($dX/dt=0$), at konsentrasjonen av biomasse i innløpet er tilnærmet lik null ($X_{Bi}=0$), og en fullstendig slam separasjon ($X_{Bu}=0$) kan likning 4-10 bli forenklet til likning 4-11.

$$0 = \mu \cdot X \cdot V - k_d \cdot X \cdot V - Q_w \cdot X_w \quad (4-11)$$

$$\mu - k_d = \frac{Q_w \cdot X_{Bw}}{X_B \cdot V} = \frac{1}{SRT} \quad (4-12)$$

Kan sette inn Monods linking for spesifikk vekst hastighet (likning 3-28) og løse med hensyn på substrat konsentrasjon, (SRT erstatter HRT i likning 4-7), likning 4-13.

$$\frac{1}{SRT} = \frac{\mu_{maks} \cdot C}{K_S + C} - k_d \Rightarrow C = \frac{K_S(k_d + \frac{1}{SRT})}{\mu_{maks} - (k_d + \frac{1}{SRT})} \quad (4-13)$$

SRT er invers av veksthastigheten og for å oppnå en lav KOF utløpskonsentrasjon (C_u) må SRT være lang nok for å forsikre veksten av alle bakteriegruppene som er aktive under den anaerobe nedbrytningsprosessen. SRT bestemmes ved å kontrollere uttaket av slam [8].

Ved å sette opp massebalansen for substrat i bioreaktoren, likning 4-14, ser man at substratforbruk hastighet og biomasse vekst er relatert til hverandre ved vekstutbytte faktoren, og ut fra dette kan biomasse konsentrasjon bestemmes.

$$V \frac{dC}{dt} = Q(C_i - C_u) - \frac{\mu X_B V}{Y} \quad (4-14)$$

Ved å anta steady state og sette inn spesifikk veksthastighet fra likning 4-12 kan likning 4-14 forenkles til likning 4-15.

$$0 = Q(C_i - C_u) - \frac{X_B V}{Y} (k_d + \frac{1}{SRT}) \quad (4-15)$$

Kan løse likning med hensyn på biomasse konsentrasjon, likning 4-16.

$$X_B = \frac{Q(C_i - C_u)Y \cdot SRT}{V(SRT \cdot k_d + 1)} \quad (4-16)$$

Likningen viser at biomasse konsentrasjonen øker ved økt substratforbruk og ved en lang SRT, mens biomassen vil være invers av bioreaktor volumet. En høy biomassetap rate vil redusere biomasse konsentrasjonen og biomassetap vil også ha en større påvirkning på biomasse konsentrasjonen ved lang SRT [3,8].

For å beregne den totale slam konsentrasjonen (MLSS) må også endogen rest (X_E) og akkumulering av ikke nedbrytbart partikulært organisk materiale (X_I) og uorganisk partikulært materiale (X_{II}) bli inkludert sammen med biomassen (likning 4-2). Den endogene resten utgjør omkring 10 til 20 % av de døde bakteriene (f_d), mens den resterende delen vil bli brutt ned av de gjenværende bakteriene. Akkumulering av endogen rest i bioreaktoren avhenger av biomasse konsentrasjon, biomassetap raten, andel av død biomasse som ikke er nedbrytbar (f_d) og konsentrasjon av inert rest i slamuttaket. Ut i fra dette kan massebalansen til den inerte resten bli satt opp, likning 4-17. Ved å anta steady state, at slamuttak gjøres direkte fra bioreaktoren og en 100 % slamseparasjon kan konsentrasjon av endogen rest bestemmes, likning 4-18 [8].

Akkum. = Pr oduksjon – Uttak

$$V \frac{dX_E}{dt} = f_d \cdot k_d \cdot X_B \cdot V - Q_w \cdot X_{Ew} \quad (4-17)$$

$$0 = f_d \cdot k_d \cdot X_B \cdot V - \frac{V}{SRT} \cdot X_E \Rightarrow X_E = f_d \cdot k_d \cdot X_B \cdot SRT \quad (4-18)$$

Partikulært ikke bionedbrytbart organisk materiale vil bli fjernet fra væsken ved at det akkumuleres i slammet, men vil ikke kunne bli benyttet som substrat. Ved å sette opp massebalansen, likning 4-19, og anta steady state, at slam uttak gjøres direkte fra bioreaktoren og en 100 % slamseparasjon kan konsentrasjonen av partikulært ikke bionedbrytbart organisk material bestemmes, likning 4-20.

Akum. = Innløp – Uttak

$$V \frac{dX_I}{dt} = Q(X_{Ii} - X_{Iw}) - Q_w \cdot X_{Iw} \quad (4-19)$$

$$0 = Q \cdot X_{Ii} - Q_w \cdot X_{Iw} \Rightarrow 0 = Q \cdot X_{Ii} - \frac{V}{SRT} \cdot X_I$$

$$X_I = Q \cdot X_{Ii} \cdot \frac{SRT}{V} \Rightarrow X_I = \frac{X_{Ii} \cdot SRT}{HRT} \quad (4-20)$$

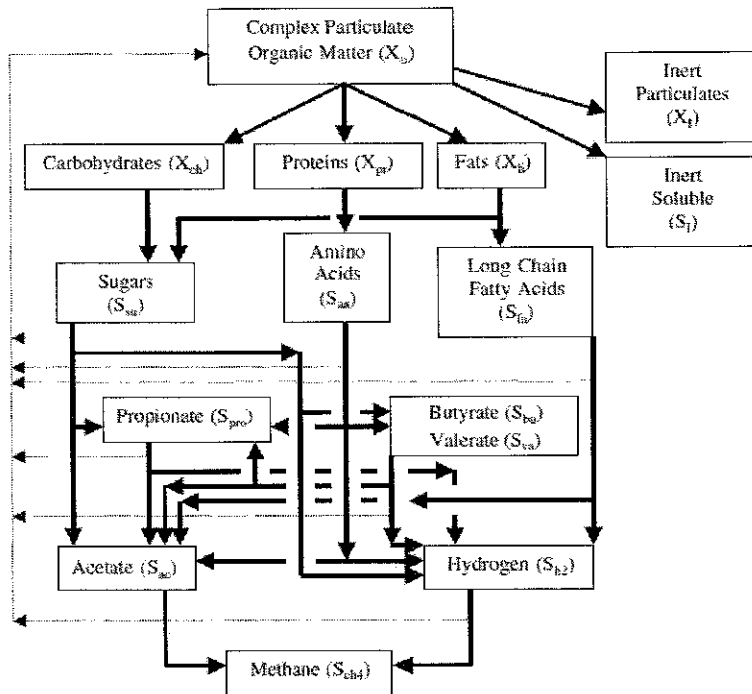
Konsentrasjonen av uorganisk partikulært materiale kan bli beregnet på samme måte som ikke nedbrytbart organisk materiale, likning 4-20. Uorganisk partikulært materiale kan også bli funnet ved å separere MLSS fra væske og løst materiale ved filtrering, og deretter forbrenne det organiske materiale (MLVSS). Forholdet mellom MLVSS og MLSS ligger vanligvis mellom 0,7 og 0,8 avhengig av uorganisk partikulært materiale konsentrasjonen i innløp, utløp og uttaksstrømmen, på samme måte som ikke nedbrytbart organisk materiale, likning 4-19.

For et system med gitt belastning ($Q \cdot C_i$) og SRT kan slammet bli uttrykt som total masse i systemet (MTSS) i stedet for konsentrasjon (MLSS). Bioreaktorvolumet kan dermed beregnes ved at en velger en slamkonsentrasjon som ofte settes i forhold til sedimenteringsegenskaper, likning 4-17 [8].

$$MTSS = V \cdot MLSS \Rightarrow V = \frac{MTSS}{MLSS} \quad (4-17)$$

4.2 Anaerobic Digestion Modell 1 (ADM1 modell)

ADM1 modellen er en sammenfatning av hovedprosessene som er inkludert i omdanningen av komplekse organiske substrater til metan, karbondioksid og inerte biprodukter. Figur 4.4 viser prosessene, substratene og omdanningsproduktene som er inkludert i modellen.



Figur 4.4 Omdannings prosessene som er benyttet i ADM1 [10].

Fra figuren kan det ses at modellen inkluderer disintegrering av komplekse organisk materiale til karbohydrater, proteiner og fett. I tillegg dannes fraksjoner av ikke bionedbrytbare (inerte) forbindelser, løste og partikulære. Produktene fra disintegreringen blir hydrolysert til monosakkarider, aminosyrer og lange fettsyrer. Monosakkarider og aminosyrer blir videre fermentert til eddiksyre, propionsyre, smørsyre, valeriansyre og hydrogen. Lange fettsyrer, propionsyre, smørsyre og valeriansyre blir oksidert anaerobisk til eddiksyre og hydrogen. Metan blir tilslutt produsert av eddiksyre og fra hydrogen av AMB og HMB. For å beskrive disse omdanningsprosessene bruker modellen tilstands variabler for å beskrive oppførselen av løselige og partikulære komponenter. Løste komponenter som kan passere over bakterienes cellevegg vises i figur 4.4 med bokstaven "S". I tillegg til organisk løst materiale inkluderer modellen også karbondioksid, bikarbonat, ammoniakk og ammonium. Alle stoffer som dissosieres som en funksjon av pH (fettsyrer og ammoniakk) har variabler definert for både ladete og ikke-ladete komponenter. Ved at modellen opprettholder en ladnings balanse for ioniske komponenter og har variabler for uorganiske anioner og kationer kan konsentrasjon av proton (H^+) beregnes, og dermed pH.

Partikulært materiale består enten av aktiv biomasse (X_B) eller partikulære substanser som ikke kan passere over cellemembranen til bakteriene. I figur 4.4 blir partikulært materiale betegnet med bokstaven "X". Syv ulike bakteriegrupper er blitt tatt med i modellen. Disse er

monosakkarid fermenterende bakterier, aminosyre fermenterende bakterier, lange fettsyrer oksiderende bakterier, smørsyre og valeriansyre oksiderende bakterier, propionsyre fermenterende bakterier, AMB og HMB.

Omdanning prosessene blir beskrevet kinetisk ut i fra substrat konsentrasjon og hastighets konstanter. Disintegrering og hydrolyse (av X_c , X_{pr} , X_{li}) er beskrevet ved første ordens hastighets uttrykk. Substrat omdanning har Monod-type kinetikk, mens biomassetap er første ordens med hensyn på biomasse konsentrasjonen. ADM1 er forskjellig fra aktivslam modeller (ASM) ved at de mikrobiologiske prosessene er definert ut fra substrat forbruk og ikke veksthastighet. Modellen har inkludert pH inhibering for alle grupper av bakterier, hydrogen inhibering av acetogene bakterier og ammoniakk inhibering av AMB [1,10].

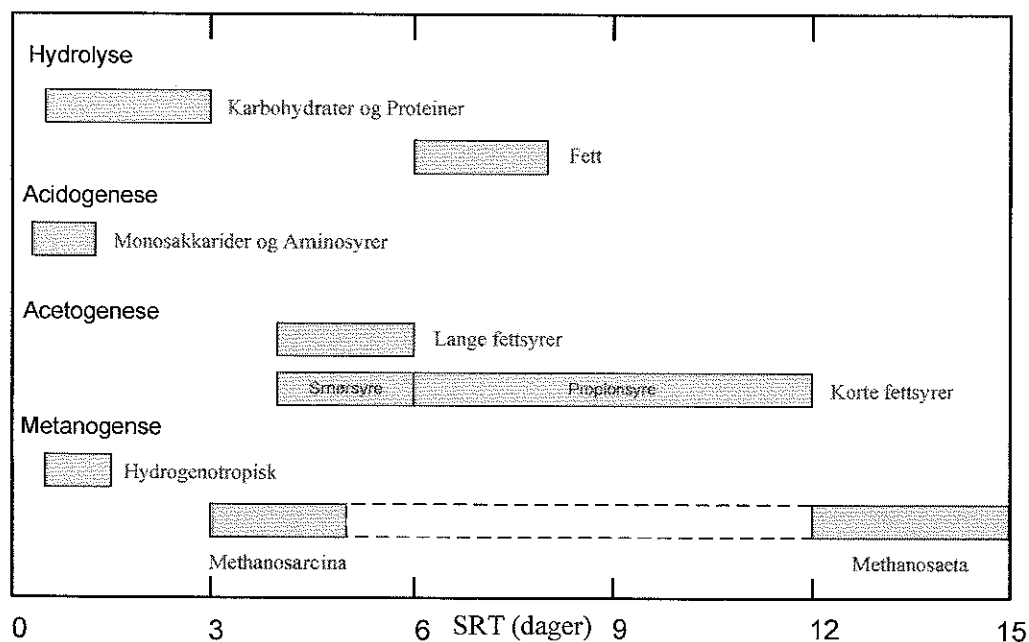
ADM1 kan bli benyttet til å beskrive eksisterende anaerobe systemer ved at modellen gir innsikt i prosess dynamikken, og innvirkning på vekslende prosess parametere som for eksempel temperatur og organisk belastning. Dette kan gjøres ved å benytte reelle data fra en anaerob bioreaktor slik at de kinetiske parameterne kan bli tilpasset for å kunne estimere bioreaktorens KOF fjerning og biogassproduksjon [1,3].

5. Faktorer som påvirker den anaerobe nedbrytning prosessen

Det er store forskjeller mellom de ulike bakteriegruppene som er aktive under anaerob nedbrytning når det gjelder fysiologi, behov for næringsstoffer, vekst kinetikk og sensitivitet til miljøforhold og inhibitorer. Dette gjør at det kan oppstå en ubalanse mellom de ulike bakteriegruppene, noe som er den primære årsaken til at en anaerobisk nedbrytningsprosess kan bli ustabil. Det er mange ulike faktorer som påvirker stabiliteten og ytelsen til prosessen som blandt annet er karakteristikkene til avfallsvannet, temperatur, akkumulering av syrer, pH, inhiberende stoffer, SRT og tilgang på næringsstoffer.

5.1 SRT

SRT er invers av veksthastigheten (likning 4-12) og påvirker prosessen blant annet på hvilke bakterier som kan vokse i bioreaktoren og deres aktivitet, og dermed også kvaliteten på utløpstrømmen. Figur 5.1 viser typiske SRT verdier for de ulike omdanningsprosesser som skjer under anaerob nedbrytning ved 35 °C, ved lavere temperaturer er det nødvendig med en lengre SRT [5].



