



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2022 30 stp
Fakultet for realfag og teknologi

Anaerob behandling av vannverksslam med dampeksplasjon som forbehandling

Anaerobic treatment of sludge from drinking water
plants with steam explosion as pretreatment

Vigleik Isaksen
Vann og miljøteknikk

Generally speaking, knowlegde of a malady is necessary to be able to handle it.

Egil T. Gjessing (1932–)

Professor Emeritus Universitetet i Oslo

Summary

Residues from the raw water are removed at the water treatment plants and collected, together with products from treatment processes, as sludge. The sludge contains a substantial amount of organic matter and has previously been landfilled, disposed to sanitary sewer, or used as soil improvement. To make better use of the organic matter in the sludge it has been investigated whether it is suitable as an energy source through anaerobic degradation and biogas production. To further improve the biogas yield, steam explosion at 4 and 8 barg with a retention time of 5 to 20 minutes, is used as pretreatment of the sludge.

Biochemical methane potential tests are conducted with sludge from Oset and Hurdalssjøen drinking water treatment plants. Both plants are located in Norway. The tests show that sludge without any pretreatment, has an inhibitory effect of 28 % (Oset) and 34 % (Hurdalssjøen) on the methane yield compared to the control samples containing only inoculum. The steam exploded sludge from Oset and Hurdalssjøen shows an additional inhibition of 12-16 % and 12-17 % respectively. The severity of steam explosion shows little to no connection to the degree of inhibition.

Sammendrag

Vannverksslam er et restprodukt fra rensing av drikkevann med et vesentlig innhold av organisk materiale. Slam av denne typen går ofte til deponering og jordforbedring, eller det sendes til kommunalt avløpsrenseanlegg. For å kunne utnytte slammet i større grad, er det undersøkt om det egner seg som energikilde ved å produsere biogass gjennom anaerob nedbrytning. For å øke biogassproduksjonen, er det benyttet dampekspløsjon som forbehandling ved 4 og 8 barg med oppholdstid 5 - 20 minutter.

Det er gjennomført biokjemisk metanpotensial-tester (BMP) med vannverksslam fra Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg. Testene viser at slam uten forbehandling har en inhiberende effekt på henholdsvis 28 % (Oset) og 34 % (Hurdalssjøen) på metanproduksjonen sammenlignet med kontrollprøvene uten tilsatt substrat. Det dampeksploderte slammet har en ytterligere inhiberende effekt på om lag 12-16 % og 12-17 % for henholdsvis Oset og Hurdalssjøen. Graden av dampekspløsjon virker å ha liten til ingen sammenheng med graden av inhibering.

Forord

Denne oppgaven er for meg, enden på masterstudiet Vann- og miljøteknikk ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet på Ås. Oppgaven har bydd på flere spennende og utfordrende temaer. Hjelpen og støtten jeg har mottatt har vært avgjørende for både sluttresultatet og motivasjonen underveis. Jeg vil særlig rette en stor takk til min hovedveileder John Morken. Han har vært behjelpelig hele veien med alt fra den faglige biten til det praktiske innen lab-arbeid. Jeg vil også takke veileder Lars J. Hem for blant annet verdifull innsikt til kjemien tilknyttet vannverksslam. Mye av arbeidet har foregått på biogasslaben på Vollebekk der jeg har fått en rekke innspill til oppgaven. Jeg vil spesielt takke Hege Bergheim for hjelp med innføring i det labtekniske, samt Roald Aasen og Linn Solli for deres deling av erfaringer tilknyttet lab-forsøk vedrørende biogass.

Til slutt vil jeg takke familie og venner for støtte underveis. Min far har vært en viktig diskusjonspartner, samt bidratt med korrekturlesing. Min mor, morfar og nærmeste venn Stian, har også hjulpet til med rettskriving. Dette setter jeg svært stor pris på. Hjertelig takk!

Ås, mai 2022

Vigleik Isaksen

Innhold

Abstract	iii
Sammendrag	v
Forord	vii
Innhold	ix
Figurer	xii
Tabeller	xiii
Forkortelser og symboler	xv
1 Introduksjon	1
1.1 Problemstilling	2
2 Bakgrunn	3
2.1 Vannverksslam	3
2.1.1 Renseprosessen ved Oset vannverk	4
2.1.2 Renseprosessen ved Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg	5
2.2 Humus	6
2.3 Biogassproduksjon ved anaerob nedbrytning av organisk materiale	7
2.3.1 Hydrolyse	8
2.3.2 Fermentering	8
2.3.3 Anaerob oksidasjon	8
2.3.4 Metanogenese	8
2.4 Viktige parametere under anaerob nedbrytning	9
2.4.1 Syre og base	9
2.4.2 Temperatur	9
2.5 Forbehandling ved dampekspløsjon	10
3 Metode	13
3.1 Oppsett og utførelse av dampekspløsjon	13
3.2 BMP-tester	15
3.2.1 Tørrstoffinnhold	16
3.2.2 Andel flyktige stoffer	17

3.2.3	Kjemisk oksygenforbruk	19
3.2.4	Mengdeforholdet mellom substrat og inokulum	20
3.2.5	pH-målinger	20
3.3	Måling av metangassproduksjon	21
3.3.1	Tilstandslikningen for beregning av biogassproduksjon	21
3.3.2	Gassvolum ved standard temperatur og trykk	23
3.3.3	Normalisering av gasskonsentrasjoner	24
3.3.4	Korreksjon for svingninger i atmosfærisk trykk	25
4	Resultater	27
4.1	TS og FS	27
4.2	KOF	28
4.3	Surhet	29
4.4	Biokjemisk metanpotensial	30
4.5	Karbondioksid- og metan-konsentrasjon	31
5	Diskusjon	35
5.1	Vannverksslam som biogasskilde	35
5.2	Innvirkning av dampeksplasjon på vannverksslam	37
5.3	Effekt av dampeksplasjon på BMP	37
5.4	Innvirkning av renseprosess	38
5.5	Den praktiske betydningen for disponering av vannverksslam	40
6	Konklusjon	41
7	Videre arbeid	43
	Referanser	45
	Vedlegg A Standardavvik for BMP-verdiene og gasskonsentrasjonene	49

Figurer

1.1	Beliggenhet av Oset vannverk og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.	2
2.1	Vannverksslam fra Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.	4
2.2	Stegvis inndeling av prosessene i anaerob nedbrytning, der biogass er sluttproduktet (Schnürer og Jarvis, 2018).	7
3.1	Dampekspløsjonsriggen på biogasslaben i Ås.	13
3.2	Trykk som funksjon av temperatur for dampekspløsjonsriggen på Vollebekk.	14
3.3	Dampeksplodert vannverksslam fra Oset, med 5 til 20 minutters oppholdstid ved 8 barg.	15
3.4	Flaskene brukt til BMP-testene. Her måles gasskonsentrasjoner gjennom en gasskromatograf. Prøvene inneholder slam fra Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.	16
3.5	Ovn med temperatur 105 °C, og vekt brukt for veiing av rått, tørket og glødet materiale.	17
3.6	Dampeksplodert vannverksslam før og etter en natts tørking ved 105°C.	17
3.7	Ovn brukt til gløding av prøvemateriale.	18
3.8	Gløderest av vannverksslammet fra de to vannverkene og fra inokulumet som ble brukt ved BMP-testene.	18
3.9	Stegvis metode for homogenisering av KOF-prøvene.	19
3.10	Ferdig preparert celledet før og etter varmebehandling samt spektrofotometeret brukt til å måle KOF.	19
3.11	Instrument for måling av pH	20
3.12	Oppsett for måling av trykk i reaktorflaskene.	21
3.13	Gasskromatografen med grafisk resultat av en tilfeldig prøve.	24
4.1	Mengdeforholdet mellom substrat og inokulum basert på FS og KOF.	28
4.2	pH for de ulike substratene til BMP-test.	29
4.3	pH for de ulike flaskereaktorene etter BMP-test.	29
4.4	Akkumulert metan fra BMP-testene.	30

4.5	Metangassbidraget for kun substratet. Altså representerer X-aksen metangassproduksjonen fra inokulumet.	31
4.6	Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for den akkumulerte biogassen i flaskene med slam fra Oset etter endt BMP-test.	32
4.7	Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for den akkumulerte biogassen i kontrollflaskene, samt flaskene med slam fra Hurdalssjøen etter endt BMP-test.	32
4.8	Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for biogassen i flaskene med slam fra Oset etter 727 timer gassproduksjon.	33
4.9	Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for biogassen i kontrollflaskene og flaskene med slam fra Hurdalssjøen etter 727 timer gassproduksjon.	33
4.10	Utviklingen av metangasskonsentrasjon gjennom BMP-testen.	34

Tabeller

2.1	Klassifisering anaerobe reaktormiljøer etter temperatur (Svensson, 2018)	10
3.1	Slamtype med tilhørende trykk og oppholdstid under dampeksplasjon. . .	15
4.1	Innholdet av tørrstoff og flyktige stoffer for de forskjellige substratene og inokulumet. Det er brukt 3 replikater per materiale som danner grunnlaget for standardavvikene (σ).	27
4.2	Kjemisk oksygenforbruk for vannverksslammet før og etter de forskjellige dampeksplasjonene. Standardavviket (σ) er her basert på 3 replikater. . .	28
A.1	Standardavvik for BMP-verdiene i figur 4.4.	49
A.2	Standardavvik for målepunktene i figur 4.10 der verdier over 2 % er uthevet. . .	49

Forkortelser

σ	Standardavvik
BMP	Biokjemisk metanpotensial
DE	Dampeksplasjon
FS	Flyktige stoffer
GK	Gasskromatograf
k	Boltzmanns konstant
KOF	Kjemisk oksygenforbruk
n	Antall gassmolekyler
NOM	Naturlig organisk materiale
p	Trykk
PAX	Polyaluminiumklorid
PIX	Jernkloridsulfat
SIR	Substrat til inokulum ratio
T	Temperatur
TOC	Totalt organisk karbon
TS	Tørrstoff
V	Volum

1. Introduksjon

Før drikkevann distribueres på drikkevannsnettet og til forbruker, hentes det ut fra en vannkilde og renses på et vannbehandlingsanlegg. Renseprosessen varierer fra anlegg til anlegg, og den er avhengig av blant annet type vannkilde og grad av forurensning osv. Felles for vannverk, som henter vann fra innsjøer, er at uønskede partikler fra vannet fjernes og at det desinfiseres for patogene mikroorganismer. Det partikulære stoffet, som fjernes under renseprosessen, kalles for vannverksslam og er et avfallsprodukt fra drikkevannrensingen. Tidligere har vannverksslam i Norge blitt håndtert ved utslipp til resipient, avløpsnett, deponering eller jordforbedring (Paulsrud, 2002) (Eikebrokk, 2012).

I avfallsforskriften § 9-4 *Forbud mot deponering av visse avfallstyper* heter det: Følgende avfallstyper er ikke tillatt å deponere: a. biologisk nedbrytbart avfall, med unntak av avfall hvor totalt organisk karbon (TOC) ikke overstiger 10 % eller hvor glødetapet ikke overstiger 20 %. Det er likevel tillatt å deponere:

- 1) gateoppsop
- 2) forurenset jord og forurensede muddermasser
- 3) ristgods, silgods og sandfangavfall fra avløpsrenseanlegg
- 4) avløpsslam som ikke tilfredsstiller kvalitetskravene for gjødselvarer.

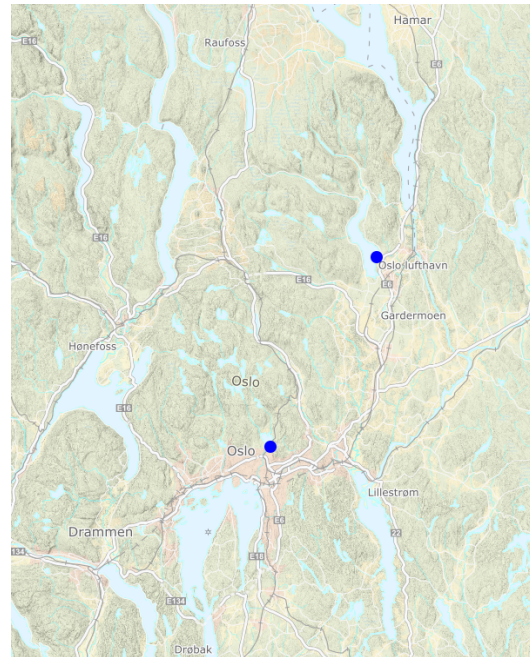
Forurensningsmyndigheten kan i særlige tilfeller tillate deponering av annet biologisk nedbrytbart avfall.

Vannverksslammet som brukes i denne oppgaven, overstiger både terskelverdien for totalt organisk karbon og glødetap, og det skal da ikke deponeres gitt at det ikke defineres som forurenset jord eller muddermasser. Det er derfor av interesse å finne andre måter å håndtere vannverksslammet på. Oslo vann- og avløpsetaten ønsker å undersøke om det er mulig å bruke det organiske materialet i slammet til å lage biogass. Dette vil være en fornybar energiressurs samt bidra til å minke avfallsmengden fra vannrensingen. I denne oppgaven undersøkes det biokjemiske metanpotensiale (BMP) i vannverksslam fra Oset

og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg, samt effekten av dampekspløsjon som forbehandling av slammet. Som figur 1.1 viser, ligger begge renseanleggene på Østlandet. Hurdalssjøen ligger i Viken fylke og Oset ligger i Oslo.



(a) Norge



(b) Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.

Figur 1.1: Beliggenhet av Oset vannverk og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.

1.1 Problemstilling

I denne oppgaven er målet å svare på følgende spørsmål angående norsk vannverksslam:

- Er vannverksslam egnet til å produsere metan gjennom anaerob nedbrytning i en batchreaktor, og vil dampekspløsjon som forbehandling øke metanpotensialet?
- Har kombinasjonen av trykk, temperatur og oppholdstid under dampekspløsjon innvirkning på metangasspotensialet?
- Hva har forskjellene i drikkevannsbehandlingen å si for biogassproduksjonen?

Oppgaven avgrenses naturlig med antall flasker som kunne inkuberes, som igjen begrenser antall ulike konfigurasjoner av dampekspløsjon som kunne testes. En tidkrevende BMP-test førte til at det ble mindre tid til andre laboratorieanalyser for å bekrefte/avkrefte arbeidshypoteser og validere resultatene.