Figur 5.1 Effekt av SRT på veksten av de ulike anaerobe bakteriegruppene [5].

Hydrolysering av karbohydrater og proteiner til monosakkarider og aminosyrer skjer relativt raskt, og er mer eller mindre komplett ved SRT på tre dager. Hydrolysen av fett til fettsyrer og andre løselige reaksjonsprodukter går mye saktere og krever generelt en SRT på mer enn seks dager. Fermentering av aminosyrer og monosakkarider går raskt og vil vanligvis ikke være hastighetsbestemmende ($SRT < 2d$). Den anaerobe oksidasjonen av fettsyrer til eddiksyre og hydrogen går sakte, og oksidasjonen av propionsyre går spesielt sakte i forhold til de andre reaksjonene under acetogenesen ($SRT > 6d$). Når det gjelder de metanogene reaksjonene så vokser HMB raskt og en SRT på omkring halvannen dag er tilstrekkelig. AMB vokser mye saktere, og det er også en stor forskjell mellom de to hovedgruppene av AMB. Methanosarcina vokser relativt raskt og en fullstendig populasjon vil være tilstede ved SRT lengre enn fem dager. Methanosaeta vokser relativt sakte, og vil generelt ikke være tilstede hvis ikke SRT er lengre enn rundt tolv dager.

Ut i fra dette så vil behandling av avfallsvann som inneholder karbohydrater og protein kreve en SRT på rundt åtte dager. Det vil kunne dannes metan med en SRT på fem til seks dager, men propionsyre vil da akkumuleres fordi SRT vil være for kort for vekst av bakterier som anaerobisk oksiderer propionsyre til eddiksyre og hydrogen. SRT må være lengre enn åtte dager for behandling av avfallsvann som har høye konsentrasjoner av fett, og SRT blir generelt satt til minimum ti dager for å sørge for en komplett og pålitelig omdanning av fett i anaerobe bioreaktorer [5].

5.2 Volumetrisk organisk tilstrømning (VOL)

VOL er relativt enkel å beregne, og bli benyttet til å karakterisere den organiske belastningen på anaerobe behandlingssystemer.

På grunn av mekanismene som noen anaerobe prosesser bruker for å akkumulere biomasse, kan det være vanskelig å bestemme SRT. Dette kan for eksempel være for anaerobe filter som er basert på biofilmvekst. I stedet kan prosessen bli kontrollert ved VOL, som også kan brukes som mål på hvor effektivt bioreaktoren er per volum, og kan beregnes som $gKOF/l \cdot d$ vist ved likning 5-1 [5].

$$VOL = \frac{Q \cdot C_i}{V} \quad (5-1)$$

Siden HRT er definert som volum delt på gjennomstrømningshastighet, figur 4.1, kan VOL relateres til HRT ved at de er omvent proporsjonale, vist ved likning 5-2.

$$VOL = \frac{C_i}{HRT} \quad (5-2)$$

Likning 5-3 viser at også SRT er omvent proporsjonal med VOL, og at VOL er relatert til SRT gjennom biomasse konsentrasjonen i bioreaktoren. Ved en fast satt SRT vil VOL stige ved økt biomasse konsentrasjonen, noen som gjør at volumet til bioreaktoren kan bli redusert. (likning 5-1).

$$SRT = \frac{X \cdot V}{Y \cdot Q \cdot C} = \frac{X}{Y \cdot VOL} \quad (5-3)$$

5.3 Temperatur

Temperatur har stor effekt på veksthastigheten til bakteriene. De som kan vokse ved høye temperaturer har en høyere maksimal veksthastighet enn bakterier som vokser ved lavere temperaturer. Økningen av veksthastigheten ved økt temperatur kan beskrives med Arrhenius likning, ligning 5-4.

$$k = A \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (5-4)$$

Der: k: Temperatur avhengig reaksjons hastighet.

A: Konstant

u: Temperatur aktivitets koeffisient (kJ/mol)

T: Temperatur (°C) eller K (Kelvin)

Hvis reaksjonshastigheten for en bestemt temperatur er kjent kan dette benyttes til å beregne en annen ved å omskrive linking 5-4 til 5-5.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{u}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \cdot T_1 - T_2 \quad (5-5)$$

Der: k₂: Reaksjonshastighet koeffisient ved T₂.

Utrykket $u/R \cdot T_1 \cdot T_2$ kan bli sett på som en konstant fordi det optimale temperatur området er relativt smalt, og dermed vil ikke $R \cdot T_1 \cdot T_2$ variere mye for ulike temperaturer, likning 5-6.

$$k_1 = k_2 \cdot e^{C(T_1 - T_2)} \quad (5-6)$$

Der: $C: u/R \cdot T_1 \cdot T_2 \approx 0,0015u$ for mesofilt temperatur området.

Kan erstatte uttrykket e^C i likning 5-6 med Θ og får da likning 5-7.

$$k_1 = k_2 \cdot \Theta^{(T_1 - T_2)} \quad (5-7)$$

Der: $\ln \Theta = C$

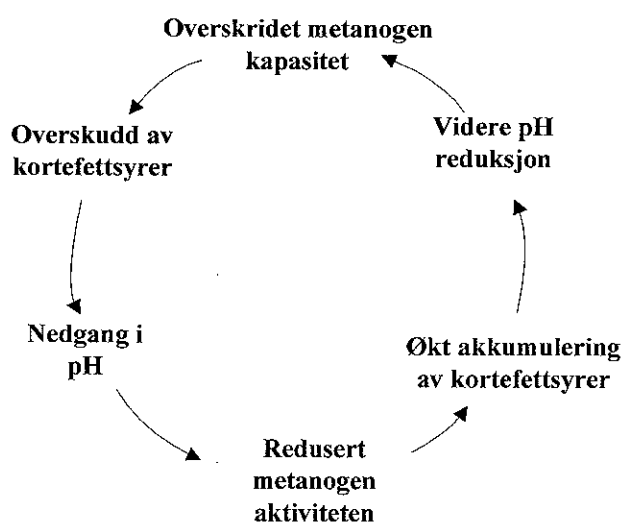
Siden det er kun temperatur differansen som blir benyttet er det likegyldig om temperaturen uttrykkes ved °C eller ved K.

Når det gjelder den anaerobe prosessen ligger temperatur optimum mellom 30 til 40 °C for mesofile, og mellom 50 til 60 °C for termofile. For lavere temperaturer kan en lengre SRT bli benyttet for å kompensere for lavere vekst hastighet. For avfallsvann som inneholder løselig bionedbrytbart materiale er effekten størst på de metanogene bakteriene. For avfallsvann med høyt innhold av partikulært materiale har temperaturen størst effekt på hydrolysen eller acidogeneren. De fleste studier på temperaturpåvikning av veksthastigheten har sett på påvirkning av hele prosessen i stedet for hver av de ulike bakteriegruppene. Henze og Harremoes (1983) har estimert ut i fra syv ulike studier en temperatur koeffisient på 66,7 kJ/mol ($\Theta = 1,105$ og $C = 0,10 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) for temperaturer mellom 10 til 30 °C. Metan produksjons hastighet ble vist konstant fra 30 til 40 °C, mens den ble redusert ved høyere temperaturer. Data fra litteraturen er benyttet av Caracklis og Gujer (1979) til å estimere verdien av k assosiert med K_s for acetat til -132,9kJ/mol ($\Theta = 0,819$ og $C = -0,199 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) som viser at K_s avtar når temperaturer øker.

Siden biomassetap er avhengig av biomasse vekst vil temperaturen ha lignende effekt på k_d som for μ_{maks} . Hydrolyse av partikulært materiale er et enzymatisk steg, og hydrolyse hastigheten vil stige når temperaturen øker [5,7].

5.4 pH

For biokjemiske reaksjoner vil aktiviteten bli redusert når pH går utenfor det optimale området. Effekten av pH er spesielt stor for den anaerobe prosessen på grunn av samspillet mellom de ulike bakteriegruppene. De metanogene bakteriene er mest sensitive ovenfor pH forandringer og en nedsatt metanogen aktivitet vil påvirke hele den anaerobe nedbrytningsprosessen. For at en tilstrekkelig aktivitet skal bli opprettholdt må de metanogene bakteriene ha en pH mellom 6,4 og 7,8, mens en pH mellom 6,8 og 7,4 er optimalt. Siden de metanogene bakteriene er mest pH sensitive vil en nedgang i pH først påvirke dem. Når hydrogen forbruket til HMB blir redusert som en følge av pH reduksjon vil dette videre påvirke de acetogene bakteriene ved at de blir inhibert av en høyere hydrogen konsentrasjon. Dette vil redusere produksjonen av eddiksyre og det vil kunne akkumuleres sure fermenteringsprodukter (propionsyre, smørsyre o.l.). De acidogene bakteriene er minst sensitive ovenfor pH. De har også en mye høyere veksthastighet og vekstutbytte enn acetogene og metanogene bakterier. Dette gjør at ved en høy VOL kan gi økt produksjon av korte fettsyrer. Hvis den økte produksjonen av korte fettsyrer overskrider den maksimale kapasiteten de metanogene har til å forbruke ediksyre og hydrogen vil overskudd av korte fettsyrer akkumuleres og pH reduseres. Den reduserte pH vil redusere aktiviteten til de metanogene og dermed reduseres deres forbruk av eddiksyre og hydrogen som vil føre til ytterligere akkumulering av korte fettsyrer og en videre reduksjon av pH. Denne prosessen kalles forsurening av den anaerobe prosessen og er vist ved figur 5.2.



Figur 5.2 Forsurning av den anaerobe prosessen [3].

Siden acidogene bakterier kan være aktive ved pH ned mot 4 vil en bioreaktor blir forsurenet til en pH mellom 4 til 5 når kapasiteten til de metanogene overskrides i et systemet. Ved å redusere VOL slik at produksjonshastigheten av korte fettsyrer blir mindre enn den maksimale forbrukshastighet, vil overskuddet av korte fettsyrer forbrukes. Dette vil føre til at pH vil stige og aktiviteten til de metanogene bakteriene vil øke. VOL kan deretter økes mens prosessen restitueres til full kapasitet. I noen tilfeller må det i tillegg til reduksjon av VOL også tilsettes kjemikalier for at pH skal kunne justeres. De vanligst brukte kjemikaliene er natriumbikarbonat, natriumkarbonat, kalk, natrium eller kaliumhydroksid . Natriumbikarbonat er å foretrekke på grunn av lang varighet og lav toksisitet [3,5,7].

5.5 Næringsalter

Næringsalter benyttes som bestanddeler av cellematerialet, og ved mangel på ett eller flere næringsalter vil ikke bakteriene kunne syntetisere nytt cellemateriale. Vekstutbytte er lavt i den anaerobe prosessen der kun 4-10 % av KOF blir benyttet til biomassevekst. Dette resulterer i at behovet for ulike næringsalter er lavt, og ved behandling av komplekst avfallsvann vil avfallsvannet generelt inneholde nok næringsalter til biomasse vekst. For behandling av avfallsvann med høyt KOF innhold kan det være mangel på makronæringsstoffene nitrogen og fosfor. Konsentrasjonen av mikronæringsalter som jern, nikkel, kobolt, sulfat og kalsium kan også være begrensende for vekst. Ulike bakteriegrupper har forskjellige behov, og nikkel og kobolt er spesielt viktige for vekst av metanogene bakterier. Ved behandling av avløpsvann med høy KOF fra industri kan det derfor være aktuelt å tilsette næringsalter [5,12].

5.6 Inhiberende stoffer

En forbindelse kan bli sett på som inhiberende når den forårsaker en forandring av den mikrobiologiske populasjonen eller begrenser bakterievekst. En rekke ulike substanser kan ha en inhiberende effekt på den anaerobe nedbrytningsprosessen og inhiberingen blir vanligvis indikert ved en nedgang av metanproduksjon og akkumulering av fettsyrer. Noen av disse substansene som påvirker den anaerobe prosessen er ammoniakk, tungmetaller, lettmetall ioner, noen organiske stoffer og alternative elektronakseptorer som for eksempel sulfid [5,12].

5.6.1 Ammoniakk/Ammonium

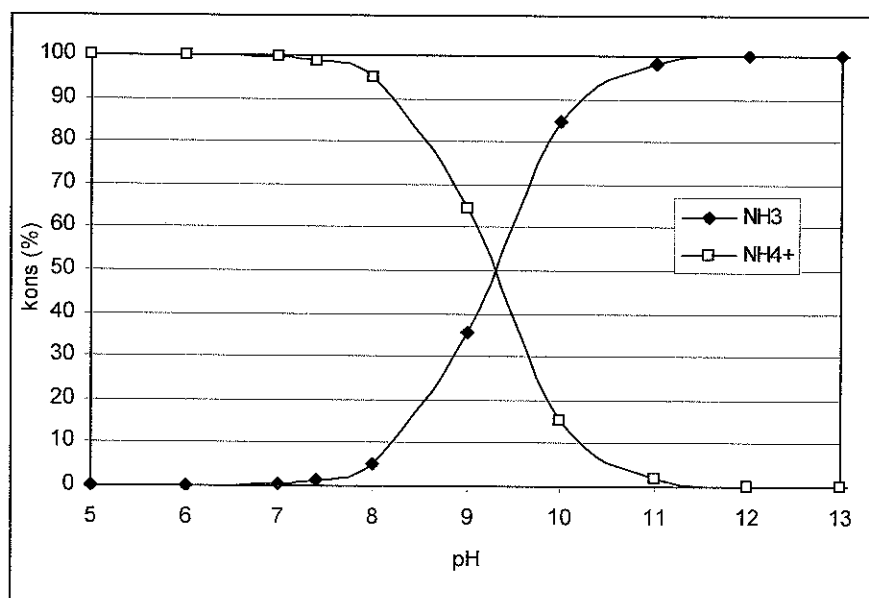
Konsentrasjoner av uorganisk nitrogen mellom 50 og 200mg/l-N vil virke stimulerende på bakterie vekst siden nitrogen er et essensielt næringsstoff, mens høyere konsentrasjoner kan

virke inhiberende. Ammoniakk er normalt tilstedeværende i avfallsvann og det blir også dannet ved nedbrytning av organisk materiale som inneholder nitrogen som for eksempel proteiner og urea. Mengden av ammoniakk som vil bli produsert fra anaerob nedbrytning av organisk substrat kan bli estimert støkiometrisk ut fra likning 2-13 basert på N-innhold i forbindelsene.

Det har blitt rapportert et spekter av ulike inhiberende ammoniakk konsentrasjoner. Den store forskjellen i ulike inhiberende konsentrasjoner kan skyldes først og fremst pH forskjeller ved at ammoniakk er en svak base og dissosieres i væske som visst i likning 5-8, og figur 5.3.



Av de to formene av uorganisk nitrogen i væskeløsning, ammonium (NH_4^+) og fritt amoniakk (NH_3), virker NH_3 mest inhiberende og kan gi en toksisk respons ved konsentrasjoner ned mot 100 mg/l-N. Dette skyldes at NH_3 kan diffundere passivt over cellemembranen og forårsake blant annet proton ubalanse. Ammonium ion kan gi toksisk respons ved konsentrasjoner fra 1500 til 9000mg/l-N. Andel av NH_3 av total ammoniakk nitrogen avhenger av pH, og figur 5.3 viser at NH_3 andelen øker med økende pH. På grunn av NH_3 er mye mer toksisk enn ammonium vil en økning av pH resultere i en økt toksisitet.



Figur 5.3 Fordeling av NH_3 og NH_4^+ som funksjon av pH [8].

De metanogene bakteriene er mist tolerante ovenfor NH_3 inhibering, mens acidogene bakterier er de mest tolerante. Dette gjør at en ustabil prosess grunnet NH_3 inhibering ofte resulterer i en akkumulering av korte fettsyrer. Akkumuleringen vil føre til en reduksjon av pH og dermed en lavere NH_3 konsentrasjon. Denne relasjonen mellom NH_3 , korte fettsyrer og pH kan føre til en inhibert steady state, en tilstand der prosessen er stabil men har en lavere metanproduksjon [5,7,12].

5.6.2 Tungmetaller

De viktigste tungmetallene som kan virke inhiberende er krom, jern, kobolt, kobber, sink, kadmium og nikkel. Tungmetaller er ikke bionedbrytbare men kan akkumuleres opptil toksiske konsentrasjoner. Mange tungmetaller er nødvendige for funksjon og oppbygning av enzymer, men ved høye nok konsentrasjoner kan de virke inhiberende på enzymatiske reaksjoner. Dette avhenger av den totale metallkonsentrasjonen og den kjemiske formen til metallene. Metaller finnes i ulike former ved at de kan utfelles som sulfid, karbonat eller hydroksid, adsorberes til faststoff (slam) eller bundet til komponenter som blir produsert under den anaerobe nedbrytningen. Det er kun metaller i løselig form som vil virke inhiberende. I tillegg til form vil også forskjeller blant substrater, bakteriegrupper og miljøfaktorer gjøre at det er store forskjeller på rapporterte metall konsentrasjoner som vil gi en inhiberende effekt. Tungmetall inhibering blir ofte unngått ved at metallene bindes til sulfid som blir produsert i prosessen, eller at sulfid kan også bli tilsatt. Dette må gjøres forsiktig fordi sulfid også kan virke inhiberende på metanogene bakterier. Partikulært materiale vil også virke beskyttede ved at tungmetaller sorberes, og beskyttelseeffekten vil være proporsjonal med mengde av fast stoff. Disse mekanismene sørger for at metall i løsning (ioneform) som kan påvirke bakterier, immobiliseres i faste forbindelser og blir utilgjengelige for bakteriene [5,12].

5.6.3 Lettmetall ioner

Høye konsentrasjoner av salter kan dehydrere bakterier på grunn av økt osmotisk trykk. Selv om kationer til salter er assosiert med anioner, er toksisiteten til salter funnet å være bestemt av kationer. Lett metall ionene natrium, kalium, kalsium og magnesium kan være opprinnelig tilstedeværende i avfallsvann og de kan bli frigitt under nedbrytning av det organiske materiale eller tilsatt som pH regulerende kjemikalier. De er påkrevd for bakterievekst og påvirker veksthastigheten som andre næringssalter. Ved lave konsentrasjoner stimuleres vekst, mens moderate mengder kan redusere veksten, mens høyere konsentrasjoner kan

forårsake full inhibering eller toksisitet. Tabell 3.1 viser stimulerende og inhiberende konsentrasjoner til lettmetall ioner [5,12]

Tabell 5.1 Stimulerende og inhiberende konsentrasjoner til lettmetall ioner (mg/l) [5].

<i>Kation</i>	<i>Stimulerende</i>	<i>Moderat inhiberende</i>	<i>Sterkt inhiberende</i>
Natrium	100-200	3500-5500	8000
Kalium	200-400	2500-4500	12000
Kalsium	100-200	2500-4500	8000
Magnesium	75-150	1000-1500	3000

5.6.4 Organiske forbindelser

Organiske stoffer som er lite løselige i vann eller som blir adsorbent til slam kan akkumuleres til høye konsentrasjoner i anaerobe bioreaktorer og kan virke inhiberende på den anaerobe prosessen, som for eksempel aceton, ethylbenzene, formaldehyde og fenol. Akklimatisering av biomassen øker toleransen av inhiberende organiske stoffer. Under akklimatisering vil aktiviteten til bakteriene være liten, men etter en lang periode av inaktivitet (50 dager eller mer) kan det utvikles bakterier som kan benytte det inhiberende organiske stoffet som substrat. Dette vil si at noen bakterier overlever, og disse gjør at det kan utvikles en biomasse som er kapabel til å bryte ned det inhiberende organiske stoffet [5].

5.6.5 Påvirkning av alternativ elektron akseptor (EA)

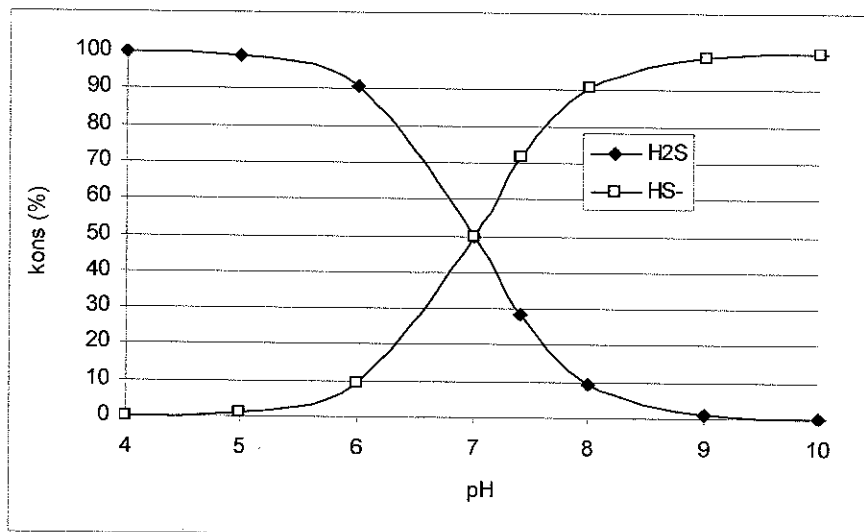
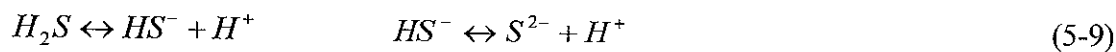
Anaerobe reaktorer inneholder bakterier som kan konkurrere om de organiske substratene mot de metanogene bakteriene hvis ulike EA er tilstedet. Disse bakteriene har forskjellige respirasjonssystemer og kan benytte ulike EA. Dette kan være oksygen som brukes av fakultative aerobe bakterier, nitrat av denitrifiserende bakterier, sulfat av sulfat reduserende bakterier og jern av jern reduserende bakterier. Dette kan føre til redusert metanproduksjon [3].

3.6.5.1 Sulfat reduksjon

I anaerobe bioreaktorer blir svovelforbindelser som sulfat, sulfitt og tiosulfat benyttet som EA av sulfat reduserende bakterier (SRB), som forbruker organisk materiale og produserer hydrogen sulfid (H_2S). Reduksjonen av sulfatforbindelsene kan forårsake to typer inhibering.

Primær inhibering på grunn av SRB kan vokse på en rekke substrater (ED) og konkurrerer dermed med både metan produserende bakterier, acetogene bakterier og acidogene bakterier, som fører til redusert metan produksjon (lavere metan utbytte per enhet nedbrutt KOF). Ved mangel på EA kan SRB også vokse ved fermentering eller acetogene reaksjoner. For eksempel kan *Desulfovibrio* sp. oksidere etanol ved å vokse symbiotisk med HMB.

Sekundær inhibering skyldes produksjonen av hydrogensulfid som er toksisk for metanproduserende, acetogenebakterier og SRB. Hydrogensulfid dissosieres i væske som visst i likning 5-9, og eksisterer enten som hydrogensulfid gass (H_2S), ionet HS^- , eller sulfid ion (S^{2-}) avhengig av pH til løsningen, figur 5.4.



Figur 5.4 Fordeling av H_2S og HS^- som funksjon av pH ved 25 °C.

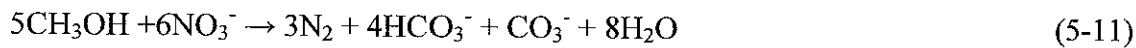
H_2S blir ansett som mer toksisk enn ionisert sulfid og inhiberende konsentrasjoner rapportert i litteraturen ligger mellom 50-400mg/l for H_2S , mens inhiberende løst sulfid konsentrasjoner ligger mellom 100-800mg/l. I motsetning til metan løses hydrogensulfid mye lettere i vann, og en del sulfid vil ende opp i avløpsstrømmen, noe som fører til at en lavere kvantitet av KOF vil bli redusert i avfallsvann som inneholder sulfat. Likning 5-10 viser at det forbrukes to mol oksygen for å oksidere et mol sulfid til sulfat.



Sulfid vil også ende opp i biogassen som hydrogensulfid og reduserer kvaliteten på biogassen. Hydrogensulfid har en vond lukt og er en surgass som kan forårsake korrosjonsproblemer som kan resultere i økte vedlikeholdskostnader. Ved tilstedeværelse av sulfat i avfallsvannet kan reduksjon til sulfid av SRB ikke forhindres og mengde KOF benyttet til sulfat reduksjon ligger rundt 0,67 gKOF/gSO₄, men det finnes ulike metoder for å redusere sulfid konsentrasjon i bioreaktorer og i produsert biogass [3,7,12].

5.6.5.2 Denitrifisering

Denitrifisering forekommer hvis avfallsvannet inneholder nitrat og organisk stoff. Denitrifisering utføres av chemoheterotrofe bakterier som oksiderer organisk materiale med nitrat som EA. Nitrat blir da omdannet via nitrogenoksid til nitrogengass (N₂) vist ved oksidasjon av metanol, likning 5-11.



Reaksjonene viser at karbonat blir produsert noe som vil føre til økt pH [3].

6. Anaerobe prosesser/bioreaktorer

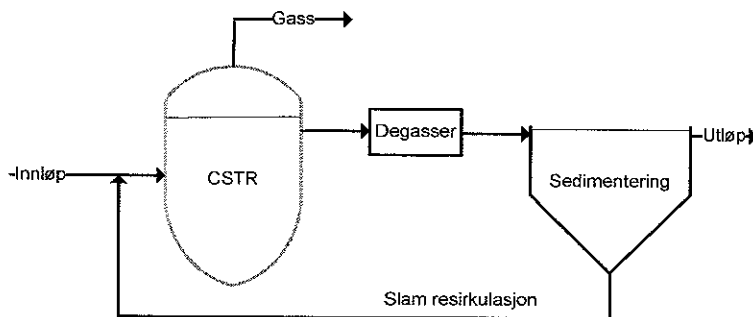
Anaerobe prosesser er blitt benyttet til avfallshåndtering i lang tid. De første bioreaktorene ble designet tidlig på 1900-tallet, og ble benyttet til å behandle slam produsert under aerob avfallsbehandling. Disse bioreaktorene var enkle tanker der partikulært organisk materiale ble brutt ned til metan. I begynnelsen ble de drevet med lang oppholdstid, 60 dager eller mer, men etter hvert ble det utviklet metoder for å effektivisere prosessen. Ved å la reaktorene bli oppvarmet til rundt 37 °C, og samtidig sørge for uniforme reaksjons forhold ved miksing, kunne hydraulisk oppholdstid (HRT) bli redusert til 15-20 dager.

I dag er bruken av anaerobe bioreaktorer til behandling av slam, og annet bionedbrytbart partikulært materiale populært og utbredt. De fleste reaktorene drives som CSTR der HRT og slammets oppholdstid (SRT) er identiske, mens noen reaktorer benytter også slam resirkulasjon. Med en SRT på 15-20 dager vil 80-90% bionedbrytbart partikulært organisk materiale bli omdannet til metangass. [3,5]

Samtidig med utviklingen av bioreaktorer for anaerob behandling av partikulært organisk materiale, ble det også utviklet reaktorer for behandling av konsentrert avløpsvann fra industrien. De første reaktorene var dimensjonert ut fra den lave vekst hastigheten til de anaerobe bakteriene, og hadde ingen metoder for å kunne redusere lang oppholdstid. Dette resulterte i et stort bioreaktor volum og i en ustabil prosess. Disse problemene ble løst ved introduksjonen av høy-rate anaerobiske bioreaktorer, som ved oppkonsentrering av slammet sørger for at det kan bli opprettholdt en lang SRT, mens HRT kan bli redusert. Foruten oppkonsentrering er det også nødvendig å sørge for god kontakt mellom aktiv biomasse og avfallsvannet, og at de metabolske endeproduktene (metan og karbondioksid) kontinuerlig blir fjernet fra systemet. Det har blitt utviklet en rekke ulike høy-rate anaerobe bioreaktorer som på ulike måter sørger for at disse tre kriteriene blir oppfylt. Slam oppkonsentrering kan oppnås ved retensjon og/eller immobilisering av den anaerobe biomassen, og den organisk belastnings kapasiteten er direkte avhengig av mengden av anaerobe bakterier som er i full kontakt med avfallsvannet. Muligheten til å oppnå en høy organisk belastning gjør at det kan benyttes relativt små reaktorer, og lang SRT gir en stabil prosess. Selv om systemene er kompakte og krever et relativt lite areal, oppnår de en god rensegrad for bionedbrytbart organisk materiale med en typisk BOF_5 fjerning på 80 til 90 % [3,5,7].

6.1 Anaerobic Contact (AC)

Et AC system, figur 6.1, består av en CSTR, en degasser, og en slam separator, og kan ses på som et anaerobisk aktivt slam system [5].