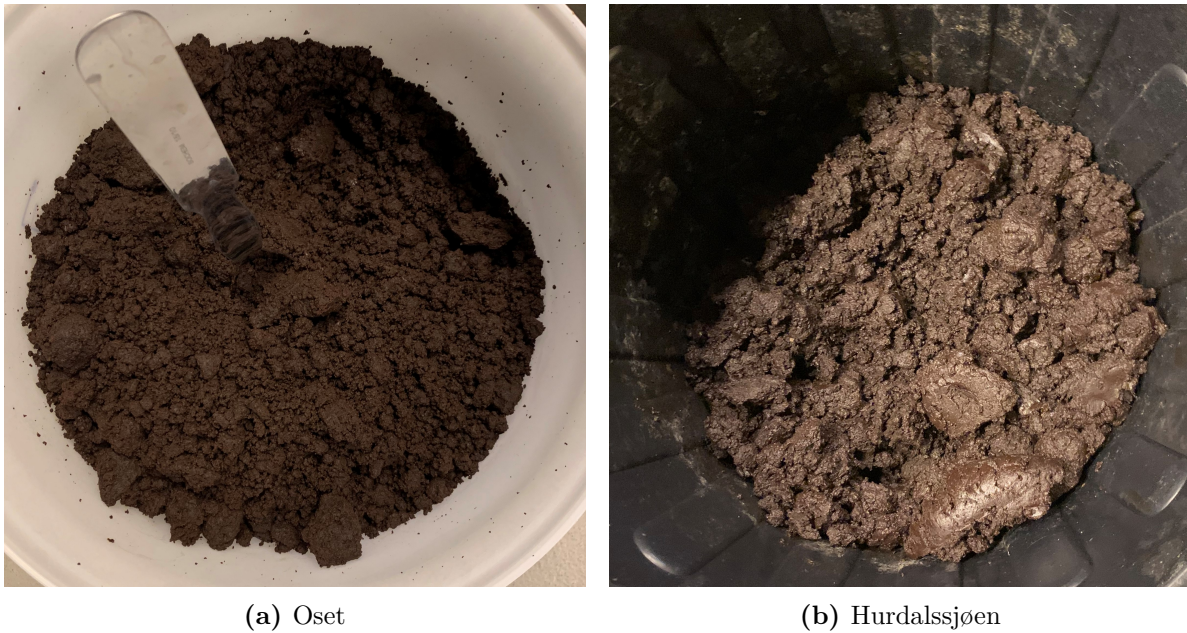
2. Bakgrunn

For å forstå hva vannverksslam er; hvordan organisk materiale kan omdannes til biogass; og hensikten med dampekspløsjon som forbehandling, presenteres det i dette kapitlet teori om disse temaene.

2.1 Vannverksslam

Vannverksslam er et biprodukt fra drikkevannsrensingen og består i stor grad av vann, reststoffer fra rå-vannet som fjernes under renseprosesser og metallhydroksider fra kjemisk felling når dette er en del av renseprosessen. For norske vannkilder kommer reststoffene i form av uorganiske partikler, patogene mikroorganismer, oppløste salter og naturlig organisk materiale (NOM) hovedsaklig i form av humus (Ødegaard, 2014).

Når reststoffene fjernes fra drikkevannet, går de over til slambehandling. Fra renseprosessene i vannverket vil det også følge med forskjellige stoffer til slambehandling. Hvis kjemisk felling er en del av renseprosessen vil metallhydroksid utgjøre store deler av slamproduksjonen. Eventuelt når et filter tilbakespyles vil noe filtermateriale følge med til slambehandling. Dette er også tilfelle for renseprosesser med mikrosand der noe sand går tapt under vask og resirkulering (Stamer, 2006). For vannverk som håndterer slammet lokalt går slambehandlingen i stor grad utpå å drive ut vann, og fortykke slammet slik at det blir lettere håndterlig. I denne oppgaven er det benyttet slam fra Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg. De to slamtypene er illustrert i figur 2.1



Figur 2.1: Vannverksslam fra Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.

2.1.1 Renseprosessen ved Oset vannverk

Oset vannverket henter råvann fra Maridalsvannet og forsyner ifølge Oslo kommune (2022) 90 % av Oslos innbyggere med vann. Renseprosessen ved vannverket består av koagulering med PAX (polyaluminiumklorid) etterfulgt av Actiflo-systemet og filtrering, før det desinfiseres med UV-stråling og klorering. Helt til slutt justeres pH i vannet med mettet kalkvann (Berge mfl., 2011). Når koagulanten tilsettes skjer en rekke reaksjoner som ender med at aluminiumhydroksid felles ut sammen med kolloidale partikler (Ødegaard, 2014). Reaksjonsligningen 2.1 viser forenklet hva som skjer under koagulering med en aluminiumsbasert koagulant.



Etter koaguleringen følger flokkulering og separasjon ved Actiflo. Actiflo er et separasjonssystem der mikrosand og polymer tilsettes under flokkulering, og sedimentasjonsbassenget er utstyrt med lameller. Mikrosanden og polymeren går sammen med partiklene fra koaguleringen å danner hurtigsynkende fnokker. Lamellene i sedimentasjonsbassenget minsker distansen fnokkene må synke før de når bunnen. Kombinasjonen av disse tiltakene gir rask separasjon sammenlignet med konvensjonelle sedimentasjonsbasseng. Før slammet fra bassenget går videre til slambehandling, gjenvinnes mikrosanden slik at den kan brukes på ny i flokkuleringskamrene (Ødegaard, 2014).

Slambehandlingen ved Oset består av fortykning med polymer og avvanning ved sentrifugering (Berge mfl., 2011). I perioden 2017-2020 er det i snitt blitt produsert 7087

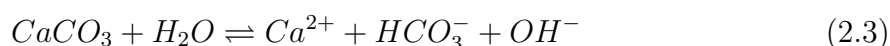
tonn vannverksslam per år med et tørrstoff innhold på om lag 18 %. Det ble gjort en karakterisering av slammet høsten 2021, og den viste at 18 % av tørrstoffinnholdet var aluminium og at innholdet av totalt organisk karbon var 20,4 %. Dataene er tilsendt fra Lars J. Hem, sjefingeniør ved Vann- og avløpsetaten i Oslo kommune.

2.1.2 Renseprosessen ved Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg

Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg leverer vann til Ullensaker kommune inkludert Oslo lufthavn Gardermoen (Asplan Viak, 2018). Anlegget bruker Moldeprosessen med felling som renseprosess ifølge Tor Kristian Muri i Ullensaker kommune. Her felles det ut partikulært stoff ved bruk av PIX (jernkloridsulfat) som koagulant før det filtreres i et flermediafilter, der et av filtrene består av marmor. Den forenklete reaksjonsligningen 2.2 for koagulering med en jernbasert koagulant viser hvordan hydrogenioner frigjøres, noe som gjør at pH faller. Flermediafilteret fjerner partikulært materiale og må spyles rent med jevne mellomrom. Marmorfilteret i renseprosessen brukes som en form for korrosjonskontroll ved at mengden kalsium og hydrogenkarbonat i vannet øker. Den økte graden av surhet grunnet koaguleringen gjør at mer kalsium og hydrogenkarbonat kan løses i vannet (Ødegaard, 2014). Spylevannet fra filteret fortykkes med polymer og går til slamlagring før det avvannes i sentrifuge.



Under filtreringen løses altså kalsiumkarbonat i vannet til kalsiumioner (Ca^{2+}), hydrogenkarbonat (HCO_3^-) og hydroksidioner (OH^-) som vist ved ligning 2.3. Reaksjonen reagerer basisk som vil si at pH vil stige igjen.



Analyseresultater av vannverksslammet fra sommeren og høsten 2021 viser et innhold av total organisk karbon, jern og kalsium på henholdsvis 21 %, 29 % og 2 % av tørrstoffinnholdet. Slammet har en tetthet på 0,96 g/ml (Einrem, 2021) (Tønseth, 2022). Det antas at det høye kalsiuminnholdet kommer av at noe marmor blir med til slambehandling når filteret tilbakespyles. Da vil marmoren være på partikulær form, men det vil også være noe kalsium oppløst i vannet.

2.2 Humus

Humus er gjenværende organisk materiale som ikke er blitt brutt ned til uorganiske komponenter av mikroorganismer (Tipping, 2002). Humusmolekylene er kompliserte, og variasjonen dem imellom er stor. Molekylvekten for humus i vann kan overstige 50 000 u. Humus produseres gjennom nedbrytningen av planterester som stort sett består av cellulose, hemicellulose og lignin (Gjessing, 1976). Cellulose består av langkjedete polysakkarider. Hemicellulose har en mer kompleks struktur enn cellulose, som består av flere forskjellige monosakkarider. Hemicellulose binder sammen cellulose og lignin i planten. Lignin er hovedkomponenten i celleveggen og gir strukturell styrke hos planten slik at den ikke faller sammen. Lignin er satt sammen av flere fenol-forbindelser med en kompleks struktur som omkranser cellulosen og hemicellulosen, og er en del av plantens forsvar mot andre organismer. Lignin er tungt nedbrytbart sammenlignet med cellulose og hemicellulose (Aresta mfl., 2012) (Munne-Bosch, 2012).

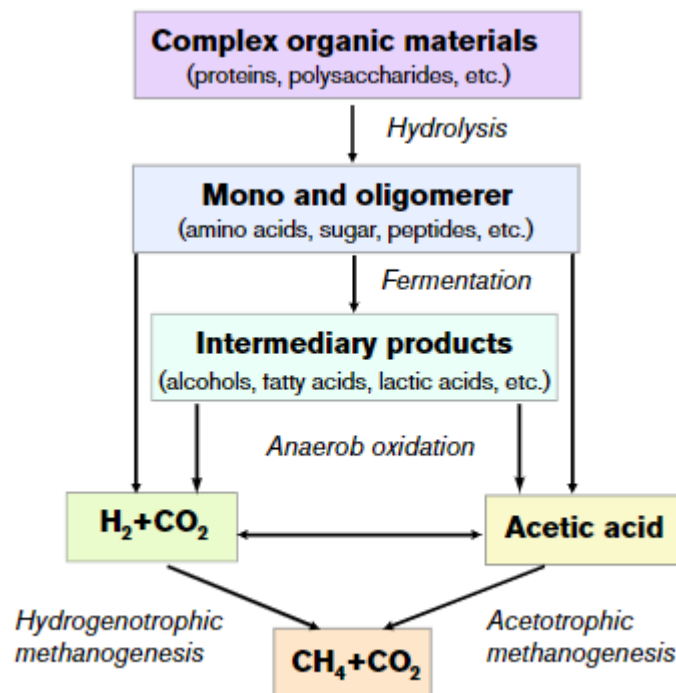
Ligninet brytes ned til fenoler ved dannelsen av humus. Disse kan videre reagere med peptider, aminosyrer eller andre fenol-forbindelser og danne et humusmolekyl. Dette skjer på en måte som gir rom for mange forskjellige kombinasjoner, og det er derfor ingen fasit på hvordan et humusmolekyl ser ut, men egenskapene til molekylene er relativt like fordi de alle inneholder karboksyl-, fenol- og hydroksyl-grupper. Prosessen for dannelse av humus er langsom, og aldersundersøkelser av humus i jord har vist et spenn fra 50 til 3000 år (Gjessing, 1976). Fra Schulten og Schnitzer (1993) gis et forslag på strukturen av humussyrer der elementanalysen viser 61,8 % karbon, 5,9 % hydrogen, 29,8 % oksygen og 2,5 % nitrogen. Her antas det at 20 % av molekylvekten utgjøres av karbohydrater og proteinlignende substanser som har knyttet seg til humussyren. Artikkelen tar for seg humus i jord, men ifølge Gjessing (1976) er de fysiske og kjemiske egenskapene relativt like for humus i jord og vann.

Humus inneholder aromatiske forbindelser med en ringstruktur som gjør det lite reaktivt. Humus gir vann en gulbrun farge som kommer av dobbeltbindinger i humusmolekylene. En metode innen drikkevannsrensing for fjerning av farge er ozonering. Ved ozonering brytes dobbeltbindingen, og humusmolekylet spaltes til biologisk lett nedbrytbare stoffer som aldehyder, karboksylsyrer og ketosyrer (Ødegaard, 2014). Det er kjent fra tidligere at mikroorganismer på ulike måter kan bruke aromatiske forbindelsene som substrat ved å bryte opp karbonringen. Aerobe mikroorganismer kan ved hjelp av O_2 og oksygenase klare dette. Anaerobe mikroorganismer kan gjennom en rekke elektronoverføringer redusere den aromatiske ringen slik at den brytes, noe som gir et lavere energiutbytte sammenlignet med de aerobe mikroorganismene (Fuchs mfl., 2011). Ramunni mfl. (1987) har sammenlignet aerob og anaerob nedbrytning av humussyrer over en periode på 12 måneder. 58 % av humussyrene ble anvendt av mikroorganismer under aerobe

forhold, sammenlignet med 35 % under anaerobe forhold. Humus i seg selv er tungt nedbrytbart, men ifølge Tipping (2002) er dette særlig tilfellet når humus går sammen med metallioner og danner komplekser. Gjessing (1976) nevner et spesifikt tilfelle, der kalsiumkarbonat skal ha en hemmende effekt på nedbrytning av humus grunnet dannelsen av kalsiumhumat og organiske-mineralkomplekser, som i liten grad er tilgjengelige for mikroorganismene.

2.3 Biogassproduksjon ved anaerob nedbrytning av organisk materiale

Biogassprosessen krever at flere forskjellige typer mikroorganismer jobber sammen for å konvertere organisk materiale til hovedsakelig metan (CH_4) og karbondioksid (CO_2). Prosessen består av fire steg illustrert i figur 2.2, og den skjer i fravær av oksygen, altså anaerobt (Schnürer og Jarvis, 2018).



Figur 2.2: Stegvis inndeling av prosessene i anaerob nedbrytning, der biogass er sluttproduktet (Schnürer og Jarvis, 2018).

2.3.1 Hydrolyse

Første steg i biogassprosessen er hydrolysen. Her spaltes større organiske forbindelse til mindre molekyler, som kan tas opp i celler som næring. Dette skjer ved at mikroorganismene skiller ut enzymer som deler opp karbohydrater, proteiner og fett til henholdsvis sukker, aminosyrer og fettsyrer. Substratets egenskaper og løselighet avgjør nedbrytningshastigheten i hydrolysetrinnet (Schnürer og Jarvis, 2018).

2.3.2 Fermentering

Etter hydrolysen kommer fermenteringen. Under fermentering skjer det flere reaksjoner der en rekke forskjellige mikroorganismer deltar. Mikroorganismene bruker her de spaltede næringsstoffene fra hydrolysen som energikilde og produserer organiske syrer, alkoholer, ammoniakk, hydrogensulfid, karbondioksid og hydrogengass som avfallsstoffer. Fettsyrene fra hydrolysen brukes ikke under fermenteringen (Schnürer og Jarvis, 2018).

2.3.3 Anaerob oksidasjon

Restproduktene fra fermenteringen brytes videre ned av mikroorganismene, som produserer hydrogengass gjennom anaerob oksidasjon. Under den anaerobe oksidasjonen blir protoner brukt som siste elektronreseptor. Mikroorganismene i denne prosessen er sensitive til konsentrasjonen av hydrogengass. Derfor kreves det et tett samarbeid med de mikroorganismene som forbruker hydrogengass og dermed er med på å hindre at konsentrasjonen blir for høy. Dette er det de metanproduserende mikroorganismene som gjør (Schnürer og Jarvis, 2018).

2.3.4 Metanogenese

Produksjonen av metangass skjer i siste steg kalt metanogenese. Mikroorganismene som deltar her, går under typen *Archaea*. Metanogenesen deles inn i to hovedgrupper: hydrogenotrof metanogenese og metylotrof metanogenese. De hydrogenotrofe mikroorganismene bruker primært hydrogengass og karbondioksid til å produsere metan, mens de metylotrofe kan bruke hydrogen, acetat, metylaminer, metanol og karbonmonoksid med mer. Vekstraten varierer for de forskjellige mikroorganismene, og doblingstiden varierer fra 1 til 12 dager (Schnürer og Jarvis, 2018). Normalt kommer om lag 70 % av metangassen fra acetat i en biogassreaktor (Wellinger mfl., 2013).

2.4 Viktige parametere under anaerob nedbrytning

For at biogassprosessen ikke skal bryte sammen, kreves det tilrettelegging av enkelte forhold. Nedenfor omtales noen av de viktigste parameterne ved anaerob nedbrytning med tanke på produksjon av biogass.