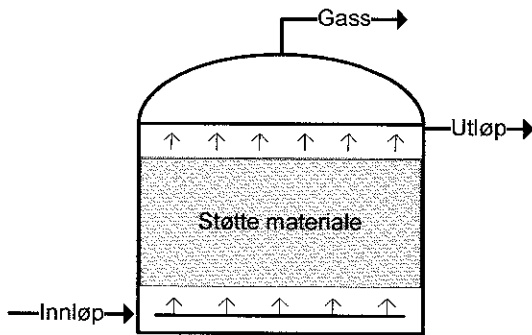
Figur 6.1 AC [5].

Biomassen blir separert, vanligvis ved sedimentering, og returnert tilbake til bioreaktoren slik at SRT blir lengre enn HRT. På denne måten oppnås høyere reaksjonshastigheter og reaktor volumet kan bli redusert. For å oppnå en god prosess er det viktig at omrøringen i reaktoren gjøres forsiktig slik at de symbiotiske reaksjonene ikke blir forstyrret, og at biomassen skal kunne danne og beholde gode sedimenteringsegenskaper [5].

Degasseren fjerner gass bobler som er adsorbent til biomassen. Hvis denne gassen ikke blir fjernet, vil sedimenteringen bli forstyrret, noe som videre vil påvirke slam resirkulasjonen [3]. AC prosessen er godt egnet til å behandle avfallsvann som inneholder både løselig og uløselig organisk materiale. Moderne AC systemer kan ha organisk VOL opp mot $10 \text{ kg KOF/m}^3 \cdot \text{d}$ [3,5,7].

6.2 Anaerobisc Filter (AF)

AF er en biofilm prosess som brukes primært til behandling av avløpsvann med en høy konsentrasjon av løst organisk materiale og lav suspendert stoff konsentrasjon. Reaktorene inneholder bæremateriale der det dannes biofilm [1]. Generelt bør bæremateriale ha et åpent volum på mer enn 90 %, og overflate areal på mellom $100 \text{ til } 300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [7]. Prosessen er vist ved figur 6.2.



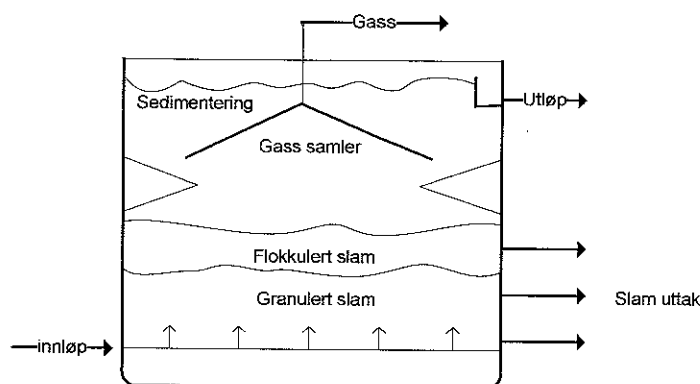
Figur 6.2 AF [5]

Behandling av avfallsvannet skjer som et resultat av biofilm vekst på bæremateriale, slam som blir holdt igjen mellom bæremateriale, og dannelsen av granulert slam. Det meste av behandlingen skjer ikke ved biofilm vekst, men av den suspenderte biomassen. De fleste anaerobe filter blir operert ved at avfallsvannet strømmer nedefra og oppover gjennom reaktoren (UAF), fordi dette gir en høyere biomasse konsentrasjon ved at mer biomasse blir holdt tilbake i reaktoren ved gravitasjon. UAF kan ha VOL opp til $15 \text{ kg KOF/m}^3 \cdot \text{d}$, og er et alternativ for behandling av avfallsvann med lav suspendert fast stoff konsentrasjon, spesielt når det er problemer med slam granulering. Et problem med UAF er at under lang tids drift oppstår det ofte vanskeligheter med å opprettholde en god kontakt mellom slam og avfallsvann på grunn av suspendert fast stoff og suspendert biomasse kan blokkere for gjennomstrømningen. For å unngå dette kan AF bli drevet ved nedover strømning. Dette vil gi en mindre biomasse konsentrasjon, og behandlingen vil kun baseres på biofilm vekst på bæremateriale [3,5,7].

6.3 *Upflow anaerobic sludge blanket (UASB)*

UASB reaktoren ble utviklet i Nederland tidlig på 70-tallet, og er den mest brukte høy-rate anaerobe reaktoren for behandling av avfallsvann [3]. Miljøet i reaktoren sørger for at det dannes sedimenterbare slam granulater. Dette gjør at det kan oppnås en høy slamkonsentrasjon, mens en god separering av slam og vann kan bli opprettholdt [5]. UASB reaktorer består av en sirkulær, eller rektangulær tank, der avfallsvannet blir fordelt ved bunnen av tanken og går oppover gjennom det granulerte slammet. Behandlingen skjer under denne passasjen ved at ikke nedbrytbart stoff adsorberes, mens organisk materiale blir omdannet til biogass og ny biomasse. Produsert biogass vil stige til toppen av reaktoren, der den vil bli separert fra væske og fast stoff. Det finnes en rekke ulike separatorer, der de fleste

består av en gass samler med en sedimenteringsenhet over. UASB prosessen er vist ved figur 6.3.



Figur 6.3 UASB [5].

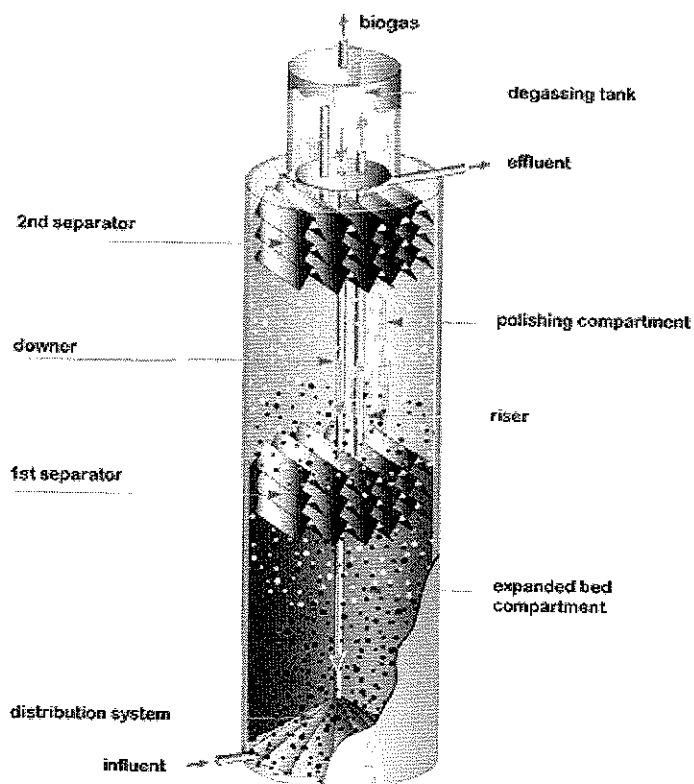
Det vil dannes et tett granulert slam i den nederste delen av reaktoren, og kombinasjonen av avfallsvann fordelingen og biogass produksjonen sørger for at avfallsvannet blir blandet med biomassen. Det er viktig at avfallsvannet blir uniform fordelt over hele reaktorbunnen slik at det ikke oppstår inaktive områder. Dette gjelder spesielt for mindre konsentrerte avfallsvann, der det vil være en mindre gass produksjon. For noen avfallstrømmer vil det også dannes et mindre tett flokkulert slam, som akkumuleres over laget med granulert slam. Andre avfallstrømmer inneholder suspendert fast stoff som ikke blir fanget i det granulære laget, og dette vil som det flokkulerte slamlaget, legge seg over slam granulaten [7]. Avhengig av type avfallsvann og om det dannes granulert eller flokkulert slam, ligger slam konsentrasjonen mellom 30 til 40 kgVSS/m³. Disse høye konsentrasjonene tillater en kort HRT, og en VOL som kan bli rundt 20 KOF/m³-d. På grunn av biomasse vekst og suspendert fast stoff i avfallsvannet vil totalt suspendert fast stoff (TSS) øke under behandlingen. Det er derfor nødvendig med uttak av slam. Ved å benytte ulike slam uttak på reaktorer kan fraksjonen av flokkulert og granulert slam kontrolleres [1].

Kritiske elementer med UASB reaktorer er at avfallsvann med høyt innhold av protein og/eller fett har en tendens til å forhindre slam granulering og kan danne skum. Fraksjonen av partikulært suspendert materiale er viktig i og med at fast stoff også reduserer dannelsen av granulert slam. Avfallsvann med fast stoff konsentrasjon høyere enn 6gTSS/l kan en suspendert prosess eller AC prosessen være mer gunstig. Fordeler med UASB prosessen er en høy VOL, og en relativ lav HRT, og en unngår dessuten kostnad ved at det ikke benyttes bæremateriale som ved AF. UASB prosessen er vel utprøvd, og det finnes mange fullskala anlegg i drift [3,5,7,13,14]

6.3.1 Expanded granular sludge bed (EGSB)

En videreutvikling av UASB er EGSB bioreaktorer som opererer med en høyere gjennomstrømningshastighet, mens UASB har en gjennomstrømningshastighet rundt 1 m/t kan EGSB ha høyere enn 6 m/t. Den høye gjennomstrømningshastigheten sammen med produsert gass fører til en ekspansjon av det granulerte slammet. Dette gir en bedre kontakt mellom slam og avfallsvannet, og fører til signifikant høyere organisk belastningskapasitet sammenlignet med konvensjonelle UASB bioreaktorer [3,13,14].

En versjon av EGSB er indre sirkulasjon (IC) bioreaktor som består av to UASB enheter. Det meste av det organiske materiale blir omdannet til biogass i den nedre UASB enheten, for så å bli samlet i en separator hvor det dannes et gass løft som transporterer gass og væske til toppen av reaktoren. Her blir gassen fjernet fra bioreaktoren, mens væsken returnerer tilbake til bunnen, vist ved figur 6.4. Væske sirkulasjonen skapt av biogassen resulterer i en forbedret kontakt mellom slam og avfallsvann, og strømningshastighet kan ligge mellom 25-30 m/t [3,14].



Figur 6.4 BIOPAQ® IC-reaktor [14]

6.4 Expanded bed (EB) og Fluidized bed (FB)

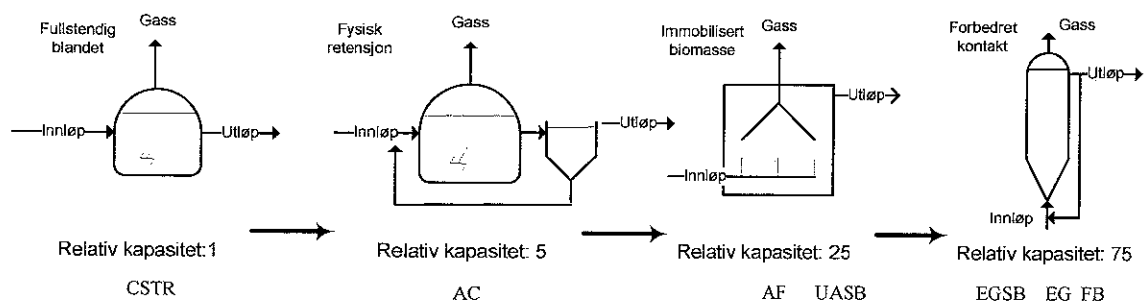
I EB og FB reaktorene dannes det biofilm på små bæreparkler med en diameter mellom 0,2 til 0,5mm. Reaktorene blir drevet på samme måte som ved UAF og USAB reaktorer, men med en høyere gjennomstrømningshastighet. Partiklene med biofilm (bioparkler) vil da holdes flytende av gjennomstrømningen av avfallsvann.

I EB reaktorer sørger gjennomstrømningshastighet på rundt 2m/t for at slammet bestående av bioparkler blir ekspandert med 15 til 30 %. Ved denne ekspansjonen vil bioparklene holdes på den relativ samme posisjonen på grunn av kontakten med nærliggende bioparkler.

I FB reaktorer blir det benyttet en høyere gjennomstrømning hastighet (rundt 20m/t), noe som resulterer i en ekspansjon på rundt 100 % av volumet og høy turbulens. Under disse forholdene vil bioparklene bevege seg mer fritt i forhold til EB. Gass produksjon resulterer også i turbulens som sørger for en god blanding, og slam separator må som regel benyttes for at biomassen skal holdes tilbake i reaktoren. Bioparklene resulterer i et høy spesifikk overflate areal og dette resulterer i en svært høy biomasse konsentrasjon i EB og FB systemer. På grunn av en høy væskestrøm er ofte energi behovet større enn ved de andre anaerobe høy-rate prosessene [3,5,7].

6.5 Sammenligning av de ulike prosessene

Den høyeste fjerningsraten av løselig organisk materiale blir vanligvis oppnådd i EGSB, EB og FB systemene på grunn høy biomasse konsentrasjon og god kontakt mellom slam og avfallsvann, som gir effektiv massetransport av substrat. Høy fjerningsrate kan også bli oppnådd i UASB systemene, spesielt når det dannes lett sedimenterbare slamgranulater. Dette skyldes høy biomassekonsentrasjon i det granulerte slammet, og blanding av reaktor innholdet ved hjelp av fødestrømmen og produsert biogass. Fjerningsraten er lavere i AF systemene på grunn av lavere biomassekonsentrasjon og dårligere blandings muligheter. AC systemer har den laveste biomassekonsentrasjonen, og dermed den laveste fjerningsraten. Selv om det dannes sedimenterbart slam, vil mekanisk blanding av reaktor innholdet forhindre dannelsen av de tette, lett sedimenterbare slamgranulatene som dannes i UASB systemene. Figur 6.5 viser utviklingen av høy-rate reaktor systemer, og at høyere slam konsentrasjon og en forbedret kontakt mellom slam og avfallsvann gir høyere kapasitet [5].



Figur 6.5 Relativ belastnings kapasitet for ulike anaerobe behandlings systemer [3].

7. Etylenglykol (EG) og Polyetylenglykol (PEG)

Etylenglykol (EG) er et vannløselig organisk kjemikalie som har kjemisk formel $C_2H_6O_2$ og er ut i fra APHA (Public Health Association) og OECD tester lett biologisknedbrytbart [21]. EG blir produsert fra etylen via etylenoksid som reagerer med vann og danner EG vist ved reaksjon 7-1 [20].