2.4.1 Syre og base

Det er viktig å ha kontroll på pH når en jobber med mikroorganismer fordi hver organisme har sitt eget optimale pH-nivå der den trives best. Avviker pH for mye, vil veksten hemmes. De fleste mikroorganismer har optimal pH i området 7. Det vil si ved nøytrale forhold der konsentrasjoner av $[H^+]$ -ioner er lik konsentrasjonen av $[OH^-]$ -ioner. Hvis mikroorganismen produserer syrer under metabolismen og systemet ikke har noen form for buffer, vil pH synke; noe som kan virke hemmende for videre vekst (Tronsmo, 2016). For biogassprosessen er det ikke ønskelig med en pH under 6,6 fordi dette hemmer metanogenesen. Hvis bufferkapasiteten er for lav og pH synker til under 6,6, forverres situasjonen ytterligere fordi metanogenesen stopper mens hydrolysen og fermenteringen fortsetter. Da vil det akkumuleres mer syre, slik at pH synker ytterligere ned til området 4,5-5 før hydrolysen og fermenteringen også stopper (Wellinger mfl., 2013). Ifølge Schnürer og Jarvis (2018) finnes det eksempler på metanproduserende mikroorganismer som kan opprettholde vekst ved vesentlig lavere og høyere pH enn 7, men flertallet foretrekker altså en nøytral pH.

2.4.2 Temperatur

Temperatur påvirker mikroorganismens metabolisme og vekstrate. Ulike mikroorganismer klarer å vokse innenfor ulike temperaturintervaller, og klassifiseres også deretter. Temperaturintervallet er basert på den laveste og den høyeste temperaturen der det fortsatt er vekst hos mikroorganismen. Innenfor dette intervallet finnes en optimal temperatur der veksten er høyest. Vekstraten er generelt raskere hos mikroorganismene som tåler høyere varme fordi hastigheten til kjemiske reaksjoner stiger med temperaturen. Men blir temperaturen for høy, begynner enzymene til mikroorganismen å denaturere. Det vil si at de forandrer struktur; noe som resulterer i at vekstraten synker raskt da enzymene er viktige i forhold til cellens metabolisme (Tronsmo, 2016). Klassifiseringen av vanlige reaktortemperaturer for anaerob nedbrytning er gitt i tabell 2.1.

Biogassprosessen er kompleks og inneholder mange forskjellige mikroorganismer der ikke alle responderer likt i forhold til en temperaturendring. Mikroorganismene som er involvert i metanogenesen, kan takle et stort spenn av temperaturer. Biogassreaktorer, som drives i det termofile området, kan gi 25-50 % mer metangass per tidsenhet enn

Tabell 2.1: Klassifisering anaerobe reaktormiljøer etter temperatur (Svensson, 2018)

Klasse	Temperatur
Psykrofile	<20°C
Mesofile	30 - 40°C
Termofile	50 - 60°C
Ekstremt termofile	60 - 70°C

hva tilsvarende reaktorer i de mesofile området produserer (Wellinger mfl., 2013).

Svensson (2018) har vist at anaerobe reaktorer opererer stabilt selv ved 62°C, og at både hydrogenotrof og metyloτροφ metanogenese kan dominere ved denne temperaturen. Chen mfl. (2017) undersøkte metanproduksjonen ved ulike temperaturer for en semi-kontinuerlig anaerob reaktor. Resultatene viste at metangassproduksjonen økte gradvis fra 55°C til 65°C, før den minket drastisk ved 70°C. Forfatterne kobler den økte metanproduksjonen ved høyere temperaturer til en mer effektiv hydrolyse. Ved 70°C observeres en reduksjon i hydrolyse og en akkumulering av flyktige fettsyrer, som altså resulterer i at mindre metangass blir produsert.

2.5 Forbehandling ved dampekspløsjon

I denne oppgaven undersøkes dampekspløsjon som forbehandling av vannverksslam. Ved anaerob nedbrytning vil mikroorganismene benytte seg av de lett tilgjengelige næringsstoffene som glukose og stivelse (Wellinger mfl., 2013). For å gjøre tyngre nedbrytbare forbindelser lettere tilgjengelig for mikroorganismene, kan man forbehandle det organiske materiale. Ved mekanisk forbehandling ødelegges strukturen i det organiske materialet slik at overflatearealet blir større; noe som gjør næringsstoffene mer tilgjengelige (Aresta mfl., 2012). Dette er noe av det som skjer under en dampekspløsjon, men siden varme og vanndamp også er involvert, er dampekspløsjon en form for kombinasjon av fysisk og kjemisk forbehandling (Aresta mfl., 2012).

I en dampekspløsjon varmes det organiske materialet opp med vanndamp i et lukket kammer med konstant volum. Prosessen er dermed tilnærmet isokor, som vil si at trykket er en funksjon av temperaturen (Cengel mfl., 2012). Temperatur og oppholdstid i kammeret er kontrollerte parametere, der den optimale kombinasjonen varierer med materialet som dampeksploderes og formålet med forbehandlingen (Ramos, 2003). Når materialet har vært i trykkammeret tilstrekkelig lenge, åpnes en ventil og trykket synker brått til atmosfærisk nivå. Denne brå trykkendringen gjør at vannet i materialet fordampes; noe som ødelegger cellevegger og endrer strukturen til materialet (Wellinger mfl., 2013). Forbehandlingen er ofte brukt på trevirke der ligninet blir depolymerisert;

hemicellulosen hydrolyseres; og det frigjøres eddiksyre (Alvira mfl., 2010). Under varmebehandlingen med vanndamp kan det også dannes stoffer gjennom Maillard-reaksjoner, som virker inhiberende for anaerob nedbrytning (Wellinger mfl., 2013). For trevirke kan dette være furanforbindelser eller fenolforbindelser som stammer fra lignin (Alvira mfl., 2010). Linjordet (2017) har testet dampeksplasjon som forbehandling av vannverksslam. Resultatet viser at dampeksplasjon ved 210°C (18 barg) i minimum 10 minutter virket negativt på metangasspotensialet.

3. Metode

I dette kapitlet beskrives framgangsmåten som ble brukt for å estimere biokjemisk-metanpotensial (BMP) til vannverksslammet. Metodene som er brukt for karakterisering av slammet gjennomgås sammen med utførelsen av forbehandling ved dampekspløsjon.

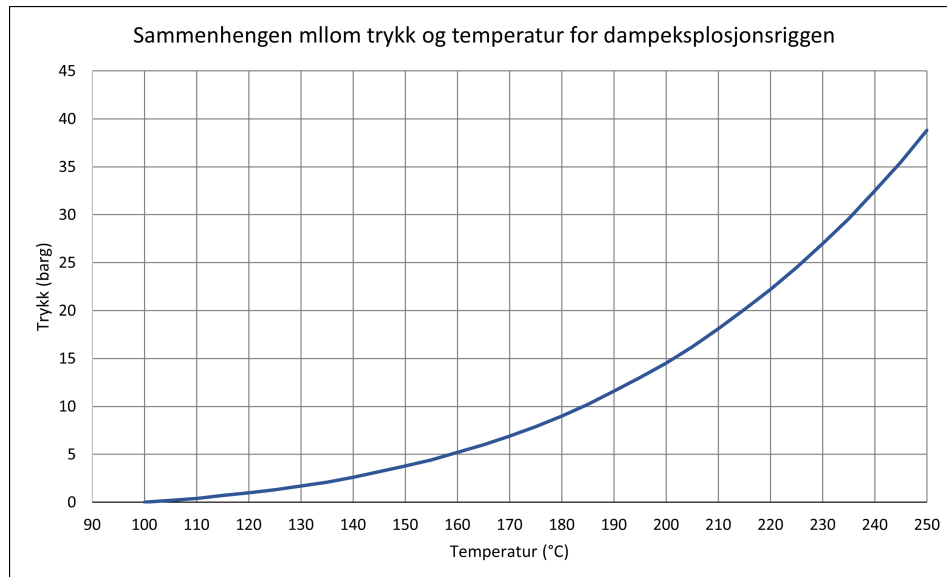
3.1 Oppsett og utførelse av dampekspløsjon

Dampekspløsjonsriggen ved biogasslaben på Vollebekk i Ås ble benyttet til å dampeksplodere vannverksslammet. Riggen er vist i figur 3.1.



Figur 3.1: Dampekspløsjonsriggen på biogasslaben i Ås.

De ulike dampeksplasjonene startet ved å tilsette om lag 2 liter vannverksslam til trykkammeret. Deretter lukkes trykkammeret før det tilføres vanndamp fra dampkjelen. Dampkjelen holder en temperatur på 250°C. Tilførselen av vanndamp gjør at trykket stiger i trykkammeret. Trykket i trykkammeret er avhengig av temperatur, der sammenhengen er illustrert grafisk i figur 3.2.



Figur 3.2: Trykk som funksjon av temperatur for dampeksplasjonsriggen på Vollebekk.

Ved å regulere tilførselen av vanndamp reguleres også trykket som vannverksslammet utsettes for. Dette gjøres manuelt i startfasen før det etter hvert styres automatisk gjennom terminalen på dampriggen. Når ønsket oppholdstid er oppnådd, tømmes trykkammeret ved at en ventil brått åpnes og materialet skytes ned i en oppsamlingsbeholder i atmosfæriske omgivelser. Før forbehandlingen startet ble trykkammer, ventiler og rør i dampeksplasjonsriggen vasket ved å gjennomføre en dampeksplasjon med kun vanndamp.

For å unngå kontaminering, ble også utført vasking med dampeksplasjon mellom bruk av slam fra Oset og Hurdalssjøen. En oversikt over det dampeksploderte materialet er vist i tabell 3.1, og figuren 3.3 illustrerer hvordan materialet har endret konsistens etter dampeksplasjonen sammenlignet med det ubehandlede slammet vist i figur 2.1. Trykket 4 og 8 barg er valgt på bakgrunn av resultatene fra Linjordet (2017), der dampeksplasjon av vannverksslam ved om lag 18 barg ga negativ effekt på metanproduksjonen.

Tabell 3.1: Slamtype med tilhørende trykk og oppholdstid under dampekspløsjon.

Materiale	Trykk (barg)	Tid (min)
Oset	8	5
Oset	8	10
Oset	8	20
Oset	4	5
Oset	4	10
Oset	4	20
Hurdalssjøen	8	10
Hurdalssjøen	8	20
Hurdalssjøen	4	5



(a) 8 barg, 5 min.

(b) 8 barg, 10 min

(c) 8 barg, 20 min

Figur 3.3: Dampeksplodert vannverksslam fra Oset, med 5 til 20 minutters oppholdstid ved 8 barg.

3.2 BMP-tester

Det er valgt å bruke BMP-tester for å kartlegge om vannverksslam egner seg til biogassproduksjon, og for å vurdere effekten av dampekspløsjon som forbehandling av vannverksslammet. BMP-test utføres ved at substrat, inokulum og vann blandes sammen i delvis fylte 525 ml, lukkede glassflasker illustrert i figur 3.4. Flaskene ble inkubert på et ristebord i et mørkt rom med temperatur 36°C. Rotasjonshastighet til ristebordet ble innstilt til 80 omdreininger per minutt.

Nedenfor beskrives framgangsmåten som er brukt for oppsett og utførelse av BMP-testene. For hvert substrat som er testet, er det brukt tre replikater for å gi et statistisk grunnlag. I tillegg til de 11 forskjellige substratene med vannverksslam gjøres det også tester med cellulosepulver som substrat og tester med kun inokulum. BMP-test med cellulose som substrat er godt kjent og fungerer som en kontroll av at det mikrobiologiske miljøet i inokulumet virker som forventet. De blanke prøvene med kun inokulum forteller hvor mye av biogassen inokulumet står for. Altså vil en kunne skille mellom



Figur 3.4: Flaskene brukt til BMP-testene. Her måles gasskonsentrasjoner gjennom en gasskromatograf. Prøvene inneholder slam fra Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg.

biogassproduksjon grunnet substrat og inokulum. Inokulumet består av norsk kumøkk. Dette er brukt fordi det inneholder et stort mangfold av mikroorganismer (Schnürer og Jarvis, 2018) og er godt kjent som inokulum på biogasslaben ved Ås fra tidligere forsøk.

I forbindelse med BMP-testen er det nødvendig å vite tørrstoffinnholdet og andelen flyktige stoffer i både substrat og inokulum. For de forskjellige substratene er også kjemisk oksygenforbruk (KOF) og pH identifisert. Metodene som ble brukt for å karakterisere disse parameterne er beskrevet i delkapitlene nedenfor.

3.2.1 Tørrstoffinnhold

Prosentandelen tørrstoff ($TS\%$) i et materiale defineres som:

$$TS\% = \frac{Tørrvekt}{Våtvekt} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Her er Våtvekt vekten av råmaterialet og Tørrvekt er vekten av materialet når alt vann har fordampet. Under forsøket ble dette gjort ved å sette råmaterialet i ovnen vist i figur 3.5a på 105°C over natten.



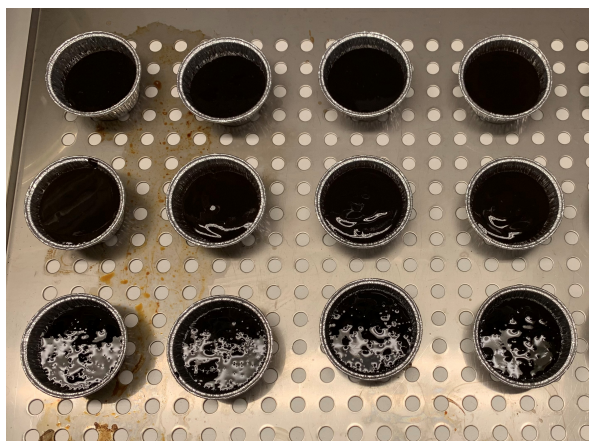
(a) Ovn for tørking av prøvemateriale.



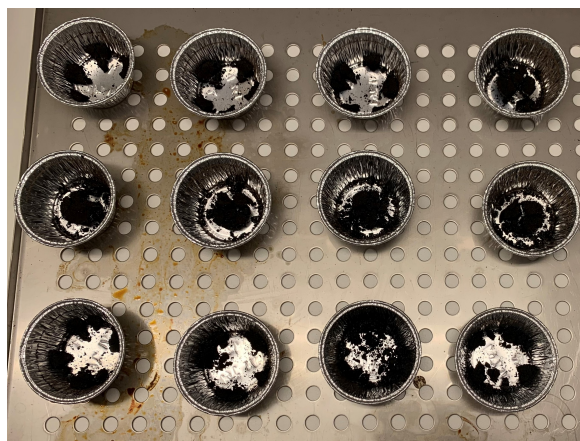
(b) Vekt for veiing av prøvemateriale.

Figur 3.5: Ovn med temperatur 105 °C, og vekt brukt for veiing av rått, tørket og glødet materiale.

Det ble brukt aluminiumsbeger som beholdere for prøvemateriale under tørking og gløding. Hvert beger ble veid på forhånd før det ble brukt ved veiing av prøvematerialet. Figur 3.6 viser aluminiumsbegrene med dampeksplodert prøvematerialet før og etter tørking.



(a) Før tørking.



(b) Etter tørking.

Figur 3.6: Dampeksplodert vannverksslam før og etter en natts tørking ved 105°C.

3.2.2 Andel flyktige stoffer

Flyktige stoffer ($FS\%$) defineres som differansen mellom Tørrvekt og Gløderest; altså stoffene som forlater aluminiumsbegeret ved gløding. Prosentandelen flyktige stoffer oppgis i forhold til Tørrvekt som vist ved formel 3.2.