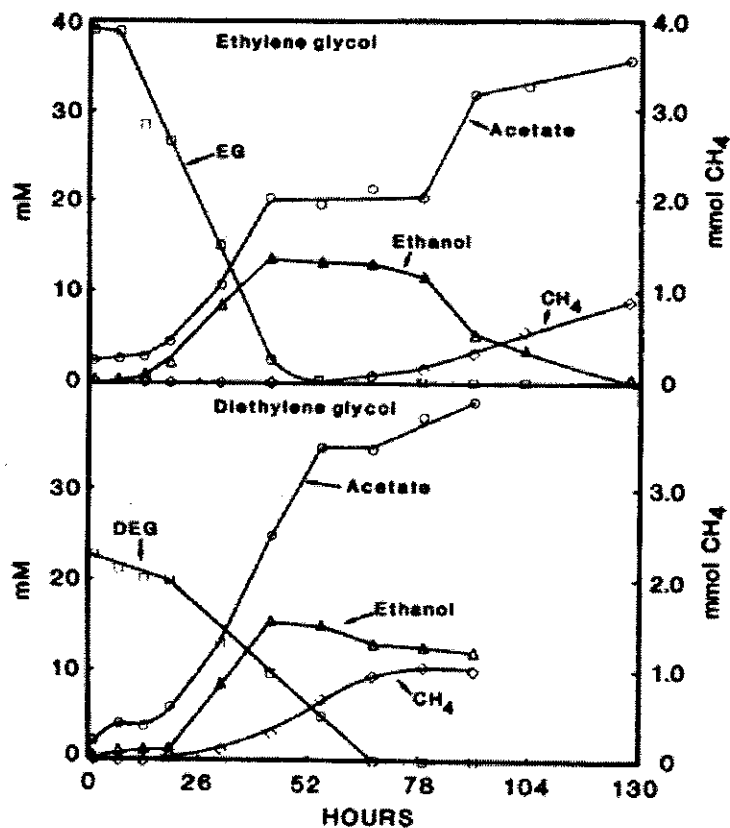


Polyetylenglykol (PEG) har kjemisk formel $OH(CH_2CH_2O)_nH$ og er polymerer av etylenoksid (CH_2CH_2O). Ofte betegnes PEG med molekylvekt, for eksempel betegnes polyetylenglykol med molekylvekt på 10000 g/mol som PEG-10000. I studier som har blitt gjennomført på nedbrytning av PEG har vist at PEG er bionedbrytbart både aerobt og anaerobt. Noen studier har vist at størrelsen på molekylet påvirker nedbrytningen, mens andre derimot har vist at størrelsen på PEG molekyler ikke hadde noen signifikant betydning for nedbrytbarheten [22].

EG og PEG har mange bruksområder og brukes blant annet til produksjon av frostvæske, polyester, asfalt, maling, bremsevæske og til avising av fly. I offshore industrien brukes etylenglykoler blant annet til tørking av naturgass, som is-/kondensfjerner ved transport av gass i rørledninger for å forhindre hydrattdannelse, og som løsemiddel [20,21,23]

7.1 Anaerob behandling av etylenglykol

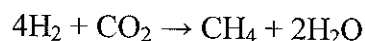
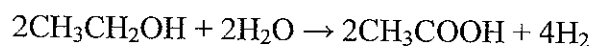
Dwyer og Tiedje (1984) har studert nedbrytningen av EG og PEG med metanproduserende bakterier [15]. De så på anaerob nedbrytning av EG, dietylenglykol (DEG), PEG-400, PEG-10000 og PEG-20000 ved 37 °C. De fem substratene utgjorde 0,2 % av mediet noe som tilsvarte 36mM EG (36mM etylenoksid, 2230mg/l), 21mM DEG (42mM etylenoksid, 2600 mg/l), 5mM PEG-400, 2mM PEG-1000, og 0,1mM PEG-20000 (45mM etylenoksid, 2790 g/l for hver). Den benyttede biomassen hadde en akklimatiserings periode på 30 uker for tilvenning til de fem ulike substratene. Det ble deretter overført 10ml av biomasse akklimatisert for hvert enkelt substrat til 90ml av medium som inneholdt de respektive substratene. Figur 7.1 viser dannelsen av målte reaksjonsprodukter som ble funnet i forsøkene med EG og DEG.



Figur 7.1 Målte produkter ved nedbrytning av ED og DEG [15].

Ut i fra den parallelle dannelsen av etanol og eddiksyre ble det konkludert at EG blir omdannet til både etanol og eddiksyre (dismutering). Figuren viser også at omdanning av etanol til eddiksyre startet etter 2,9 dager (70 timer), og at EG var fullstendig nedbrutt før omdanningen av etanol startet. I forsøket med DEG ble etanol omdannet under forbruk av DEG, og etanol ble ikke fullstendig oksidert til eddiksyre i løpet av forsøket (figur 7.1).

Det ble beregnet at 40mM EG vil produsere ca. 20mM etanol og ca. 20mM eddiksyre, som vil gi en teoretisk metan produksjon på 1,0 mmol, vist ved likning 7-2.



Ut i fra teoretiske metan produksjon ved anaerob nedbrytning av 40mM EG og målt metanproduksjon ble det konkludert at metan ble kun produsert av hydrogen fra etanol

oksidasjon (likning 7-2), ved at mengde av metan var en fjerdedel av eddiksyre konsentrasjonen (100ml prøver).

Lignende studier på PEG-400 viste lav etanol akkumulering (0,75 til 2,75 dager), metan og etanol ble påvist ved samme tidspunkt, og at metan produksjonen økte til etanol ble borte. Dette underbygget påstanden at metan kun ble produsert av hydrogen fra oksidasjon av etanol (likning 7-2).

Studier på PEG-1000 og PEG-20000 viste at det ble produsert metan, etanol, eddiksyre og EG (4 til 5mM). Etanol ble kun påvist i små konsentrasjoner, og mest sannsynlig var hydrolyse det begrensende trinnet. Ved 5,25 dager (126 timer) var mengden av metan (mmol) en fjerdedel av sluttkonsentrasjonen (mmol) til eddiksyre.

Nedbrytningsproduktene til PEG-1000 og PEG-20000 ble nesten fullstendig nedbrutt innen 12 dager, mens for EG, DEG og PEG-400 akkumulerte eddiksyre uten noen påfølgende oksidasjon (figur 7.1). pH for EG, DEG og PEG-400 falt til 6,0 under vekstperioden, mens PEG-1000 og PEG-20000 beholdt en pH rundt 7,0 til 7,2.

Ved mikroskopisk vurdering påviste Dwyer og Tiedje (1984) at biomasse akklimatisert for EG, DEG og PEG-400 ble dominert av to morfologiske typer av bakterier. Disse ble isolert fra DEG biomasse og identifisert som *Methanobacterium* (HMB) og *Desulfovibrio* (SRB). Biomasse akklimatisert for PEG-1000 og PEG-20 000 inneholdt mindre karakteristisk, og mer varierte morfologiske typer av bakterier. En uke etter overførsel til ferskt medium inneholdt begge prøvene et stort antall av *Methanosarcina* (AMB).

I forsøkene ble det utført målinger på nedbrytningshastighet og vekstutbytte. Resultatene viste en nedgang i nedbrytningshastighet ved økt molekylvekt til substratene. Den oppgitte vekstutbytte faktoren ble funnet ved at det ble tatt prøver ved start og etter 5,25 dager (126 timer) og beregnet ved å bestemme protein konsentrasjon. Vekstutbyttet ble dermed uttrykt som mikrogram av protein dannet per mmol av etylenoksid enheter nedbrutt. Det ble påpekt at rapportert vekstutbytte for DEG biomasse kunne være for lavt på grunn av etanol ikke ble fullstendig oksidert til eddiksyre (Figur 7.1). Produksjonshastighet av intermediære produkter (etanol og eddiksyre), karbon gjenvinning og vekstutbytte for de ulike substratene er vist i tabell 7.1 [15].

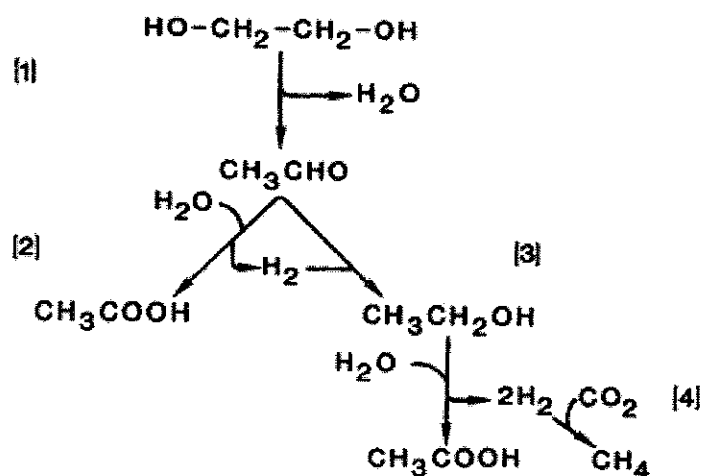
Tabell 7.1 Resultater på nedbrytningshastighet og vekstutbytte [15].

Substrat	Hastighet produkt dannelse (mM C ₂ U/h)*	% karbon gjenvinning	Utbyttefaktor (µg/mmol av C ₂ U*)	Utbyttefaktor**	
				(gKOF/gKOF)	(gKOF/gVSS)
EG	0,84 ± 0,04	86-88	144	0,0047	0,0067
DEG	0,73 ± 0,05	85-89	148	0,0048	0,0068
PEG-400	0,66 ± 0,03	69-75	182	0,0058	0,0082
PEG-1000	0,36 ± 0,04	59-63	437	0,0141	0,0201
PEG-20000	0,13 ± 0,01	84-87	512	0,0165	0,0234

*Verdiene er uttrykt ved mM etylenoksid nedbrutt, som tilsvarer etanol og eddiksyre (enheter som inneholder to karbonatomer, C₂ U). En produktdannelse på 0,5 mM eddiksyre og 0,5 mM etanol per time ble antatt til å indikere en hastighet på 1.0 mM etylen oksid enheter metabolisert per time. **Verdiene er beregnet ut i fra µg/mmol av C₂ U, antatt at VSS består av 55 % protein.

Det relativt høyere vekstutbytte for substratene med høy molekylvekt var uventet og disse resultatene kunne skyldes enten en økning av vekstutbyttet på grunn av metabolisering av eddiksyre, eller på grunn av forskjeller i metabolisme mellom dominerende bakteriegrupper.

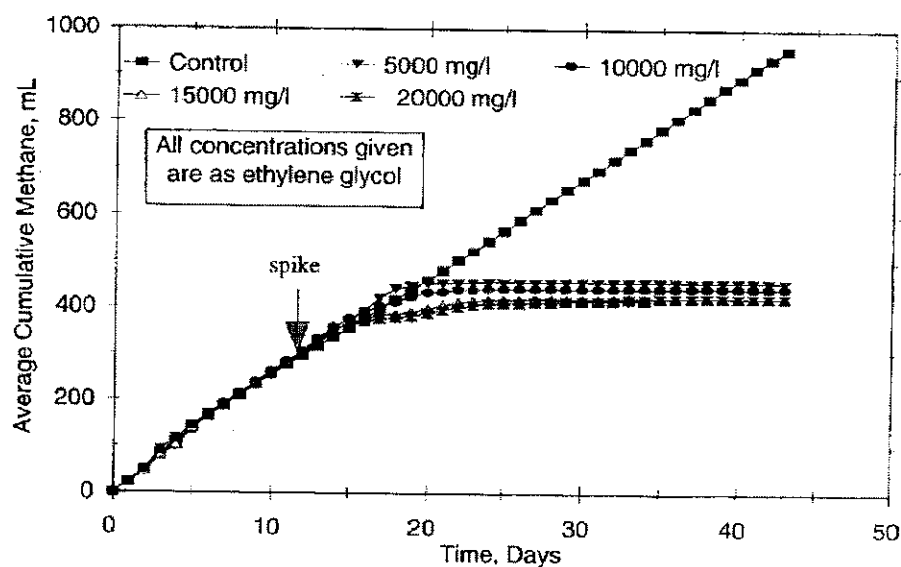
Basert på identifisering og sekvensen av dannede reaksjonsprodukter ble det foreslått foreslo en nedbrytningsrute for EG, vist ved figur 7.2.

**Figur 7.2** Foreslått nedbrytningsrute for ED av metan produserende bakterier [15].

EG dehydreres til acetaldehyd som deretter omdannes til eddiksyre og etanol. Etanol blir omdannet til eddiksyre, og hydrogen produsert fra denne reaksjonen blir omdannet til metan. Ut i fra støkiometri og sekvensen på reaksjonsproduktene som ble målt, figur 7.1, ble det

diskutert at andre nedbrytningsruter virker usannsynlige, selv om andre muligheter finnes. En mulighet er at ED kan bli hydrert til etanol med hydrogen fra acetaldehyde oksidasjonen til eddiksyre, men dette vil kreve spesielle enzymer og er dermed mindre sannsynlig.

Stewart et al (1995) [16] studerte blant annet effekten av ulike konsentrasjoner av EG på eddiksyre forbrukende metanproduserende bakterier. Det ble utført en anaerobisk toksisitetstest (ATA) på 35 °C ved at biomasse dyrket med glukose og eddiksyre ble tilsatt 50µl eddiksyre per dag (1120mgCOD/l·d). Når det ble oppnådd en konstant biogassproduksjon (etter 11dager) ble det tilsatt 5000, 10000, 15000 og 20000mg/l med EG. Eddiksyren som ble tilsatt ble justert daglig for å ikke over stige 1120 mg COD/l. Effekten av dette på eddiksyreforbruket ble sammenlignet med kontroll uten tilsatt ED. Inhibering ble definert ved en nedgang i metan produksjon sammenlignet med kontroll. Resultatene fra ATA er gjengitt i figur 7.3 [16].