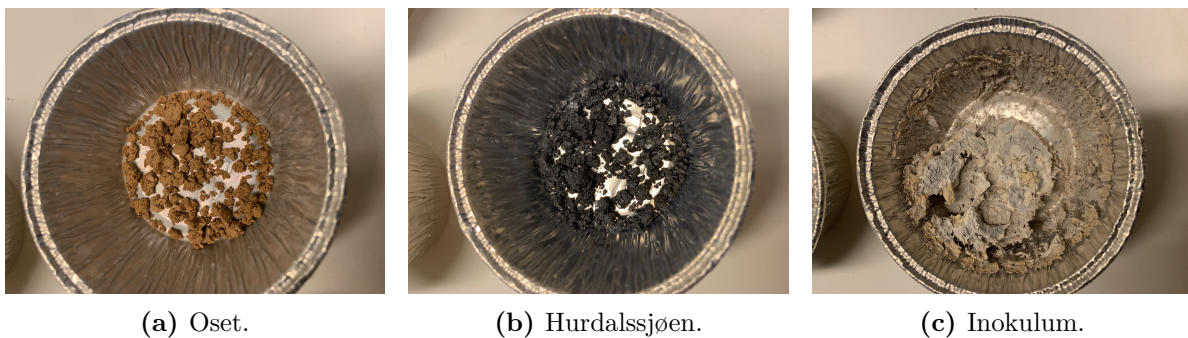
$$FS\% = \frac{Tørrvekt - Gløderest}{Tørrvekt} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Ovnen vist i figur 3.7 benyttes til gløding av prøvematerialet. Ovnen har et eget program for gløding, der materialet varmes opp til 550°C og holdes der over en periode før temperaturen gradvis avtar til 105°C. Glødingen tok om lag 18 timer.



Figur 3.7: Ovn brukt til gløding av prøvemateriale.

Gløderesten av prøvematerialet er vist i figur 3.8. I tillegg til de forskjellige substratene ble det også beregnet andel flyktige stoffer for inokulumet.



(a) Oset.

(b) Hurdalssjøen.

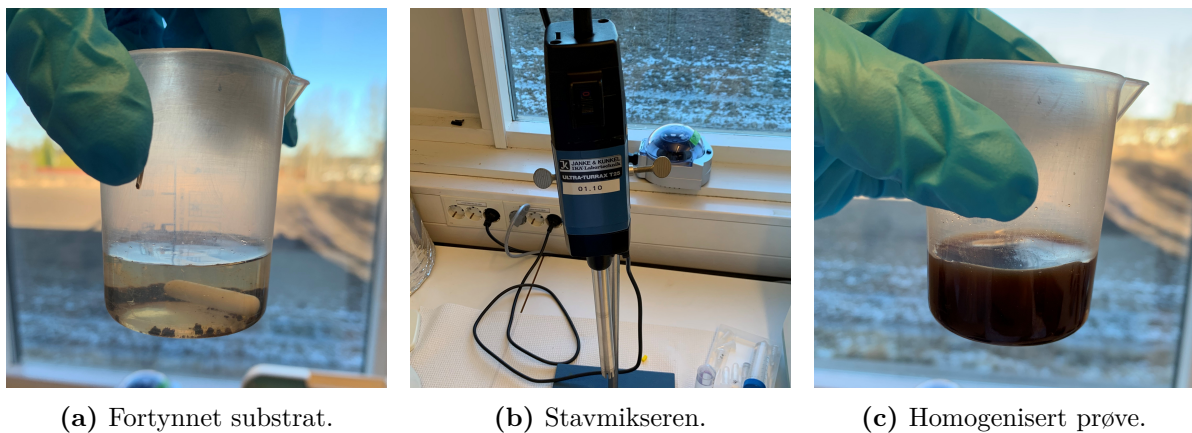
(c) Inokulum.

Figur 3.8: Gløderest av vannverksslammet fra de to vannverkene og fra inokulumet som ble brukt ved BMP-testene.

3.2.3 Kjemisk oksygenforbruk

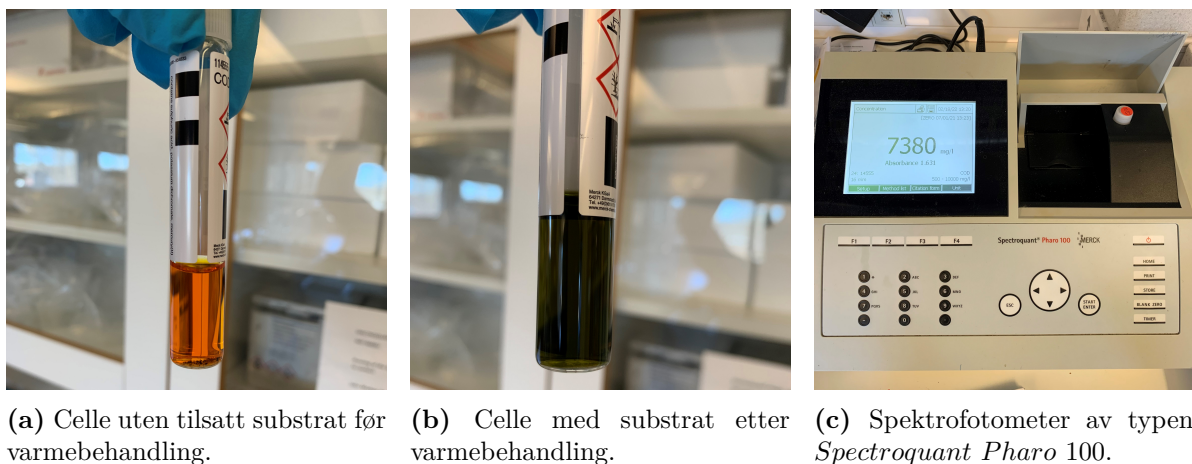
18 dager ut i BMP-forsøket ble det gjort målinger av kjemisk oksygenforbruk (*KOF*) for samtlige substrater med unntak av cellulosepulveret. *KOF*-testene ble gjort for å gi en bredere forståelse av mengden organisk materiale i substratene, som da kan sees i sammenheng med prosentandel flyktige stoffer.

Til å måle *KOF* ble det brukt ferdig preparerte celletester fra *Merck KGaA* til fotometrisk måling. I disse tilsettes 1 ml fortynnet substrat før de plasseres i en varmebeholder i drøye 2 timer. Substratene fortynnes med av-ionisert vann og homogeniseres med en mikser av typen *Janke & Kunkel, Ultra-turraz, T25* som vist i figur 3.9.



Figur 3.9: Stegvis metode for homogenisering av *KOF*-prøvene.

Etter varmebehandlingen avkjøles reagensrørene til romtemperatur før *KOF* avleses i et spektrofotometer av typen *Spectroquant Pharo 100* illustrert i figur 3.10



Figur 3.10: Ferdig preparert celletest før og etter varmebehandling samt spektrofotometeret brukt til å måle *KOF*.

3.2.4 Mengdeforholdet mellom substrat og inokulum

Mengdeforholdet mellom substrat og inokulum eller substrat til inokulum ratio (*SIR*) er ikke standardisert for BMP-tester, men Filer mfl. (2019) foreslår at *SIR* bør overstige 0,5 g KOF/g FS for substrater som er tungt nedbrytbare. Forfatterne understreker at dette kun er veiledene og at det for nye substrater bør testes ut ulike forholdstall for å øke sikkerheten rundt beregningen av BMP-verdien. Dette ble ikke gjort under dette forsøket grunnet en begrensning i antall flasker som kunne inkuberes og testes. KOF ble ikke benyttet da mengdeforholdet mellom substrat og inokulum skulle bestemmes fordi KOF-testene først ankom laboratoriet 18 dager ut i BMP-forsøket. Det ble istedet valgt et forholdstall på 0,25 gram FS substrat per gram FS inokulum basert på tidligere erfaringer ved biogasslaben på Vollebekk. Det ble også valgt et gassvolum på om lag 220 ml for reaktorflaskene basert på tidligere erfaringer fra biogasslaben. Dette gassvolumet er også kjent som *headspace* fra engelsk litteratur. Hver reaktorflaske fylles med substrat tilsvarende 1 g FS, og inokulum tilsvarende 4 g FS. Vann etterfylles så til at væsknivået når om lag 300 ml.

3.2.5 pH-målinger

Det ble tatt pH-målinger av substratene og inokulumet samt reaktorflaskene etter BMP-testen. Substratene ble fortynnet med av-ionisert vann med unntak av de mest vannholdige prøvene fra dampekspløsjonen som ikke trengte fortynning. pH-meteret som ble brukt er av typen *VWR pH 1000 L* og er vist i figur 3.11. Målingene ble tatt ved at pH-elektroden senkes ned i prøven der den ligger stille til pH-verdien på displayet har stabilisert seg. Mellom hver prøve ble pH-elektroden skylt med av-ionisert vann.



Figur 3.11: Instrument for måling av pH

3.3 Måling av metangassproduksjon

For å estimere mengden produsert metangass i de forskjellige reaktorflaskene, måles trykket i flaskene og andelen metangass. For å måle trykket ble det brukt et manometer av typen *GMH 3161* fra *GREISINGER electronic* med oppløsning ned til nærmeste millibar. Manometeret ble utstyrt med et filter og en sprøytespiss. Ved måling av en reaktorflaske stikkes sprøytespissen gjennom gummikorken på flasken, som vist i figur 3.12. Metoden som ble brukt for å beregne metangass-produksjonen med disse parameterne, er beskrevet i de etterfølgende delkapitlene.



Figur 3.12: Oppsett for måling av trykk i reaktorflaskene.

3.3.1 Tilstandslikningen for beregning av biogassproduksjon

For en ideell gass forholder trykket (p) og volumet (V) seg proporsjonalt til antall gassmolekyler (n) og temperaturen (T) vist ved ligning 3.3. Ligningen kalles for tilstandslikningen. Proporsjonalitetskonstanten kalles for Boltzmanns konstant (k) og har verdien $k = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Avogadros lov sier at alle gasser med like store volum ved samme temperatur og trykk vil ha samme antall molekyler. Reaktorflaskene vil inneholde flere forskjellige gasser med ulik tetthet, men de vil altså fortsatt forholde seg til tilstandslikningen.

$$pV = nkT \quad (3.3)$$

Under BMP-testene befinner flaskene med forsøksmaterialet seg i to forskjellige tilstander. Tilstand 1 defineres som tilstanden når trykket i flasken er utlignet med atmosfæretrykket. Dette skjer etter hver gassmåling ved at en nål stikkes gjennom gummikorken og gass slippes ut helt til trykket i flasken tilsvarer trykket utenfor flasken. Tilstand 2 defineres som tilstanden under målingene. Det vil si før trykket i flaskene utlignes. I denne tilstanden vil det være et høyere trykk i flaskene grunnet biogassproduksjon. Når det produseres biogass, øker antallet gassmolekyler. Disse to tilstandene kan uttrykkes hver for seg ved ligning 3.3.

<p>Tilstand 1</p> $p_1 V_1 = n_1 k T_1$ $\frac{p_1 V_1}{n_1 k T_1} = 1$	<p>Tilstand 2</p> $p_2 V_2 = n_2 k T_2$ $\frac{p_2 V_2}{n_2 k T_2} = 1$
---	---

Gjennom de biologiske prosessene beskrevet i kapittel 2.3 produseres det biogass fra tilstand 1 til 2 ved konstant temperatur, $T_1 = T_2$ og konstant volum, $V_1 = V_2$.

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 k T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 k T_2}$$

$$\frac{p_1}{n_1} = \frac{p_2}{n_2} \tag{3.4}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

For å beregne mengden produsert gass, introduseres tilstand 3. Tilstand 3 tilsvarer tilstand 2, der forskjellen er at den produserete gassen ekspanderer volumet mens trykket er konstant lik atmosfæretrykket utenfor flasken. Dette vil tilsvare å bytte ut korken på flaskene med et vektløst stempel som kan gli fritt i en sylinder. Stempelet vil forskyves og øke volumet i takt med gassproduksjonen. Altså er:

$$\begin{aligned} V_3 &> V_2 = V_1 & n_3 &= n_2 > n_1 \\ T_3 &= T_2 = T_1 & p_3 &= p_1 < p_2 \end{aligned}$$

På samme måte som ved ligning 3.4 kan tilstandene 1 og 3 sammenlignes:

$$\begin{aligned}\frac{p_3 V_3}{n_3 k T_3} &= \frac{p_1 V_1}{n_1 k T_1} \\ \frac{V_3}{n_3} &= \frac{V_1}{n_1} \\ V_3 &= \frac{n_3}{n_1} V_1 \\ V_3 &= \frac{p_2}{p_1} V_1\end{aligned}\tag{3.5}$$

Her er $\frac{n_3}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$ fordi $n_3 = n_2$ og $\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$ fra ligning 3.4.

I og med at manometeret kun måler differansen mellom det absolutte trykket og atmosfæretrykket, er det gunstig å bruke sammenhengen $p_2 = p_1 + \Delta p$ til å skrive om ligning 3.5. Δp tilsvarer altså det manometeret måler:

$$\begin{aligned}V_3 &= \frac{p_1 + \Delta p}{p_1} V_1 \\ &= \left(1 + \frac{\Delta p}{p_1}\right) V_1\end{aligned}\tag{3.6}$$

Volumet som representerer produsert gass, kan da uttrykkes på følgende måte:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_3 - V_1 \\ &= \left(1 + \frac{\Delta p}{p_1}\right) V_1 - V_1 \\ &= \frac{\Delta p}{p_1} V_1\end{aligned}\tag{3.7}$$

3.3.2 Gassvolum ved standard temperatur og trykk

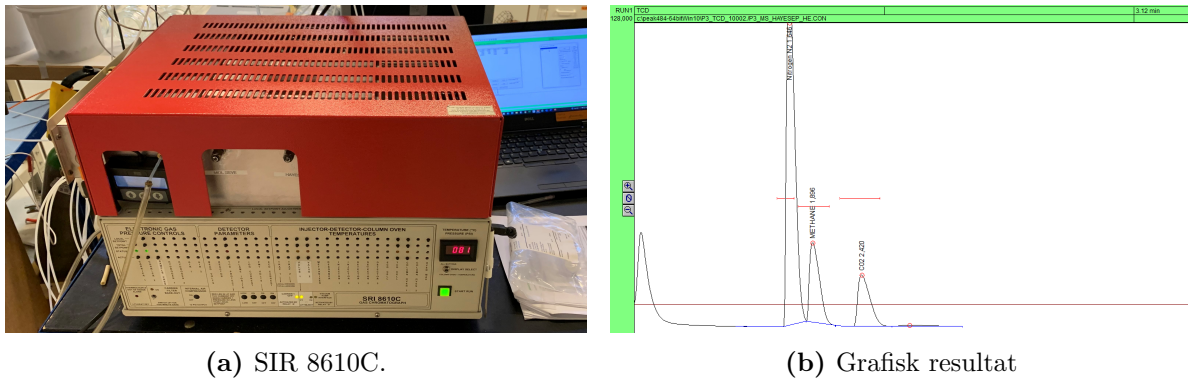
For å kunne sammenligne gassvolumer uavhengig av lokale forhold, konverteres volumet (ΔV) til en tilstand med standard temperatur og trykk (*STP*). McNaught og Wilkinson (2014) anbefaler å bruke 273,15 K som standard temperatur, og 10^5 Pa som standard trykk. På samme måte som tidligere, kan tilstand 3 og tilstand *STP* sammenlignes, der antall gassmolekyler er det samme for begge tilstandene. En ender da opp med ligning

3.8 som er et uttrykk for volumet med produsert biogass under STP-forhold.

$$\begin{aligned} \frac{p_{STP} \Delta V_{STP}}{n_3 k T_{STP}} &= \frac{p_3 \Delta V}{n_3 k T_3} \\ \Delta V_{STP} &= \frac{T_{STP} p_3}{T_3 p_{STP}} \cdot \Delta V \\ &= \frac{T_{STP} p_3}{T_3 p_{STP}} \cdot \frac{\Delta p}{p_1} V_1 \quad \text{der } (p_1 = p_3) \\ &= \frac{T_{STP}}{T_3} \cdot \frac{\Delta p}{p_{STP}} V_1 \end{aligned} \quad (3.8)$$

3.3.3 Normalisering av gasskonsentrasjoner

For å finne andelen metan i biogassen, er det brukt en SRI 8610C gaskromatograf. Denne tar ut en liten mengde gass fra prøveflasken og indentifiserer andelen N_2 , CH_4 og CO_2 . Gaskromatografen og resultatet fra en tilfeldig flaske er vist i figur 3.13. For hver prøve blir resultatene fra gaskromatografen presentert både grafisk og som tabellverdier.



Figur 3.13: Gaskromatografen med grafisk resultat av en tilfeldig prøve.

For å beregne mengden produsert metangass fra måling til måling, er resultatene fra gaskromatografen normalisert ved bruk av formel 3.9. I normaliseringen ignoreres andelen nitrogen fra gaskromatografien fordi gassen ble tilført kunstig ved starten av forsøket for å fortrenge luften i reaktorflaskene. Ved å fortrenge luften med nitrogen tilrettelegges det for anaerobe forhold.

$$\%CH_4 = \frac{Areal[CH_4]}{Areal[CH_4] + Areal[CO_2]} \quad (3.9)$$

Det vil også være mindre konsentrasjoner av andre gasser som vanndamp, hydrogen-, hydrogensulfid-, svovel- og oksygen-gass tilstede i anaerobe reaktor (Wellinger mfl., 2013)

(Rasi mfl., 2007). Disse gassene hensynstas ikke i normaliseringen fordi konsentrasjonene er ukjente da de ikke identifiseres gjennom gasskromatografen. En konsekvens av at disse gassene ikke hensyntas vil være at normaliseringen gir en noe større andel metan og karbondioksid enn det som faktisk er produsert. Ifølge Wellinger mfl. (2013) utgjør metan og karbondioksid 92-98 % av den produserte gassen i biogassprosessen.

3.3.4 Korreksjon for svingninger i atmosfærisk trykk

I delkapittel 3.3.1 behandles trykket utenfor flaskene som en konstant. Dette er en forenkling i forhold til virkeligheten der det atmosfæriske trykket varierer naturlig med tiden. For å korrigere for denne variasjonen i lufttrykk fra måling til måling, er lufttrykkdata fra Søråsfeltet ved NMBU brukt som referanse. Dataene har en oppløsning på 1 time, og værstasjonen ligger omtrent 1,8 km fra biogasslaben der BMP-flaskene stod inkubert og målingene ble tatt. Søråsfeltet ligger 8,7 meter høyere enn biogasslaben ifølge terrengdata hentet fra høydedata.no. For trykkmålingen ved 1034 timer med inkubering, er barometeret i en iPhone Xs Max brukt som atmosfæreferanse fordi det mangler lufttrykkdata fra Søråsfeltet for dette tidsrommet.

Korreksjonen i lufttrykk er gjort ved å ta differansen mellom atmosfæretrykket ved trykkmåling og atmosfæretrykket ved forrige utligning av trykk. Differansen legges så til det målte trykket. Dette er uttrykt ved formel 3.10 der $P_{korrigert}$ er trykket i flasken korrigert for endring i atmosfærisk trykk, $P_{målt}$ er trykket i flasken målt ved manometeret, $A_{utligning}$ er atmosfæretrykket da trykket i flasken sist ble utlignet og $A_{måling}$ er atmosfæretrykket under trykkmålingen av flasken.

$$P_{korrigert} = P_{målt} + (A_{utligning} - A_{måling}) \quad (3.10)$$

4. Resultater

I dette kapitlet presenteres resultatene fra forsøkene som er omtalt i kapittel 3.

4.1 TS og FS

Resultatene for tørrstoff og flyktige stoffer er gitt i tabell 4.1. Det er en tydelig sammenheng mellom TS og oppholdstid under dampekspløsjon. Det er også en forskjell mellom slammet fra Hurdalssjøen og Oset, der Hurdalssjøen inneholder noe mer tørrstoff enn slammet fra Oset.

Tabell 4.1: Innholdet av tørrstoff og flyktige stoffer for de forskjellige substratene og inokulumet. Det er brukt 3 replikater per materiale som danner grunnlaget for standardavvikene (σ).

Materiale	TS %	σ TS %	FS %	σ FS %
Oset, ubehandlet	17.13	0.227	56.95	0.186
Oset, 8 Barg, 5 min	10.83	0.006	53.54	0.131
Oset, 8 Barg, 10 min	9.28	0.021	52.79	0.019
Oset, 8 Barg, 20 min	7.80	0.003	52.62	0.002
Oset, 4 Barg, 5 min	10.79	0.029	54.88	0.145
Oset, 4 Barg, 10 min	10.05	0.002	54.48	0.055
Oset, 4 Barg, 20 min	7.93	0.146	53.99	0.071
Hurdal, ubehandlet	21.95	0.194	48.61	0.315
Hurdal, 8 Barg, 10 min	13.24	0.046	45.17	0.037
Hurdal, 8 Barg, 20 min	8.43	0.037	44.37	0.021
Hurdal, 4 Barg, 5 min	15.49	0.038	47.91	0.070
Inokulum	4.09	0.083	74.70	0.947

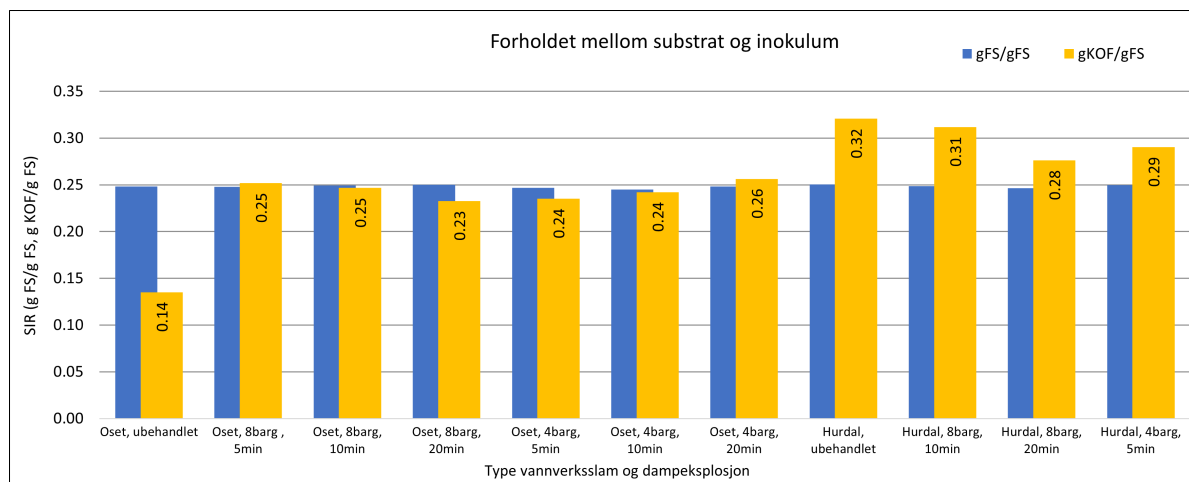
4.2 KOF

Kjemisk oksygenforbruk for de ulike substratene er vist i tabell 4.2. Standardavviket er gitt som prosent av gjennomsnittlig verdi.

Tabell 4.2: Kjemisk oksygenforbruk for vannverksslammet før og etter de forskjellige dampeksplasjonene. Standardavviket (σ) er her basert på 3 replikater.

Substrat	KOF (mg/l)	σ %
Oset, ubehandlet	53130	30.59
Oset, 8 Barg, 5 min	58886	1.13
Oset, 8 Barg, 10 min	48456	1.97
Oset, 8 Barg, 20 min	38200	3.98
Oset, 4 Barg, 5 min	56377	6.26
Oset, 4 Barg, 10 min	54096	6.12
Oset, 4 Barg, 20 min	44209	3.25
Hurdal, ubehandlet	136600	7.32
Hurdal, 8 Barg, 10 min	75002	0.99
Hurdal, 8 Barg, 20 min	41911	12.24
Hurdal, 4 Barg, 5 min	86273	3.56

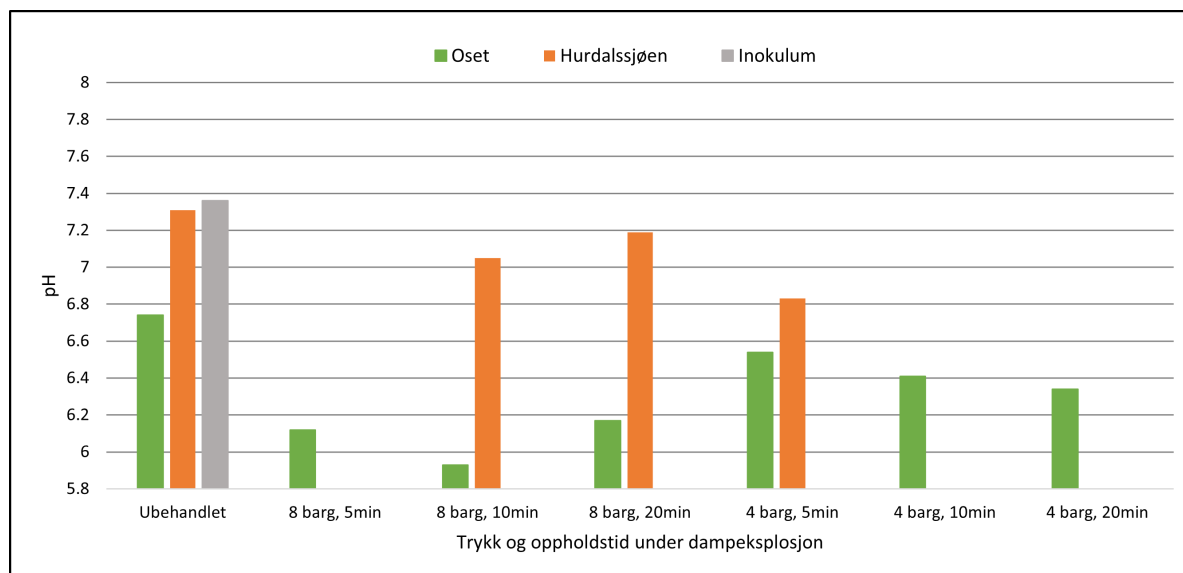
Standardavviket for det ubehandlet slammet fra Oset er særlig høyt, der datagrunnlaget på 3 replikater er 62563, 62466 og 34361 mg/l. Årsaken til den drastiske forskjellen i replikat 3 er trolig fordi slammet til dels sedimenterte i prøvebeholderen fra replikat 1-3 da det ikke ble brukt omrører for dette begeret. Standardavviket for resterende serier der samtlige hadde magnetsik omrøring er vesentlig lavere. Med resultatet fra tabell 4.2 kan forholdet substrat til inokulum regnes ut på formen gram KOF med substrat per gram FS med inokulum. Resultatet for denne utregningen er vist i figur 4.1 der en også kan se tilsvarende forholdstall på formen gram FS substrat per gram FS inokulum.



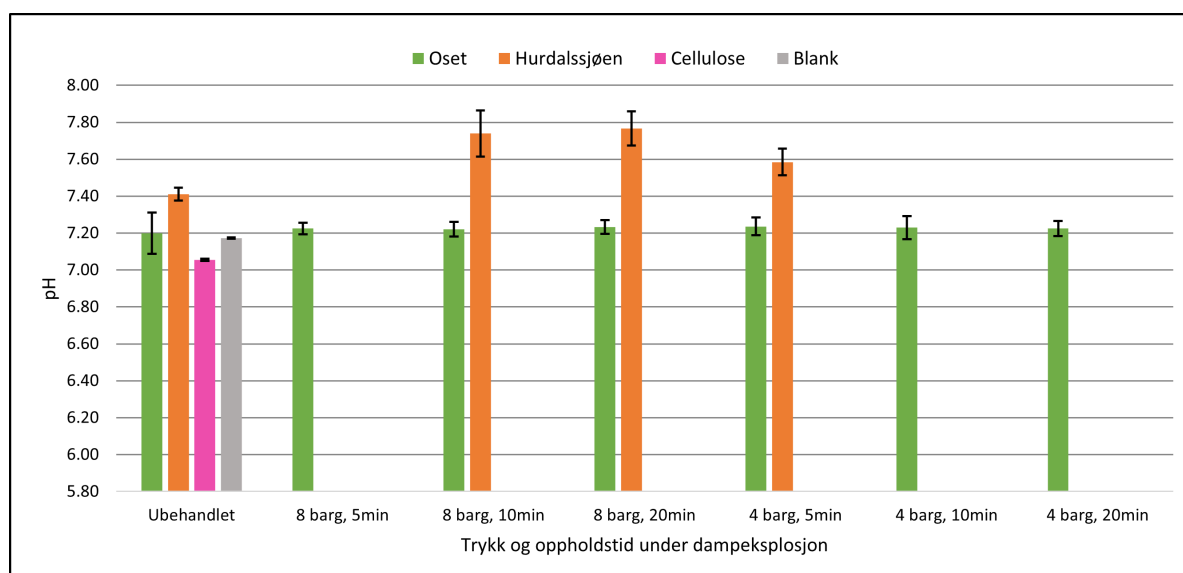
Figur 4.1: Mengdeforholdet mellom substrat og inokulum basert på FS og KOF.

4.3 Surhet

pH for de ulike substratene til BMP-testen og inokulumet er gitt i figur 4.2. Det er ikke gjort pH-målinger for mikrokrystallisert cellulose som substrat. Figur 4.3 viser gjennomsnittlig pH for hver reaktorflaske-serie i BMP-testen etter endt forsøk. Standardavviket for de tre replikatene per serie er gitt ved en sort markør.