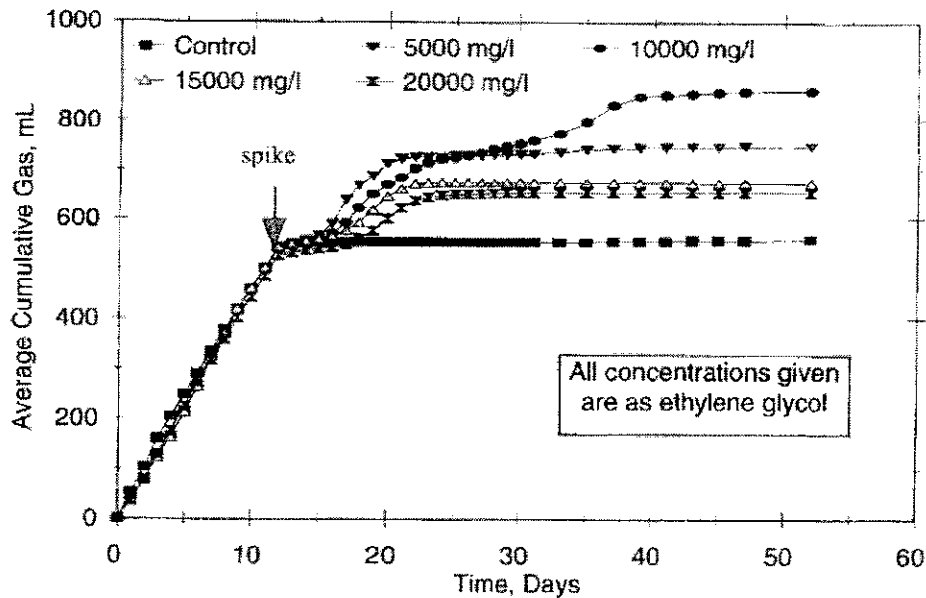


Figur 7.3 ATA for EG [16].

Figur 7.3 viser at eddiksyreforbruket ble fullstendig inhibert av EG for alle fire tilsatte konsentrasjoner. Det ble konkludert med at dette skyldes at bikarbonatalkaliniteten ble oppbrukt, ettersom pH ble redusert til mellom 4,7 og 5,4, og grunnen til pH reduksjonen var at EG ble omdannet til korte fettsyrer (eddiksyre).

Det ble også sett på bionedbrytbarhet, og hvilke intermediære produkter som ble dannet under nedbrytningsprosessen ved at det ble utført biokjemisk metan potensial (BMP) test. Dette ble

utført på samme måte som ATA, men eddiksyre ble kun tilsatt frem til dagen før EG ble tilsatt. Resultater fra BMP er gjengitt i figur 7.4 og tabell 7.2 [16].



Figur 7.4 BMP for EG [16].

Tabell 7.2 BMP test resultater [16].

EG (mg/l)	Gjenværende EG (mg/l)	Fjerning (%)	VSS Start (mg/l)	VSS Slutt (mg/l)	pH Slutt*	Eddiksyre (mg/l)	Propionat (mg/l)
5000	< 5	> 99,9	2410	1815	6,7	< 1	< 1
10000	< 5	99,9	2320	1785	7,2	< 1	< 1
15000	173	98,8	2540	1900	5,0	5335	54
20000	205	99,0	2905	2670	4,8	6977	220

*Gjennomsnittlig pH ved start var 7,0.

BMP test viste at gassproduksjonen for 5000mg/l EG var 74-79% av teoretisk, og det ble kun påvist korte fettsyrer (<1mg/l) ved avsluttet test. EG konsentrasjon på 10000mg/l produserte 72-74% av teoretisk gassproduksjon. For 15000 og 20000 mg/l EG var gassproduksjonen kun 15-17 % av teoretisk verdi for 15000mg/l, og 9-14 % av teoretisk verdi for 20000 mg/l. Denne gassen ble produsert før pH inhiberingen skjedde. Det ble påvist eddiksyre, propionsyre og spor av propanol, etanol, acetaldehyd eller etylenoksid, og en komponent med molekyl vekt på 70 g/mol som kunne være vinyleter.

Ved å anta at alt EG ble omdannet til eddiksyre ble det beregnet et forhold mellom total potensiell eddiksyre konsentrasjon (fra EG og tilsatt eddiksyre) og tilgjengelig bikarbonat alkalinitet (TPHAc/BA). Bikarbonat alkalinitet i kontroll ble målt fra 4300mg/l til 4700mg/l som CaCO₃ (43-47mM). Det ble observert at en høy EG konsentrasjon resulterte i et høyt forholdstall, og at 4,3 TPHAc/BA var den maksimale mengden av ED som kunne tilsettes, vist i tabell 7.3,

Tabell 7.3 Potensiell eddiksyre konsentrasjon og inhibering for ATA og BMP [16].

EG (mg/l)	Ekvivalent eddiksyre (mM)	Tilsatt eddiksyre		Obsvert inhibering	
		ATA (mM)	TPHAc/BA* ATA BMP	ATA	BMP
5000	101	112	4,53 2,15	JA	NEI
10000	202	56	5,49 4,3	JA	NEI
15000	303	37,3	7,24 6,45	JA	JA
20000	404	37,3	9,39 8,6	JA	JA

*Total potensiell eddiksyre/ tilgjengelig bikarbonat alkalinitet, antatt 47 mM som tilgjengelig alkalinitet.

Stewart et al (1995) konkluderte ut i fra disse resultatene at anaerob behandling med EG konsentrasjon høyere enn 10000mg/l med bikarbonat alkalinitet fra 4500mg/l til 5000mg/l som CaCO₃ ikke er mulig på grunn av pH inhibering. Da må mer alkalinitet tilsetts.

I studiet av Schonberg et al (1997) [17] ble det blant annet sett på anaerob behandling av avfallsvann som inneholdt høye konsentrasjoner av EG (2300 mg/l), formaldehyd (473 mg/l) og acetaldehyde (27 mg/l), og lave konsentrasjoner (>50mg/l) av andre forbindelser. Det ble utført ATA (35 °C) ved at biomasse dyrket med eddiksyre ble tilsatt avfallsvann med TOC konsentrasjoner fra 54 mg/l opp til 1392 mg/l. Ingen av prøvene viste inhibering av gass produksjon, og høy TOC konsentrasjon resulterte i en høyere gass produksjon [17]. De konkluderte med at behandling av bl.a. EG vil ikke være problematisk i en anaerob prosess.

I studiet av Schoenberg et al. (2000) [18] ble kinetikken ved anaerob nedbrytning av propylenglykol (PG) basert og EG basert avisingvæske for fly (Type 1 ADF) karakterisert ved bruk av suspendert vekst i sekvensiell batch reaktorer (SBR). Første-ordens nedbrytningskonstanter ble bestemt for kontinuerlig gjennomstrømnings systemer (CFSTR) og for SBR system. Det ble også sett på effekt av temperatur og substrat fødekonsentrasjon i CFSTR.

CFSTR hadde substrat fødekonsentrasjon på 9000 mgKOF/l og oppholdstid (SRT) ble satt til 15 dager. Ved oppnådd steady state ble det tatt prøver til analyse av intermediære produkter, og produsert gass ble analysert for andel metan innhold. Deretter ble oppholdstiden redusert og nye prøver ble tatt etter steady-state pånytt ble oppnådd. Resultatene for løst KOF i utløp og konsentrasjon av intermediære nedbrytningsprodukter er gjengitt i tabell 7.4. for PG og tabell 7.5 for EG.

Tabell 7.4 PG-basert Type 1 ADF [18].

<i>SRT</i> (d)	<i>KOF_{utløp}</i> (mg/l)	<i>n-Propanol</i> (mg/l)	<i>Eddiksyre</i> (mg/l)	<i>Propionsyre</i> (mg/l)	<i>Smørsyre</i> (mg/l)
15	194	ND	<5	<5	ND
12	160	ND	7,2	ND	ND
11	176	ND	<5	<5	ND
10	202	ND	<5	ND	ND
8,6	198	ND	53	ND	ND
7,5	730	ND	91	300	5,9
6,7	825	<5	59	320	5,7
6,0	933	ND	56	370	5,7
5,5	1020	ND	34	460	9,4
5,0	1220	29	20	550	9,6
4,5	1760	42	21	960	10
4,0	7350	400	42	4000	8,1

ND= ikke detektert.

Tabell 7.5 EG-basert Type 1 ADF [18].

<i>SRT</i> (d)	<i>KOF_{utløp}</i> (mg/l)	<i>Etanol</i> (mg/l)	<i>Eddiksyre</i> (mg/l)	<i>Propionsyre</i> (mg/l)	<i>Smørsyre</i> (mg/l)
15	124	ND	<5	<5	ND
10	109	ND	<5	17	ND
7,5	220	ND	52	45	<5

For PG-basert Type 1 ADF ble det påvist en diskontinuitet i steady state løst KOF i utløp ved rundt 8 dagers oppholdstid, og igjen ved rundt 4 dager, som sannsynligvis indikerer tap av kritiske bakteriepopulasjoner (tabell 7.4). Det ble derfor bestemt førsteordens hastighetskonstanter separat med data mellom 8 til 15 dager, og fra 4 til 8 dagers oppholdstid. Førsteordens substratfjerningskonstantene var $3,5 \text{ d}^{-1}$ mellom 15 og 8 dager, og $1,52 \text{ d}^{-1}$

mellom 8 og 4 dager. Differansen skyldes at biomasse ikke er del av substratfjerningskonstantene, og ved kort oppholdstid ble det indikert tap av biomasse. For EG-basert Type 1 ADF ble det ikke oppnådd steady state ved 6 dagers oppholdstid, og første-ordens kinetisk konstant på $5,24 \text{ d}^{-1}$ ble bestemt for regionen mellom 7,5 og 15 dagers oppholdstid.

Temperatur effekt på nedbrytningsprosessen ble undersøkt ved at temperaturen ble redusert mens oppholdstid og fødekonsentrasjon ble holdt konstant (15 dager, 9000 mgKOF/l). Resultatene er gjengitt i tabell 7.6 og tabell 7.7.

Tabell 7.6 Temperatur effekt på PG-basert Type 1 ADF ved steady state [18].

Temperatur (°C)	KOF _{utløp} (mg/l)	n-Propanol (mg/l)	Eddiksyre (mg/l)	Propionsyre (mg/l)	Smørsyre (mg/l)
35	204	-	-	-	-
30	235	ND	40	8,3	<5
25	344	ND	80	18	<5
20	5350	ND	450	2300	80
15	7350	300	130	4200	15

Tabell 7.7 Temperatur effekt på EG-basert Type 1 ADF ved steady state [18].

Temperatur (°C)	KOF _{utløp} (mg/l)	Etanol (mg/l)	Eddiksyre (mg/l)	Propionsyre (mg/l)	Smørsyre (mg/l)
35	128	-	-	-	-
30	111	ND	<5	5,7	ND
25	245	ND	64	41	<5
20	6820	150	5600	69	ND

Resultatene viste en lav temperatur effekt på anaerob nedbrytning av både PG og EG fra 35 °C ned til 25 °C, og stor temperatur effekt ved temperatur lavere enn 25 °C. En skarp skille mellom balansert og ustabil prosess, og ikke en progressiv nedgang ble observert for begge substratene (tabell 7.6 og 7.7).

Effekt av substrat fødekonsentrasjon ble undersøkt ved at konsentrasjonen i fødestrømmen ble økt, mens oppholdstid og temperatur ble holdt konstant (15 dager, 35 °C). Resultatene er gjengitt i tabell 7.8 og tabell 7.9.

Tabell 7.8 Substrat fødekonsentrasjon effekt på PG-basert Type 1 ADF ved steady state [18].

<i>Føde kons.</i> (mgKOF/l)	<i>KOF_{utløp}</i> (mg/l)	<i>n-Propanol</i> (mg/l)	<i>Eddiksyre</i> (mg/l)	<i>Propionsyre</i> (mg/l)	<i>Smørsyre</i> (mg/l)
9000	176	-	-	-	-
12000	338	ND	8,7	ND	ND
15000	347	ND	11	<5	ND
20000	14600	53	80	10200	<5

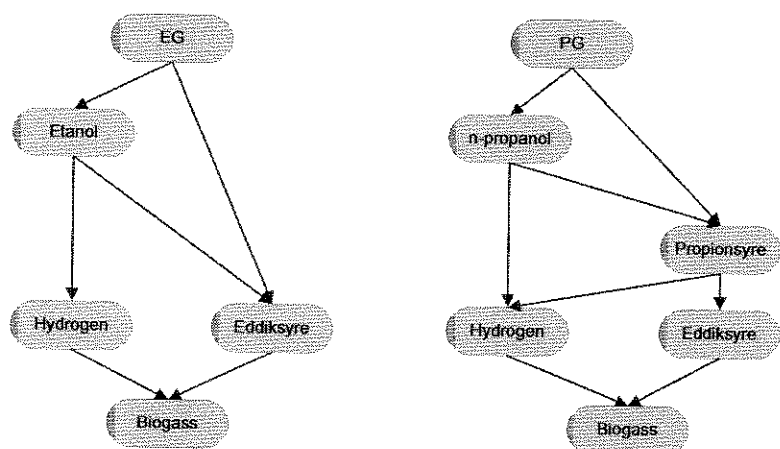
Tabell 7.9 Substrat fødekonsentrasjon effekt på EG-basert Type 1 ADF ved steady state [18].

<i>Føde kons.</i> (mgKOF/l)	<i>KOF_{utløp}</i> (mg/l)	<i>Etanol</i> (mg/l)	<i>Eddiksyre</i> (mg/l)	<i>Propionsyre</i> (mg/l)	<i>Smørsyre</i> (mg/l)
9000	88	-	-	-	-
12000	179	-	5,7	6,4	ND
15000	261	-	7,0	7,4	ND
20000	726	<5	160	180	ND
25000	16900	650	13800	81	ND

En skarp skille i steady state utløps løst KOF ble sett for begge substratene ut i fra data i tabell 7.8 og tabell 7.9. Det er tydelig at syreakkumulering forårsaket inhiberingen ved høyest substratkonsentrasjon hhv propionsyre for PG og eddiksyre for EG.

Batch kinetikk studier ble utført under steady state med 15 dagers oppholdstid, 35 °C og substrat fødekonsentrasjon på 9000 mgKOF/l ved at endring i løst KOF ble målt over en 24 timers periode. En batch første-ordens nedbrytningshastighets konstant på 1,94 d⁻¹ ble bestemt for PG-basert Type 1 ADF, mens en verdi på 3,49 d⁻¹ ble bestemt for EG-basert Type 1 ADF.

Det ble funnet lavere kinetiske konstanter for PG-basert Type 1 ADF for både CFSTR og for batch, og dette skyldes mest sannsynlig at PG og EG har ulike anaerobe nedbrytnings veier. PG blir omdannet til n-propanol og propionsyre, n-propanol blir omdannet til propionsyre, og propionsyre blir deretter omdannet til eddiksyre. EG blir omdannet til etanol og eddiksyre, og etanol blir deretter omdannet til eddiksyre. Dette er vist i figur 7.5.