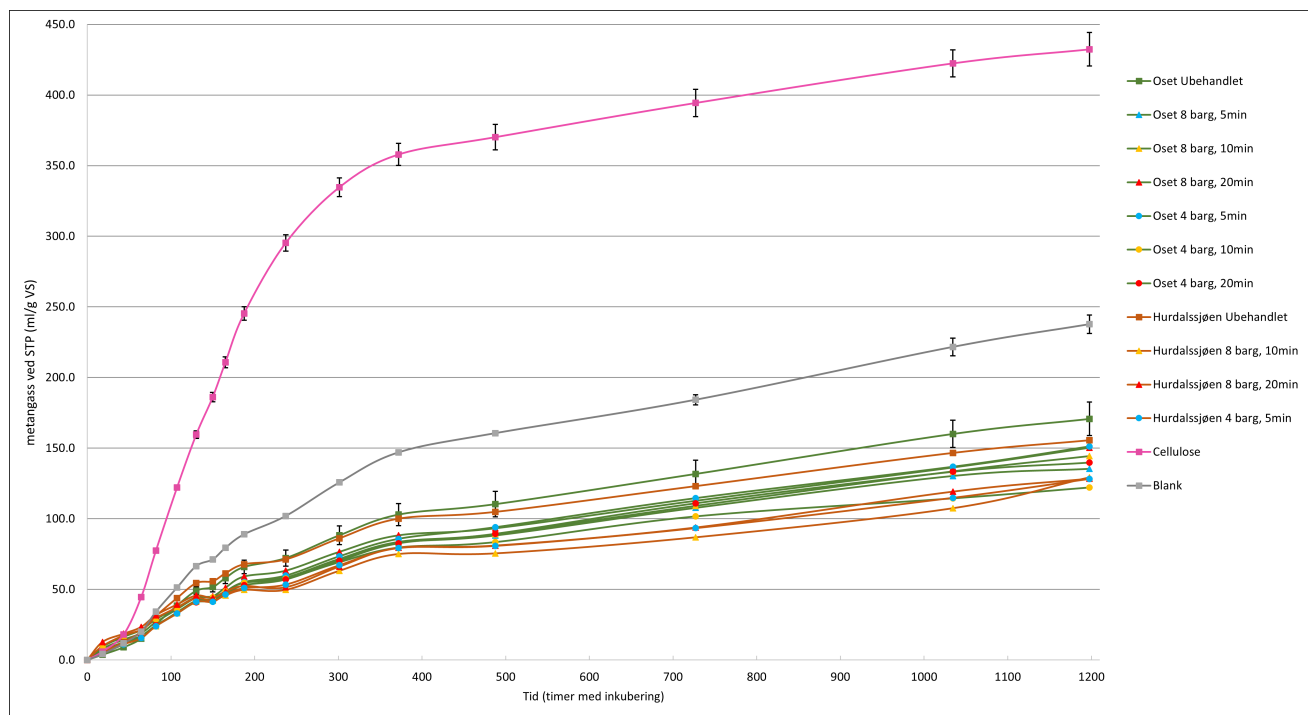
Figur 4.2: pH for de ulike substratene til BMP-test.



Figur 4.3: pH for de ulike flaskereaktorene etter BMP-test.

4.4 Biokjemisk metanpotensial

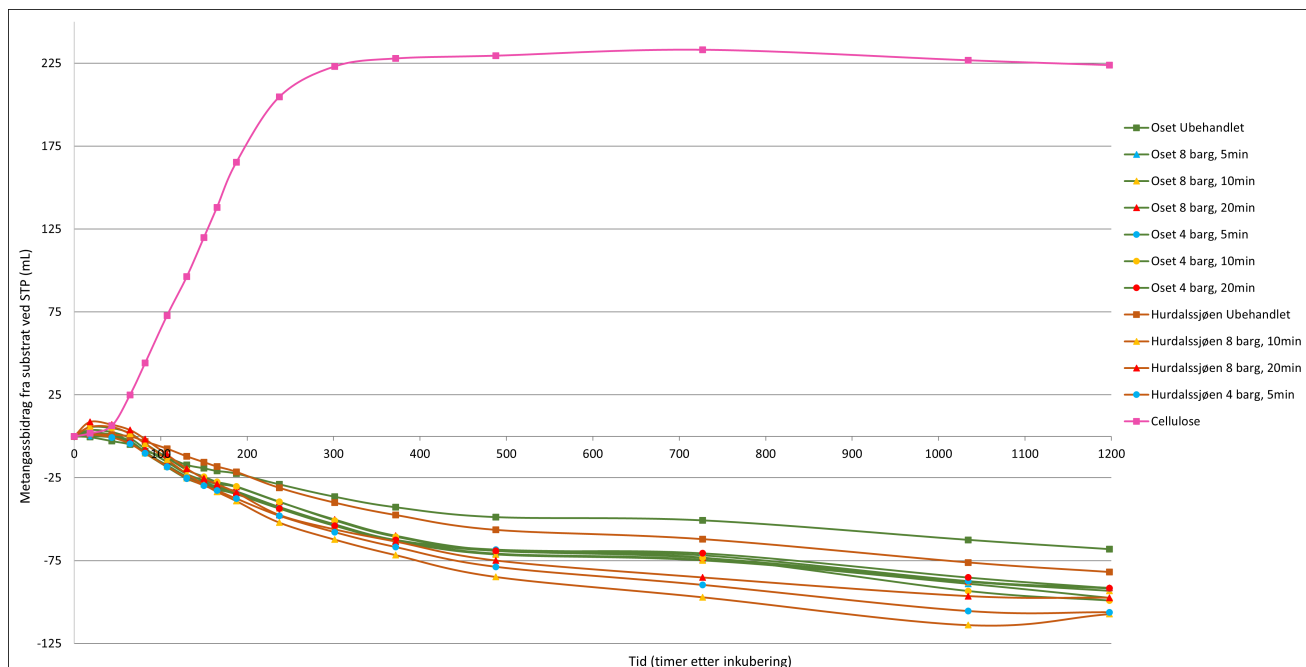
Fra BMP-testene er det beregnet akkumulert metan i forhold til timer inkubering, som vist i figur 4.4. Det ubehandlede slammet fra Oset vannverk gir 28 % mindre metan enn blank-kontrollene med kun inokulum. For det ubehandlede slammet fra Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg er metanproduksjonen 33-34 % lavere sammenlignet med blank-kontrollene. De dampeksploderte flaskene produserte i snitt 16,9 % og 25,8 % mindre metan enn flaskene med ubehandlet vannverksslam fra henholdsvis Oset og Hurdalssjøen etter 727 timer. Etter 1198 timer er tallene noe annerledes, der det dampeksploderte slammet har produsert 17,7 % og 17,3 % mindre metan for henholdsvis Oset og Hurdalssjøen. Det er viktig å understreke at tallene for 1198 timer kun baserer seg på to replikater per serie og derfor har et svakere statistisk grunnlag enn tallene for 727 timer.



Figur 4.4: Akkumulert metan fra BMP-testene.

Det er kun oppgitt standardavvik for cellulose, blank-kontroll og Oset ubehandlet i figur 4.4. Standardavvikene for samtlige serier er gitt i tabell A.1 i vedlegg A.

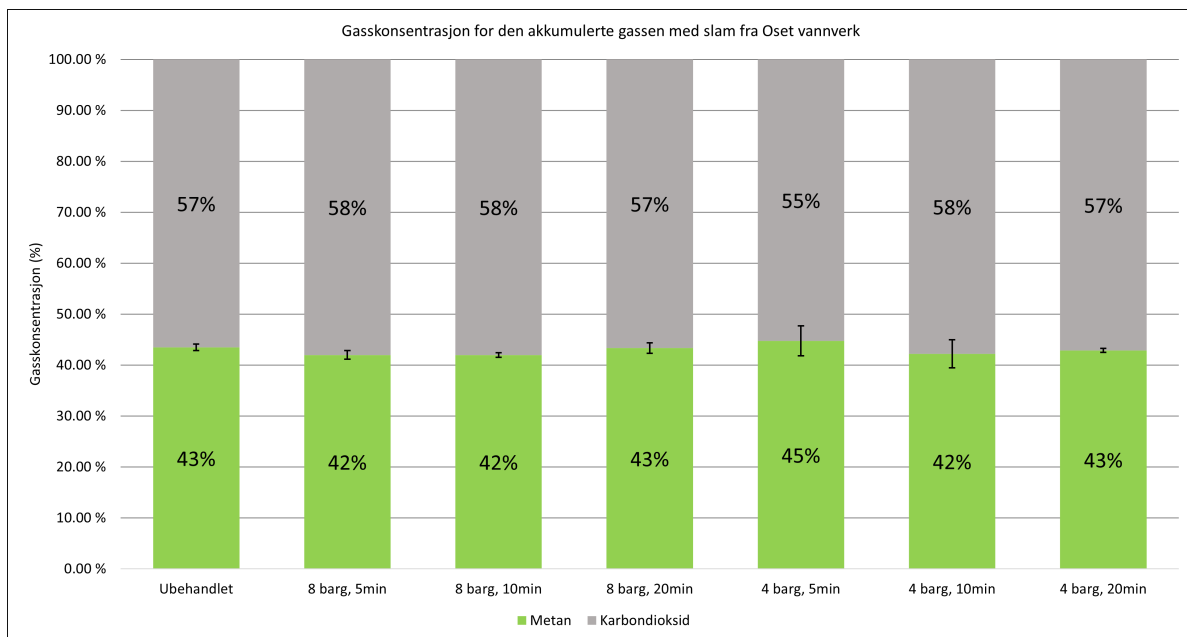
For å tydeliggjøre effekten de forskjellige substratene har på biogassprosessen, er metanbidraget fra inokulumet trukket fra i figur 4.5. Dette er gjort ved å bruke gjennomsnittet fra reaktorflaskene med kun inokulum som nullreferanse.



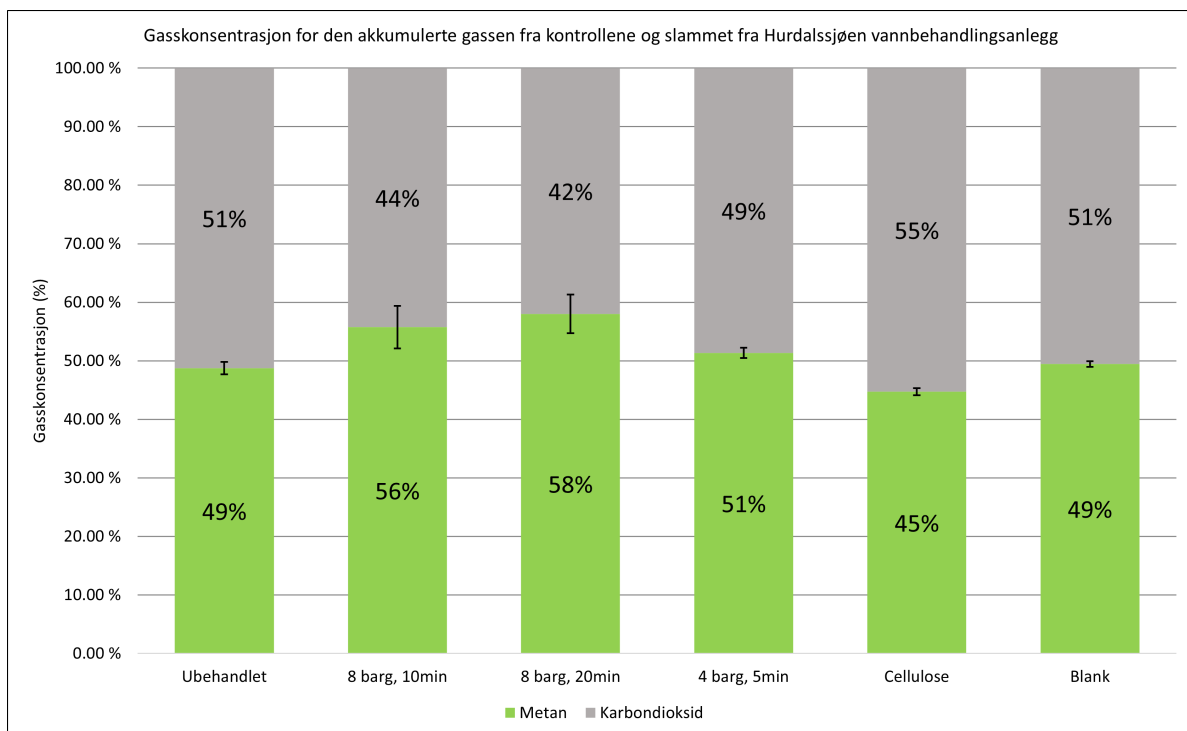
Figur 4.5: Metangassbidraget for kun substratet. Altså representerer X-aksen metangassproduksjonen fra inokulumet.

4.5 Karbondioksid- og metan-konsentrasjon

Fra målingene med gaskromatografen gjort under BMP-testene, er det laget en oversikt over biogassen som er produsert. Konsentrasjonen av gassene karbondioksid og metan for de forskjellige seriene er gitt ved figur 4.6 og 4.7. Her vises forholdet mellom de to gassene basert på den totalt akkumulerte gassen etter 1198 timer. En flaske per serie med vannverksslam ble tatt ut av BMP-testen etter 1034 timer for å måle pH. Disse flaskene har derfor kun data frem til 1034 timer. Feilmarkørene viser standardavviket for de tre replikatene.

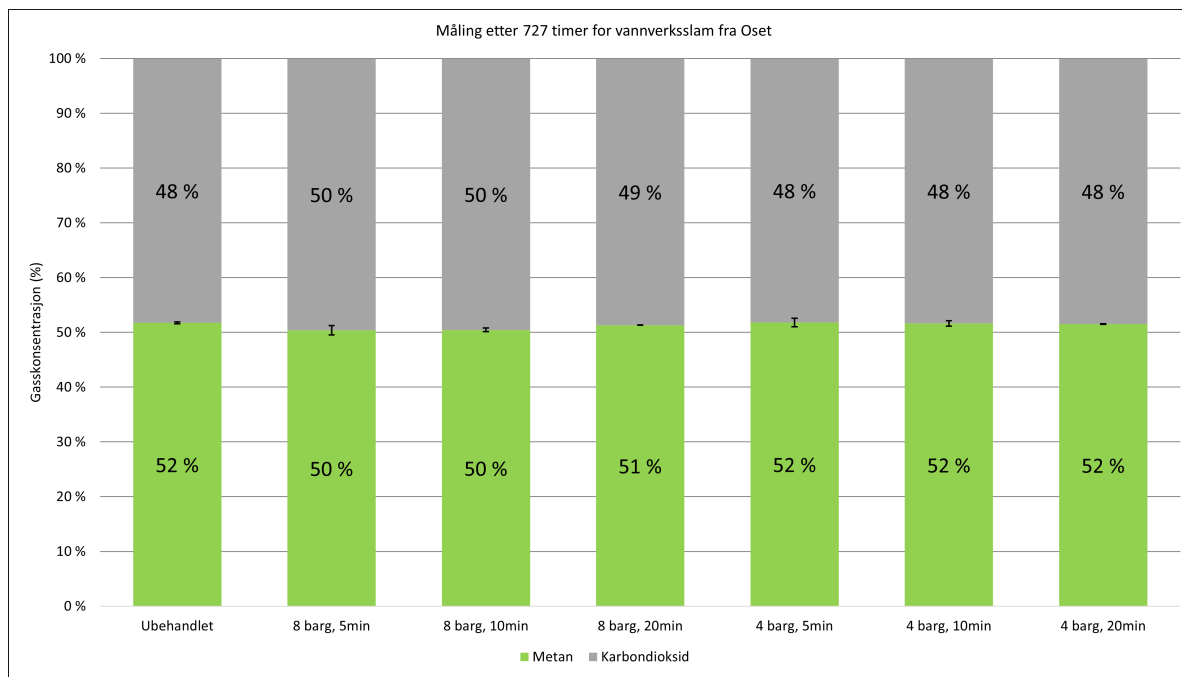


Figur 4.6: Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for den akkumulerte biogassen i flaskene med slam fra Oset etter endt BMP-test.