Figur 7.5 Nedbrytningsrute for anaerob nedbrytning av EG og PG.

Dannelsen av propionsyre fra n-propanol ved nedbrytning av PG resulterer i et ekstra metabolsk trinn i forhold til nedbrytning av EG. Anaerobisk oksidasjon av propanol og etanol har omtrent samme sensitivitet på hydrogen konsentrasjon, mens oksidasjon av propionsyre er spesielt sensitiv på hydrogen inhibering. Ut i fra dette er det sannsynligvis anaerobisk oksidasjon av propionsyre som fører til lavere nedbrytningshastighet for anaerob nedbrytning av PG-basert Type 1 ADF.

Zitomer og Tonuk (2003) [19] rapporterte kontinuerlig gjennomstrømning og batch kinetikk data ved anaerob nedbrytning av PG-basert ADF i CSTR, AF, og FB bioreaktorer ved at det ble bestemt nedbrytningshastighet og KOF konsentrasjoner i utløpet for hver reaktor. Det ble også sett på effekten av temperatur på nedbrytningshastigheten. Nulte-ordens uttrykk ble benyttet til å bestemme maksimum spesifikk nedbrytningshastighet ut i fra analyse av batch data. Daglige innløp og utløp KOF analyse resultater for kontinuerlig gjennomstrømning er gjengitt i tabell 7.10.

Tabell 7.10 KOF analyser resultater ved kontinuerlig gjennomstrømning[19].

Reaktor	Organisk belastning		Innløp KOF _i (mg/l)	Utløp KOF _e (mg/l)	KOF fjerning (%)	VSS i aktivt volum (mg/l)	Spesifikk KOF fjernings rate k_{35} * (mgKOF/mg VS-dag)
	(gKOF/l-dag)	HRT (t)					
CSTR	0,60	720	18320 ± 660	1010 ± 300	95	670 ± 120	0,86 ± 0,24
AF	2,9	10	980 ± 60	340 ± 100	65	5680 ± 120	0,35 ± 0,08
FB	11	4,5	2180 ± 200	290 ± 210	87	17430 ± 1200	0,58 ± 0,18

* $k_{35} = [(KOF_i - KOF_e) \cdot Q] / (VA \cdot VS)$, der k_{35} = spesifikk KOF fjerningshastighet ved 35°C (mgKOF/mgVS-dag),

KOF_i og KOF_e = gjennomsnittlig filtret KOF konsentrasjon i hhv. innløp og utløp (mg/l),

Q = væskestrøm (l/dag), VA = aktivt reaktor volum (l), og VS = volatilt fast stoff.

FB inneholdt den høyeste konsentrasjonen av biomasse, mens CSTR inneholdt laveste biomasse konsentrasjon, dette gjenspeiler den organiske belastningen til de ulike reaktorene (tabell 7.10). Basert på KOF fjerning og suspendert fast stoff målinger ble observert vekstutbytte (Y_{obs}) for PG-basert ADF på $0,034 \pm 0,0086 \text{g(VSS)/gKOF}$ estimert fra CSTR data (SRT=30dager).

CSTR spesifikk KOF fjerningshastighet ved 35 og 24 °C ble bestemt fra batch data til henholdsvis 0,78 og 0,46 mgKOF/mgVSS·dag. AF og FB batch kinetikk resultater er gjengitt i tabell 7.11.

Tabell 7.11 AF og FB batch resultater [18].

Temperatur (°C)	Spesifikk KOF fjernings hastighet (mgKOF/mgVSS·dag)	KOF fjerningshastighet for hele prosessen (mgKOF/l·-dag)
AF 35	$0,41 \pm 0,017$	2,3
AF 24	$0,19 \pm 0,0058$	1,1
FB 35	$0,93 \pm 0,0$	16,2
FB 24	$0,28 \pm 0,012$	4,9
FB 11	$0,028 \pm 0,0012$	0,49

Spesifikk fjerningshastigheter for CSTR og FB var høyere enn i AF bioreaktor. Lavere spesifikke hastigheter ved AF skyldes mest sannsynlig dårlig kontakt mellom biomasse og substrat i disse reaktorene ved at det ble observert at biomassen hadde dannet relativ tykk biofilm og store slamopphopninger ved bunnen av bioreaktoren. Selv om spesifikk KOF fjerningshastigheten var relativ høy i CSTR var biomasse konsentrasjonen lav og derfor var KOF fjerningshastigheten for hele prosessen (mgKOF/l·d) lav sammenlignet med AF og FB. AF hadde relativ høy biomasse konsentrasjon og derfor også relativ høy KOF fjerningshastighet for hele prosessen, selv om spesifikk hastighet var lav. FB immobiliserte høy biomasse og hadde den høyeste KOF fjerningshastigheten for hele prosessen.

Ut i fra spesifikke hastighetskonstanter og temperatur ble temperatur effekten beregnet ut i fra Arrhenius likning (likning 5-4) for AF og FB. Gjennomsnittlig Θ verdi var på $1,11 \pm 0,038$ (11 til 35 °C).

7.2 Kommentar til litterære funn

Dwyer og Tiedje (1984) viste at under anaerob nedbrytning blir metan også produsert fra andre intermediære produkter foruten eddiksyre. Ut i fra figur 7.1 kan det ses at EG omdannes raskt av acidogene bakterier til eddiksyre og etanol. Acidogenebakterier har en høy veksthastighet og EG blir fullstendig nedbrutt inne to dager. Deretter observeres en stabil eddiksyre konsentrasjon på 20mM fra 1,5 til 3 dager som indikerer at 50 % av EG er blitt omdannet til eddiksyre. Etter 3 dager økes eddiksyre konsentrasjonen omvent proporsjonalt med etanol konsentrasjonen ved at etanol ble oksidert til eddiksyre og hydrogen. Dette ble trolig utført av acetogene bakterier og på grunn av lav veksthastighet til disse startet oksidasjonen av etanol først etter 3 dager. Nedbrytningen av DEG viste et noe annerledes bilde sammenlignet med EG ved at metan produksjonen startet etter kun 1 dag (24 timer), og at etanol ikke ble fullstendig nedbrutt (figur 7.1). Det ble konkludert med at etanol ble oksidert under forbruk av DEG. Påvisning av at biomassen var dominert av *Methanobacterium* (HMB) og *Desulfovibrio* (SRB), som kan vokse symbiotisk, bekreftet at metan ble produsert av hydrogen fra oksidasjonen av etanol. Andre alternativer kan være at metan i tillegg også ble produsert av AMB fra etanol, eller at HMB danner metan fra hydrogen produsert av acidogene bakterier eller SRB. Figur 7.1 viser at eddiksyrekonsentrasjonen først når et platå etter 2,1 dager, for deretter å fortsette å stige opp mot 40mM. Dette kan være en indikasjon på at metan ble først dannet fra acetogen oksidasjon først etter 2,8 dager (68 timer).

Resultatene viste at det ikke ble produsert metan fra eddiksyre i løpet av 5,4 dager (130 timer) ved nedbrytning av EG (figur 7.1), og dermed at vekst kinetikken til AMB vil virke bestemmende for denne prosessen. Fra figur 5.1 vises det at *Methanosarcina* (AMB) krever en SRT fra 3 til 5 dager, mens *Methanosaeta* må ha en SRT > 12 dager. Fra tabell 3.5 har *Methanosarcina* μ_{maks} på 0,336 1/d, mens *Methanosaeta* har μ_{maks} på 0,072 1/d. Tabell 7.12 viser oppgitte kinetiske verdier i litteraturen [1,5,7] for anaerob vekst på eddiksyre.

Tabell 7.12 Kinetiske verdier for vekst på eddiksyre ved 35 °C [1,5,7].

	μ_{maks} 1/d	K_S	K_d
Eddiksyre	0,30-0,40	60-200	0,01-0,04

Lav vekst hastighet til AMB på eddiksyre førte til akkumulering av eddiksyre og dermed reduksjon av pH til 6,0, som vil inhibere vekst av metan produserende bakterier. Det ble derfor heller ikke påvist Methanosarcina i prøvene med EG, DEG og PEG-400.

PEG-1000 og PEG-20000 ble nesten fullstendig omdannet til biogass i løpet av 12 dager og beholdt en pH rundt 7,0 til 7,2. Dette skyldes antakelig at substratene måtte hydrolyseres før acidogene bakterier kunne omdanne dem til eddiksyre og etanol, og AMB fikk dermed en tiltrekkelig SRT til å omdanne eddiksyre til metan slik at pH ikke ble redusert i disse prøvene. Når det gjelder vektutbytte ble det funnet høyere vekstutbytte for substratene med høy molekylvekt. Grunner til dette kunne ut i fra Dwyer og Tiedje (1984) være enten en økning av vekstutbyttet på grunn av metabolisering av eddiksyre, eller på grunn av forskjeller i metabolisme mellom dominerende bakteriegrupper. I tillegg til dette kan også en årsak være at vekstutbytte ble kalkulert ved 5,25 dager (126 timer) for alle fem substratene og siden det ble påvist en nedgang i nedbrytningshastighet ved økt molekylvekt, kan det antas høyere biomassekonsentrasjon ved fem dager for substrater som krevde en lengre nedbrytningstid. Fra figur 7.1 ser det ut at EG ble fullstendig nedbrutt innen to dager, og har derfor antagelig en lavere biomasse konsentrasjon ved fem dager når det kun er eddiksyre igjen som substrat. Dette kan også være årsaken til lave vekstutbytte verdier for samtlige substrater.

Resultater fra ATA studien i Stewart et al (1995) viste at den anaerobe prosessen er sensitiv ovenfor en høy organisk belastning ved at acidogene bakterier produserer sure fermenteringsprodukter raskere enn acedogene og metan produserende bakterier har kapasitet til å forbruke dem. Dette skyldes at acidogene bakterier har en høyere veksthastighet, noe som kan føre til en forsurning av den anaerobe prosessen ved høy organisk belastning, vist ved figur 5.3.

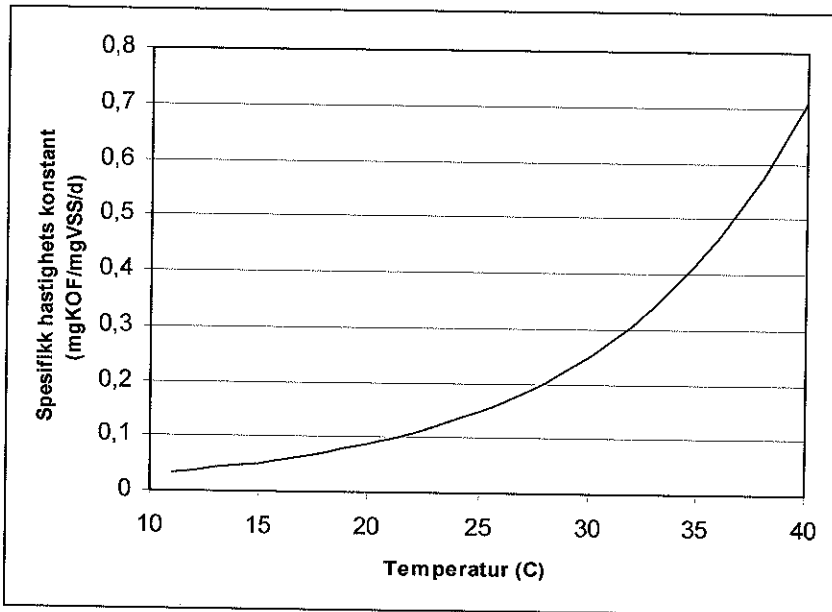
Det ble oppgitt en daglig teoretisk gassproduksjon på 44 ml/d. Man kan se i figur 7.4 at etter 11 dager var det blitt produsert 500ml gass, noe som er 3,3 % over den oppgitte teoretiske verdien. Ved å beregne teoretisk gass produksjon etter 11 dager basert på tilsatt KOF ved at det ble tilsatt 616 mg KOF (1120mg KOF·11dager/20ml (50ml prøver)). Dette vil gi en teoretisk metanproduksjon på 246,5ml (0,4 lCH₄/gKOF), og en teoretisk biogassgass produksjon på 492,5ml (50 % CH₄). Dette tilsvarer en daglig teoretisk gassproduksjon på 44,8 ml/d, og ligger også under den observerte metanproduksjonen fra figur 7.3 på 250ml, og observert gassproduksjon fra figur 7.4 (500ml) etter 11 dager. Disse beregningene har ikke medregnet at en andel på rundt 5 % av substratet vil bli benyttet til biomasse vekst. På samme

måte kan en beregne teoretisk gassproduksjon for 5000mg/l og 10000mg/l EG til 206,4ml og 412,8ml. Ut i fra figur 7,4 ble det produsert 190ml gass fra 5000mg/l EG som tilsvarer 92,2 % av teoretisk gassproduksjon, og 300ml gass i fra 10000 mg/l EG som tilsvarer 72,8% av teoretisk gassproduksjon. Beregningen for 5000mg/l EG stemmer ikke overens med Stewart et al (1995) der det ble rapportert at gassproduksjon for 5000mg/l EG var 74-79% av teoretisk verdi. Beregningen for 10000mg/l EG stemmer derimot med Stewart et al (1995) som oppgav at gassproduksjon for 10000mg/l EG var 72-74% av teoretisk gassproduksjon. I mine beregninger antas det at alt substratet blir omgjort til biogass, og det er derfor ikke tatt hensyn til at biomasse konsentrasjonen var lavere ved slutten enn starten av forsøket, vist i tabell 7.2. På grunn av at EG ble fullstendig nedbrutt og at det ikke ble påvist intermediære produkter (Tabell 7,2) kan det antas at det er en lavere andel av karbondioksid i biogassen som er årsaken til en lavere biogass produksjon. Dette kan også være årsaken til ulike teoretiske gassproduksjons verdier. Stewart et al (1995) oppgav kumulativ metanproduksjon per dag for ATA (figur 7.3) i mens BMP test som er oppgitt i kumulativ gassproduksjon per dag (figur 7.4). Kan se ut i fra figur 7.3 at det ble dannet 258ml metan, mens figur 7.4 viser en biogassproduksjon på 462ml etter 10 dager. Dette gir en andel metan i biogass på 55,8 %, som er høyere enn forventet ved at teoretisk andel av metan i biogass for eddiksyre er 50 % (likning 3-11 og tabell 3.1). Dette kan skyldes at mengde av karbondioksid i produsert biogass er vanligvis lavere enn teoretisk andel på grunn av karbondioksid har relativ høy løselighet i vann og kan bli bundet til vann fasen [3]. Ved å benytte en metan andel i biogassen på 67 % vil biogassproduksjonen være tilnærmet lik teoretisk produksjon for prøve med 5000 mg/l EG. For prøve med 1000 mg/l EG kan det ses i figur 7.4 at mellom dag 20 og 35 var biogassproduksjonen lavere enn 44 ml/d, som tyder på at nedbrytningsprosessen ble inhibert trolig på grunn av redusert pH. Den reduserte biogassproduksjonen (ml/d) kan være årsaken til ca 27 % lavere biogassproduksjon (ml/gKOF).

Schonberg et al (1997) viste at avfallsvann med TOC konsentrasjon opptil 1392mg/l ikke førte til inhibering av den anaerobe prosessen. Dette var forventet ut i fra resultatene i Stewart et al (1995) som observerte ingen inhibering for 8506mgTOC/l, beregnet ut fra BMP test prøve med 10000 mgEG/l som ble totalt tilsatt 25220mgKOF/l (tabell 7.3). I motsetning til 9068mgTOC/l, beregnet ut fra ATA test prøve med 5000 mgEG/l som ble totalt tilsatt 25490mgKOF/l (tabell 7.3), som førte til inhibering av den anaerobe prosessen på grunn av akkumulering av fettsyrer og fall i pH.

Schoenberger et al. (2000) påviste lavere kinetiske konstanter for PG enn EG og konkluderte med at dette skyldes at PG og EG har ulike anaerobe nedbrytningsveier. Siden symbiotisk nedbrytning av propionsyre frigir 25,6 kJ/mol, mens symbiotisk nedbrytning av etanol og propanol frigir rundt 58 kJ/mol, kan det forventes en raske vekst på etanol og propanol i forhold til vekst på propionsyre. Omdanning av eddiksyre til metan og karbondioksid (AMB) frigir 31,0 kJ/mol og ligger litt over energien frigitt ved symbiotisk nedbrytning av etanol som må deles mellom acetogene bakterier og HMB ($58,15/2=29,06$ kJ/mol) [24]. I tabellene 7.5, 7.7 og 7.9 akkumulerte eddiksyre under steady state ved redusert SRT, temperatur, og ved økning av fødekonsentrasjon, mens etanol enten ikke ble påvist eller kun funnet i lave konsentrasjoner. Dette kan indikere at AMB kan bruke mindre av den frigitte energien til vekst og har derfor lavest substrat forbrukshastighet ved anaerob nedbrytning av EG. Tilsvarende akkumulerte propionsyre ved nedbrytning av PG (tabell 7.4, 7.6 og 7.8) og symbiotisk vekst av acetogene bakterier og HMB vil virke begrensende ved anaerob nedbrytning av PG.

Zitomer, D., H og Tonuk, G., U. (2003) viste at substrat forbrukshastighet påvirkes av substrat konsentrasjon, kontakten mellom substrat og biomassen, biomassekonsentrasjon (oppholdstid) og temperatur. Når det gjelder temperatur effekten ble Θ beregnet til $1,11 \pm 0,038$ som stemmer med tidligere rapportert temperatur effekt i kap. 5.3, i motsetning til Schoenberg, Veltman og Smitzenbaum (2000) der resultatene viste en lav temperatur effekt på anaerob nedbrytning av både PG og EG fra 35 °C ned til 25 °C (tabell 7.6 og 7.7). Ved å anta en spesifikk substrat forbrukshastighet på 0,42 mgKOF/mgVSS·d ved 35 °C kan effekten på temperatur illustreres i figur 7.6.



Figur 7.6 Effekt av temperatur på spesifikk hastighets konstant. $\Theta=1,11$.

Denne verdien for substratforbrukshastighet kan brukes til å beregne nødvendig bioreaktorvolum ved et gitt avfallsvann. Et slikt eksempel er vist under for avløpsstrøm (Q) på $1000 \text{ m}^3/\text{d}$, innløpskonsentrasjon på 1000 mg/l (C_i) og krav i utløp på 100 mg/l (C).

$$V = \frac{Q(C_i - C)}{k \cdot C} = \frac{1000 \cdot 900}{0,42 \cdot 100} = 21429 \text{ m}^3 \Rightarrow \frac{21429}{1000} = 21,4 \text{ d} \quad (35^\circ\text{C}) \quad (7-3)$$

$$\frac{1000 \cdot 900}{0,15 \cdot 100} = 60000 \text{ m}^3 \Rightarrow \frac{60000}{1000} = 60,0 \text{ d} \quad (25^\circ\text{C})$$

Dermed blir nødvendig bioreaktor volum ved 35°C 21429 m^3 og HRT på 21,4 dager, mens ved 25°C blir bioreaktor volum på 60000 m^3 og HRT på 60 dager, likning 7-3.

8. Konklusjon

Industriavfallsvann med EG ble gjennom litteraturstudium funnet til å være godt egnet til anaerob biologisk behandling. Nedbrytningen av EG skjer for det meste sekvensielt av hovedsakelig fire ulike bakterie grupper. Dette skjer ved at EG blir omdannet til etanol og eddiksyre av acidogene bakterier, etanol blir deretter omdannet til eddiksyre og metan gjennom symbiotisk nedbrytning med acetogene bakterier og HMB, mens eddiksyre blir omdannet til metan av AMB. Omdanning av EG til etanol og eddiksyre går raskt i forholdt til de andre reaksjonene, mens omdanning av eddiksyre til metan går sakte og vil virke begrensende på prosessen. Lav vekst hastighet på eddiksyre av AMB kan føre til akkumulering av eddiksyre og gi en indirekte inhibering av de metanproduserende bakteriene (AMB og HMB) på grunn av reduksjon av pH. For å oppnå en stabil prosess må det opprettholdes en relativ høy konsentrasjon av alkalinitet slik at økt produksjon av eddiksyre kan bli tolerert med minimalt nedgang i bioreaktor pH.

Slamproduksjon ved anaerob behandling er lav og vekstutbytte ligger på omkring 0,05 gVSS/gEG. Forutsatt 35 °C og at all EG vil bli nedbrutt og ender opp som metan og karbondioksid i tillegg til biomasse, vil det bli produsert 0,49 l CH₄/gEG (0,38 l CH₄/gKOF). Karbondioksidproduksjon vil være 0,29 l CO₂/gEG, som vil gi en teoretisk biogassproduksjon på 0,78 l biogass/gEG (62,5 % CH₄). På grunn av at ikke all produsert karbondioksid vil ende opp i gass fasen ettersom en del løses i væskefasen vil i praksis metan andelen i biogassen være på omkring 67 %, og biogassproduksjon vil da være 0,73 l biogass/gEG.

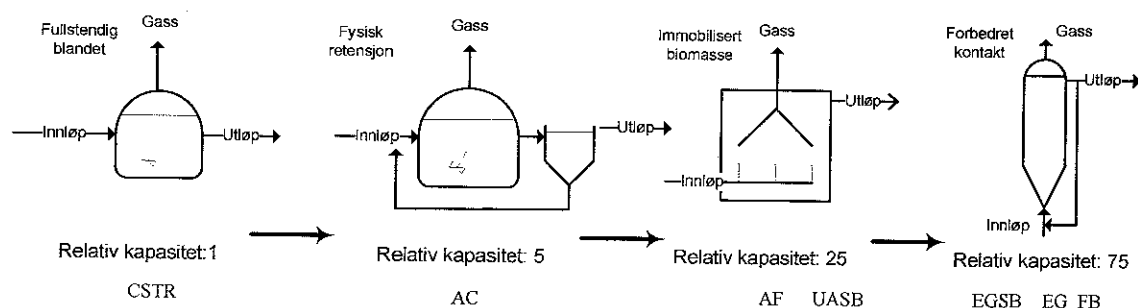
Spesifikk substratfjerningshastighet for EG ligger rundt 0,42 mgKOF/mgVSS·d ved 35 °C og det ble vist at fjerningshastighet avhenger av temperatur, substratkonsentrasjon, kontakt mellom avfallsvann og slam, og slamkonsentrasjon. Moderne høy-rate anaerobe bioreaktorer (EGSB, EB, FB) kan oppnå en svært høy slamkonsentrasjon og ha god kontakt mellom avfallsvann og slam, og kan derfor håndtere en organisk belastning på over 40 kgKOF/m³·d. Disse egenskapene gir muligheter til å behandle avfallsvann som før ikke var praktisk mulig anaerobt, som for eksempel avfallsvann med lav temperatur og lav substratkonsentrasjon.

Valg av type anaerob høy-rate bioreaktor må tas ut i fra karakteristikken til avfallsvannet som skal behandles. For avfallsvann som inneholder høy konsentrasjon av partikulært organisk

materiale vil reaktorer basert på suspendert vekst være best egnet, enten tradisjonell råtnetank (digester) eller AC prosess med sedimentering og resirkulering av slam. For avfallsvann med lavt innhold av partikulært materiale vil prosesser basert på granuler eller biofilm være bedre alternativer. Dannes det granulert slam er bioreaktorer som UASB og EGSB godt egnet, men ved redusert granulering er bioreaktorer som baseres på biofilmvekst som AF, EB og FB et bedre valg. For eksempel kan avfallsvann med høyt innhold av protein og fett ha en tendens til å forhindre slamgranulering. EGSB, EB og FB har høyest kapasitet og kan derfor ha relativt lite volum sammenlignet med de andre høy-rate anaerobe prosessene.

For behandling av avløpsvann med høyt innhold av EG kan alle prosessløsninger benyttes, men hvis den partikulære konsentrasjon er lav vil en høy-rate prosess være å foretrekke på grunn av mindre volumbehov. UASB oppnår en god blanding mellom avfallsvann og slam ved hjelp av biogassproduksjon i det granulerte slamm og væskegjennomstrømningen, mens EGSB har en høyere væskegjennomstrømning i forhold til UASB og er mindre avhengig av biogassproduksjon for å oppnå en god blanding av avfallsvann og slam. Dette gjør at EGSB vil bli mindre påvirket av redusert biogassproduksjon under en inhibert prosess enn en UASB bioreaktor. Reactorer basert på biofilm er også aktuelle, spesielt hvis den partikulære konsentrasjonen i avfallsvannet er lav.

Ved å benytte en bioreaktor basert på granulert vekst unngås kostnad ved at det ikke benyttes bæremateriale som ved bioreaktorer med biofilmvekst. Figur 9.1 viser relativ belastningskapasitet for ulike anaerobe prosesser.



Figur 8.1 Relativ belastningskapasitet for ulike anaerobe behandlings systemer [3].

9. Litteraturliste

1. Batstone, D.j., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M, Siegrist, H. og Vavilin, V.A. *Anaerobic Digestion Model no 1. IWA task group for mathematical modelling of anaerobic digestion processes*. IWA Scientific and Technical Report No. 13. IWA publishing, 2002.
2. Ydstebø, L. *Substrate generation for enhanced biological phosphorus removal between 5 og 20°C*. Dr. Ing. Thesis no 13. Universitetet i Stavanger, 2005.
3. Henze, M., Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A. og Brdjanovic, D. *Biological Wastewater Treatment. Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, 2008.
4. V.A. Vavilin a, B. Fernandez b, J. Palatsi b, X. *Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview* Flotats Waste Management 28, 939–951, 2008.
5. Grady, C.P.L Jr., Daigger, G.T. og Lim, H.C. *Biological wastewater treatment. Second Edition, Revised and Expanded*. 2. utgave, Marcel Dekker, 2009.
6. Hattori, S. *Syntrophic Acetate-Oxidizing Microbes in Methanogenic Environments*. Microbes Environ. Vol. 23, No 2, 118-127, 2008.
7. Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4. utgave, McGraw-Hill, New York, 2003.
8. Ydstebø, L. *Notater MOT220 Bioprosessanalyse*. Universitetet i Stavanger, 2008.
9. Jördening, H.-J. Og Winter J., *Environmental Biotechnology. Concepts and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
10. Parker, W.J. *Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion*. Bioresource Technology 96, 1832-1842, 2005.
11. Siegrist, H., Renggli, D. og Gujer, W. *Mathematical Modelling og Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment*. Wat. Sci. Tech. Vol. 27, No. 2, 25-36, 1993.
12. Chen, Y., Cheng, J.J. og Creamer, K.S. *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology 99, 4044-4064, 2008
13. <http://www.biothane.com>
14. <http://www.paques.nl>
15. Dwyer, D.F. og Tiedje, J.M. *Degradation of Ethylene Glycol and Polyethylene Glycols by Methanogenic Consortia*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 46, No.1, 185-190, 1983.

16. Stewart, J.M., Bhattacharya, S.K., Madura, R.L., Manson, S.H., og Schonberg, J.C. *Anaerobic treatability og selected organic toxicants in petrochemical wastes*. Wat. Res. Vol. 29, No. 12, 2730-2738, 1995.
17. Schonberg, J.C., Bhattacharya, S.K., Madura, R.L., Mason, S.H. og Conway, R.A. *Evaluation of anaerobic treatment of selected petrochemical wastes*. Journal of Hazardous Materials 53, 47-63, 1997.
18. Schoenberg, T., Veltman, S. og Switzenbaum, M. *Kinetics of anaerobic degradation og glycol-based Type I aircraft deicing fluids*. Biodegradation 12, 59-68, 2001.
19. Zitomer, D.H., og Tonuk, G.U. *Propylene Glycol Deicer Biodegradation Kinetics: Anaerobic Complete-Mix Stirred Tank Reactors, Filter, and Fluidized Bed*. Journal of Environmental Engineering, Vol. 129, No. 2, 2003.
20. www.meglobal.biz
21. Staples, C.A., Williams, J.B., Gordon, R.C. og Roberts, K.M. *Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review*. Chemosphere 43, 377-383 2001.
22. Hemström, K og Ljungquist, P. *Polyetylenglykol (PEG) i kosmetiska och hygieniska produkter*. Svenska Naturskyddsföreningen BRA MILJÖVAL, LundsUniversitet 2005.
23. Grov, A. *Notater MOT 200 Separasjonsteknologi*, Universitetet i Stavanger, 2007.
24. Kommedal, R. *Notater MOT 470 Miljøbioteknologi*, Universitetet i Stavavnger, 2007.