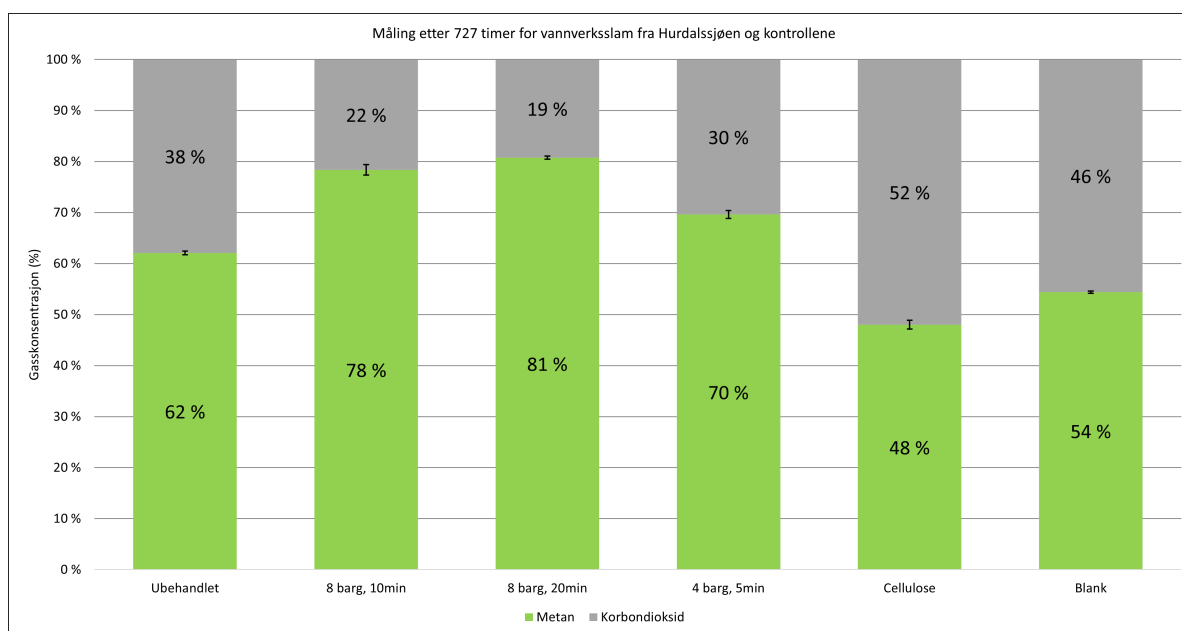


Figur 4.7: Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for den akkumulerte biogassen i kontroll-flaskene, samt flaskene med slam fra Hurdalssjøen etter endt BMP-test.

Det er også av interesse å se på gasskonsentrasjonene for de enkelte målingene utover i forsøket. Dette er vist gjennom figur 4.8 og 4.9 der gasskonsentrasjonene for målingen etter time 727 er gjengitt. Her vises da kun gasskonsentrasjonen ved denne enkelte målingen. Grunnen til at time 727 er valgt, kommer av at dette er siste måling der samtlige flasker var intakt med tett kork, og ingen var tatt ut for å sjekke pH.

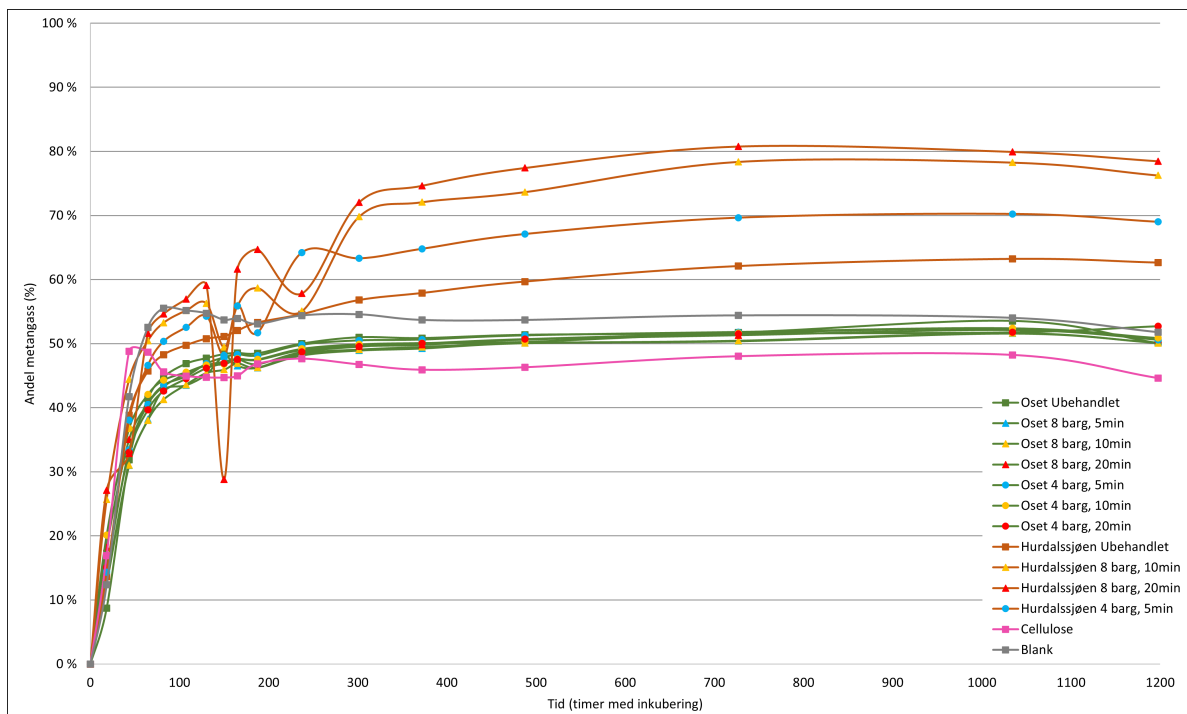


Figur 4.8: Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for biogassen i flaskene med slam fra Oset etter 727 timer gassproduksjon.



Figur 4.9: Konsentrasjonen av CO_2 og CH_4 for biogassen i kontrollflaskene og flaskene med slam fra Hurdalssjøen etter 727 timer gassproduksjon.

Utviklingen av gasskonsentrasjon for de forskjellige substratene og kontrollene er vist i figur 4.10. Standardavviket for punktene i figuren er lagt ved i vedlegg A som tabell A.2.



Figur 4.10: Utviklingen av metangasskonsentrasjon gjennom BMP-testen.

5. Diskusjon

I dette kapitlet diskuteres resultatene fra kapittel 4. Sentrale temaer er mulige årsaker til de forskjellige resultatene og svakheter rundt forsøket.

5.1 Vannverksslam som biogasskilde

Både KOF og andelen FS indikerer at det er en del organisk materialet i vannverksslammet, men BMP-testen viser at slammet virker inhiberende på biogassprosessen. Det vil si at det organiske materialet ikke blir brutt ned til biogass. Det finnes en rekke substanser som er kjent for å inhibere biogassprosessen. De mest aktuelle i forhold til vannverksslam med et vesentlig innhold av humus er: fenol-forbindelser, furfuralsyrer, humussyrer og tungmetaller (Schnürer og Jarvis, 2018). Det metallet som tilsettes ved koagulering i vannverkene, felles ut partikulært som metallhydroksid. Kjemisk felling er trolig ikke årsaken til inhiberingen av biogassprosessen da renseprosessen er vanlig ved rensing av avløpsvann der slammet ofte brukes i biogassreaktorer (Johannessen mfl., 2020). Dampeksplasjon som forbehandling av avløpsslam har i tillegg vist seg å øke metanpotensialet (Zhang mfl., 2018) (Dereix mfl., 2006) (Aski mfl., 2020). Akgul mfl. (2017) undersøkte effekten av å tilsette PIX og PAX til avløpsslam. For biogassproduksjonen viste PIX å ha ingen signifikant effekt, mens PAX resulterte i noe mindre biogass. Dette er motstridende i forhold til hva som observeres med vannverksslammet fra Oset og Hurdalssjøen, der slammet med PIX viser seg å inhibere biogassproduksjonen i større grad enn slammet med PAX. Tidligere erfaringer tilknyttet avløpsvann styrker altså påstanden om at kjemisk felling som renseprosess ikke er hovedårsaken til inhiberingen observert i reaktorflaskene tilsatt vannverksslam.

En tidligere studie viser at humuslignende syrer har en tydelig inhiberende effekt på hydrolysen av cellulose (Fernandes mfl., 2015). Av mulige årsaker presenteres en hypotese der enzymene for spalting av cellulose binder seg til de aktive gruppene hos de humuslignende molekylene fremfor å binde seg til cellulosen. Det er mulig å bryte ned forskjellige aromatiske forbindelser under anaerobe forhold, men veien for nedbrytning trenger ikke å inkludere produksjon av metan. Fra Nzila (2018) kan biogassprosessen vise

seg å være en av de mer kompliserte og sensitive metodene for å bryte ned aromatiske forbindelser ved bruk av mikroorganismer.

Det er interessant å se at KOF for slammet fra Hurdalssjøen er høyere enn for Oset, men at andelen FS er høyest for slammet fra Oset. Forskjellen i FS kommer sannsynligvis av at det brukes en jernbasert koagulant ved Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg, mens det ved Oset brukes en aluminiumsbasert koagulant. Jern har en atommasse nær det dobbelte av aluminium; noe som påvirker både TS og FS. Hvis et vannverk skifter koagulat fra aluminiumsbasert til jernbasert, vil TS i slammet øke og FS synke bare på grunn av forskjellen i egenvekt mellom metallene. Det at slammet fra Hurdalssjøen har en høyere KOF-verdi, tilsier at det er mer oksiderbart materiale i slammet. Hvis dette oksiderbare materiale er av typen aromatiske forbindelser som virker inhiberende på biogassprosessen, kan det forklare hvorfor BMP er lavere for slammet fra Hurdalssjøen enn det er for slammet fra Oset. KOF per FS for det ubehandlede slammet fra Oset er vesentlig lavere sammenlignet med samtlige andre serier i figur 4.1. Standardavviket for denne serien er høyt (30,59 %) der årsaken trolig kommer av dårlig homogenisering av prøven, noe som er beskrevet i kapittel 4.2. Selv med det høye standardavviket tatt i betraktning er KOF per FS svært lav sammenlignet med FS per FS. Man kan se på det teoretiske forholdet mellom KOF og FS ved ligning 5.1, der CH_2O svært forenklet representerer FS, O_2 representerer KOF, og CO_2 og H_2O er produktene fra reaksjonen.



CH_2O har en masse på 30 u, mens O_2 har en masse på 32 u. Altså bør forholdet mellom KOF og FS være i området $32/30 \approx 1,07$ hvis en antar at det kun oksideres organisk materiale. Resultatene fra figur 4.1 viser at forholdet KOF/FS for ubehandlet slam fra Oset er $0,14/0,25 = 0,56$, altså godt utenfor hva som er forventet. Årsaken kan skyldes unøyaktigheter i laboratorietarbeidet for denne serien. For eksempel kan prøveuttaket av materialet brukt ved måling av KOF eller FS være lite representativt for slammet.

Fra figurene 4.4 og 4.10 kan en se ujevnheter i grafene i tidsrommet 100-250 timer. For figur 4.4 virker samtlige grafer med unntak av cellulose å danne plataer på samme tid. Begge de dampeksploderte seriene ved 8 barg med slam fra Hurdalssjøen viser noe negativ metanproduksjon innenfor dette tidsintervallet. En forklaring kan være at endringene i lufttrykket ved Søråsfeltet ikke samsvarer med endringene i lufttrykk ved biogasslabben. Da vil metoden for korrigerings av atmosfæretrykket gi systematiske svingninger for samtlige serier. Kombinerer en dette med lav trykkøkning i flaskene fra måling til måling, vil en kunne få situasjoner der en feilkorrigerings av atmosfæretrykket er større enn målt trykkøkning i flasken. Altså vil utregningene for korreksjon av atmosfæretrykk

kunne gi negativ metanproduksjon uten at dette er det faktiske tilfellet. Figur 4.10 viser store svingninger i gasskonsentrasjon for seriene med slam fra Hurdalssjøen. Årsaken til disse svingningene kan være at trykket i flaskene er for lavt ved gasskromatografmålingene slik at lite gass når gasskromatografen og målingene blir unøyaktige. Det å øke tiden mellom hver måling, slik at mer gass akkumuleres i flasken kunne gi mer nøyaktige gasskromatografmålinger.

5.2 Innvirkning av dampekspløsjon på vannverksslam

Vannverksslammet endrer karakter etter dampekspløsjonen. Fra tabell 4.1 kan en se at TS synker etter dampekspløsjon, og at oppholdstid i trykkammeret er vesentlig for hvor mye TS synker. Årsaken til dette er at slammet tar til seg fuktighet når vandedamp tilsettes under dampekspløsjonen. Fra tabell 4.1 kommer det også frem av at FS synker med om lag 2-3 % for 4 barg og 3,5-4 % for 8 barg dampeksplodert slam fra Oset. Hva som skjer her, er uvisst, men det er mulig at noe FS forsvinner som gass under selve eksplosjonen. Temperaturene i trykkammeret ved 4 og 8 barg, er omtrent 150°C (4 barg) og 175 °C (8 barg). Dette er vesentlig høyere enn 105°C som er temperaturen prøvematerialet tørkes ved, og som da danner grunnlaget for beregning av FS. Dampekspløsjons-riggen er ikke et fullstendig lukket system, og det forsvinner en del vanddamp til omgivelsene når ventilen for trykkammeret åpnes.

Fra figur 4.2 kan en se at vannverksslammet fra Oset blir surere når det dampeksploderes. Det er mulig at det her frigjøres syrer gjennom hydrolyse av slammet. Det samme fallet i pH observeres ikke i slammet fra Hurdalssjøen. Det kan være at det frigjøres en del syrer her også, men at disse i større grad blir nøytralisert grunnet det høye innholdet av kalsiumkarbonat.

5.3 Effekt av dampekspløsjon på BMP

Dampekspløsjon som forbehandling av vannverksslam, gir et lavere metanutbytte sammenlignet med slammet uten forbehandling. Siden dette observeres med slam fra to vannverk med noe ulik renseprosess, kan det tenkes at det er noe som skjer med humusen under dampekspløsjonen som gjør at biogassprosessen ytterligere inhiberes. For å identifisere hva som forårsaker denne ytterligere inhiberingen må slammet undersøkes før og etter dampekspløsjon i større grad enn det det er blitt i denne oppgaven. En mulig forklaring kan være at det frigis flere aromatiske forbindelser under dampekspløsjonen fra humusen i slammet. Enkelte aromatiske forbindelser er kjent for å være inhiberende for biogassproduksjonen og da særlig metanogenesen. Fra Brethauer mfl. (2020) som har

undersøkt effekten av dampekspløsjon på bøktré, er det en lineær sammenheng mellom dannelsen og frigjørelsen av fenoler og graden av dampekspløsjon for trevirket. Graden av dampekspløsjon virker kan ikke å ha noen sammenheng med graden av inhibering i dette forsøket.

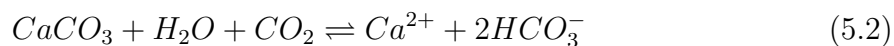
Som nevnt i kapittel 2.2 er humusmolekylene kompliserte med høy molekylvekt. Stort sett stammer de fra plantemateriale der lignin spiller en viktig rolle under dannelsen. Det kan tenkes at humusmolekylene spaltes under dampekspløsjonen til kjente lignin biprodukter som fenylsyrer. I henhold til Prem mfl. (2021) kan disse akkumuleres i biogassprosessen hvis karbonbelastningen i reaktoren er for høy; noe som fører til at de inhiberer metanogenesen. Ved lavere karbonbelastning virket ikke de lignin-assosierte forbindelsene å påvirke biogassprosessen. Figur 4.1 viser at det er serien med ubehandlet slam fra Oset som har lavest SIR når en ser på KOF per FS. Dette er også serien som viser lavest grad av inhibering, og da bygger opp under tanken om at høyere karbonbelastning kan inhibere. Men fra samme figur kommer det fram at SIR for KOF per FS er høyest for det ubehandlede slammet fra Hurdalssjøen. Dette er slam-serien med nest lavest grad av inhibering; noe som taler mot at for høy karbonbelastning alene er årsaken til inhiberingen. Det skal nevnes at det ubehandlede slammet fra Hurdalssjøen og det dampeksploderte slammet ved 4 barg og 5 minutter fra Oset har overlappende standardavvik når man sammenligner BMP-verdiene. Dette er ikke tilfelle for de resterende seriene med dampeksplodert slam fra Oset for perioden der 3 replikater dannet datagrunnlaget per serie.

5.4 Innvirkning av renseprosess

Sammenlignes de to forskjellige vannverksslammene med tilsvarende forbehandling ser det ut til at slammet fra Oset vannverk inhiberer biogassprosessen noe mindre per gram FS enn slammet fra Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg. Årsaken til dette kan være forskjellen i renseprosesser hos vannverkene, eller forskjell i det organiske materiale i slammet. Det er særlig to forskjeller mellom renseprosessene som er interessante. Ved Oset brukes det en aluminiums-basert koagulant, mens det ved Hurdalssjøen brukes en jern-basert koagulant. Det kan tenkes at det høye jerninnholdet inhiberer biogassprosessen mer enn aluminium. Den andre forskjellen er at det ved Hurdalssjøen brukes marmorfilter. Når marmorfilteret tilbakespyles, vil noe marmor bli med videre til slambehandling. Gjessing (1976) nevner at kalsium sammen med humus kan danne kalsiumhumat, som gjør det organiske materialet mindre tilgjengelig for mikroorganismene. Liu mfl. (2019) sammenlignet metanpotensialet mellom avløpsslam med 39 % og 10 % mineralinnhold, og fant at det høye mineralinnholdet resulterte i en reduksjon i metan på 30 %. Det kan være at det er denne effekten som utgjør forskjellen i biogassproduksjon

for de to slammene, der den høye kalsiummengden gir en ytterligere inhiberende effekt - men det finnes ikke tilstrekkelig grunnlag til å fastslå dette.

Resultatene fra gasskromatomrafen viser at biogassen produsert med slam fra Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg gir lavere konsentrasjoner av karbondioksid sammenlignet med Oset, cellulose og kun inokulumet. Det observeres også en jevnt over høyere pH i reaktorflaskene med slam fra Hurdalssjøen etter BMP-testen enn i reaktorflaskene med cellulose, slam fra Oset og kun inokulum. Årsaken kan være at det i slammet fra Hurdalssjøen er et høyt innhold av kalsiumkarbonat ($CaCO_3$). Når det da produseres karbondioksid i biogassprosessen vil kalsiumkarbonat sammen med karbondioksid og vann reagere. Under reaksjonen dannes hydrogenkarbonat (HCO_3^-) og kalsiumioner (Ca^{2+}) som vist ved reaksjonligning 5.2. Hydrogenkarbonat kan videre reagere basiske med vann og danne karbonsyre og hydrogenoksid-ioner som vist ved reaksjonligning 5.3. Dette kan forklare den høyere pH-en i reaktorflaskene fra Hurdalssjøen og den lave konsentrasjonen av karbondioksid.



Dampeksplasjon av slammet fra Hurdalssjøen virker ytterligere å minke gasskonsentrasjonen av karbondioksid og øke pH. Det er nærliggende å tro at dampeksplasjonen på en eller annen måte gjør kalsiumkarbonatet mer reaktivt slik at reaksjonene ovenfor skjer i større grad. En mulig forklaring er at marmoren eksploderer til enda mindre biter under forbehandlingen, og med det øker kontaktflaten der kjemiske reaksjoner finner sted. Det å ødelegge strukturen til materialer slik at overflatearealet øker, er en av grunnene til at dampeksplasjon benyttes som forbehandling.

En annen mulig forklaring er at det er en del fritt kalsium oppløst i vanddelen av slammet. Deler av dette vil felles ut som kalsiumkarbonat under dampeksplasjonen grunnet den høye temperaturen. Det vil da være mer kalsiumkarbonat i slammet som kan reagere med karbondioksid og øke pH.

5.5 Den praktiske betydningen for disponering av vannverksslam

Fra resultatene i kapittel 4 kommer det fram at vannverksslam er uegnet som eneste substrat i en anaerob reaktor fordi slammene inhiberer biogassprosessen. Det å damp-eksplodere vannverksslammet før det tilsettes i en anaerob reaktor viser seg å ha en ytterligere inhiberende effekt på BMP. Dette betyr at dampekspløsning som forbehandling av vannverksslam ved 4 og 8 barg har motsatt effekt av hva som er ønsket, når tanken er å øke metanpotensialet. Ebrahimi-Nik mfl. (2018) brukte vannverksslam som et supplement i anaerobe reaktorer med matavfall, og fant at det å tilsette 6 mg/kg TS vannverksslam økte BMP med hele 59 %. Studien er gjort med vannverksslam fra Iran og resultatene er trolig ikke direkte overførbare til norske forhold da de klimatiske forskjellene er store. Men vannverksslam som et tilskudd for sporstoffer i biogassreaktorer er et mulig bruksområde som burde utforskes også i nordlige strøk.

6. Konklusjon

Vannverksslammet fra både Oset vannverk og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg har en inhiberende effekt på biogassprosessen. Den akkumulerte biogassen gjennom anaerob nedbrytning av slam uten forbehandling fra Oset resulterte i 28 % mindre metan sammenlignet med kontrollserien som kun bestod av inokulum. Ubehandlet slam fra Hurdalssjøen ga 34 % mindre metan sammenlignet med samme kontroll. Forbehandling av begge slamtypene gjennom dampeksplasjon ved 4 og 8 barg med oppholdstid 5-20 minutter hadde en ytterligere inhiberende effekt på biogassproduksjonen. For det damp-eksploderte slammet fra Oset, ble den akkumulerte mengden metan redusert med 12-16 % og for Hurdalssjøen var reduksjonen 12-17 % sammenlignet med det ubehandlede slammet. Det observeres ingen vesentlig sammenheng mellom inhibering og grad av dampeksplasjon. Årsaken til at slammet fra Hurdalssjøen inhiberer mer enn Oset er uviss, men en mulig forklaring kan være at slammet fra Hurdalssjøen inneholder store mengder kalsium, som reagerer med humusen i slammet og danner kalsiumhumat. KOF for det ubehandlede slammet fra Hurdalssjøen er dobbelt så høyt sammenlignet med Oset. Det kan være at slammet fra Hurdalssjøen inneholder flere inhiberende aromatiske forbindelser enn slammet fra Oset vannverk. Ubehandlet vannverksslammet fra både Oset og Hurdalssjøen vannbehandlingsanlegg egner seg altså ikke som eneste substrat i en anaerob biogassreaktor. Dampeksplasjon som forbehandling av slammet har negativ effekt på biogassproduksjon.

7. Videre arbeid

Akkurat hva som gjør at vannverksslammet inhiberer biogassprosessen bør undersøkes. Å se nærmere på humusen i råvannet ved hjelp av membranfiltrering kan være interessant for å se om humusen isolert sett kan brytes ned anaerobt. Det gjenstår også arbeid for å identifisere mekanismene bak den ytterligere inhiberingen som finner sted etter at slammet dampeksploderes. Er det varmebehandlingen, trykkfallet eller kombinasjonen som gjør at slammet inhiberer ytterligere? Ozonering som behandling av vann med høyt fargetall resulterer i lettere nedbrytbare stoffer ved å bryte dobbeltbindinger i humusmolekylene. Forbehandling av vannverksslam med en lignende effekt kan være gunstig og bør undersøkes. Det bør også undersøkes om slammet egner seg som et supplement av sporstoffer til biogassreaktorer for matavfall og avløpsslam.

Referanser

- Akgul, D., Abbott, T. og Eskicioglu, C. (nov. 2017). Assessing iron and aluminum-based coagulants for odour and pathogen reductions in sludge digesters and enhanced digestate dewaterability. *Science of the Total Environment* 598: 881–888. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.04.141](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.141).
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. og Negro, M. J. (jul. 2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101 (13): 4851–4861. DOI: [10.1016/j.biortech.2009.11.093](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093).
- Aresta, M., Dibenedetto, A. og Dumeignil, F. (2012). *Biorefinery : from biomass to chemicals and fuels*. Walter de Gruyter.
- Aski, A. L., Borghei, A., Zenouzi, A., Ashrafi, N. og Taherzadeh, M. J. (mar. 2020). Steam explosion pretreatment of sludge for pharmaceutical removal and heavy metal release to improve biodegradability and biogas production. *Fermentation* 6 (1). DOI: [10.3390/FERMENTATION6010034](https://doi.org/10.3390/FERMENTATION6010034).
- Asplan Viak (des. 2018). *Åpning av Hurdalssjøen Vannbehandlingsanlegg*. URL: <https://www.asplanviak.no/nyheter/aapning-av-hurdalssjoeen-vannbehandlingsanlegg/>.
- Berge, D., Tryland, I., Tjomsland, T., Hem, L. J., Røstum, J. og Eikebrokk, B. (sep. 2011). *ROS Maridalsvannet-Oset*. NIVA. URL: www.niva.no.
- Brethauer, S., Antczak, A., Balan, R., Zielenkiewicz, T. og Studer, M. H. (jul. 2020). Steam explosion pretreatment of beechwood. part 2: Quantification of cellulase inhibitors and their effect on avicel hydrolysis. *Energies* 13 (14). DOI: [10.3390/en13143638](https://doi.org/10.3390/en13143638).
- Cengel, Y. A., Cimbala, J. M. og Turner, R. H. (feb. 2012). *Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences*. 4. utg. McGraw-Hill Education.
- Chen, Y., Xiao, K., Jiang, X., Shen, N., Zeng, R. J. og Zhou, Y. (2017). In-situ sludge pretreatment in a single-stage anaerobic digester. *Bioresource Technology* 238: 102–108. DOI: [10.1016/j.biortech.2017.04.020](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.020).
- Dereix, M., Parker, W. og Kennedy, K. (mai 2006). Steam-Explosion Pretreatment for Enhancing Anaerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludge. *Water Environment Research* 78 (5): 474–485. DOI: [10.2175/106143006x95456](https://doi.org/10.2175/106143006x95456).
- Ebrahimi-Nik, M., Heidari, A., Azghandi, S. R., Mohammadi, F. A. og Younesi, H. (jul. 2018). Drinking water treatment sludge as an effective additive for biogas production from food waste; kinetic evaluation and biomethane potential test. *Bioresource Technology* 260: 421–426. DOI: [10.1016/j.biortech.2018.03.112](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.112).
- Eikebrokk, B. (nov. 2012). *Veiledning for drift av koaguleringsanlegg*. Norsk Vann. URL: www.norskvann.no.
- Einrem, R. F. (jun. 2021). *Analyseresultater*. SGS Analytics Norway AS. URL: www.sgsanalytics.no.

- Fernandes, T. V., van Lier, J. B. og Zeeman, G. (jun. 2015). Humic Acid-Like and Fulvic Acid-Like Inhibition on the Hydrolysis of Cellulose and Tributyrin. *Bioenergy Research* 8 (2): 821–831. DOI: [10.1007/s12155-014-9564-z](https://doi.org/10.1007/s12155-014-9564-z).
- Filer, J., Ding, H. H. og Chang, S. (mai 2019). Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research. *Water* 11 (5): 921. DOI: [10.3390/w11050921](https://doi.org/10.3390/w11050921).
- Fuchs, G., Boll, M. og Heider, J. (nov. 2011). Microbial degradation of aromatic compounds- From one strategy to four. *Nature Reviews Microbiology* 9 (11): 803–816. DOI: [10.1038/nrmicro2652](https://doi.org/10.1038/nrmicro2652).
- Gjessing, E. T. (1976). *Physical and chemical characteristics of aquatic humus*. Ann Arbor Science Publ.
- Johannessen, E., Rusten, B., Ødegaard, H., Bjørn, E. og Paulsrud, B. (jun. 2020). *Veiledning for dimensjonering av avløpsrensplanlegg Rapport Norsk Vann*. Norsk Vann. URL: www.norskvann.no.
- Linjordet, R. (aug. 2017). *Metanpotensialer fra ulike biomasser i Oslo og RBAs nærområde*. NIBIO.
- Liu, Y., Nilsen, P. J. og Maulidiany, N. D. (nov. 2019). Thermal pretreatment to enhance biogas production of waste aerobic granular sludge with and without calcium phosphate precipitates. *Chemosphere* 234: 725–732. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2019.06.104](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.104).
- McNaught, A. D. og Wilkinson, A. (feb. 2014). *STP. 2*. utg. Blackwell Scientific Publications. DOI: [10.1351/goldbook.S06036](https://doi.org/10.1351/goldbook.S06036).
- Munne-Bosch, S. (2012). *PHENOLIC ACIDS COMPOSITION, APPLICATIONS AND HEALTH BENEFITS*. Nova Science Publishers.
- Nzila, A. (aug. 2018). Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: Overview of studies, proposed pathways and future perspectives. *Environmental Pollution* 239: 788–802. DOI: [10.1016/j.envpol.2018.04.074](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.074).
- Oslo kommune (mar. 2022). *Drikkevannskvalitet*. URL: <https://www.oslo.kommune.no/vann-og-avlop/drikkevannskvalitet/>.
- Paulsrud, B. (2002). Håndtering av vannverksslam. *VANN*: 32–41.
- Prem, E. M., Mutschlechner, M., Stres, B., Illmer, P. og Wagner, A. O. (des. 2021). Lignin intermediates lead to phenyl acid formation and microbial community shifts in meso- and thermophilic batch reactors. *Biotechnology for Biofuels* 14 (1). DOI: [10.1186/s13068-020-01855-0](https://doi.org/10.1186/s13068-020-01855-0).
- Ramos, L. P. (2003). *THE CHEMISTRY INVOLVED IN THE STEAM TREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS*: 863–871. URL: <http://www.staketech.com>.
- Ramunni, A., Scialdone, R. og Felleca, D. (1987). *Ms. 6334 9 1987 MartinusNi/hoffPublishers, Dordrecht*: 15–23.
- Rasi, S., Veijanen, A. og Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32 (8): 1375–1380. DOI: [10.1016/j.energy.2006.10.018](https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018).
- Schnürer, A. og Jarvis, Å. (2018). *Microbiology of the biogas process*. URL: <https://www.researchgate.net/publication/327388476>.
- Schulten, H.-R. og Schnitzer, M. (1993). *A State of the Art Structural Concept for Humic Substances*: 29–30.
- Stamer, C. (apr. 2006). Nye Oset vannrensplanlegg. Presentasjon av den prosestetniske løsningen. I:

- Svensson, K. (2018). Improving food waste anaerobic digestion: effects of digestate recirculation, post-treatment and methane-methane serial digestion. PhD-avhandling. Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.
- Tipping, E. (2002). *Cation binding by humic substances*. 1st ed. Bd. 12. Cambridge University Press.
- Tronsmo, A. (aug. 2016). *Innføring i mikrobiologi*. Universitetsforlaget AS.
- Tønseth, I. (jan. 2022). *Analyseresultater*. SGS Analytics Norway AS. URL: www.sgsanalytics.no.
- Wellinger, A., Murphy, J. og Baxter, D. (2013). *The biogas handbook : science, production and applications*. Bd. No. 52. Woodhead publishing.
- Zhang, Y., Han, P., Liu, H., Zhang, L., Liu, H. og Fu, B. (jun. 2018). Effect of steam explosion on physicochemical properties of waste activated sludge and the performance of anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 77 (11): 2687–2698. DOI: [10.2166/wst.2018.227](https://doi.org/10.2166/wst.2018.227).
- Ødegaard, H. (2014). *Vann- og avløpsteknikk*. Red. av H. Ødegaard. 2. utg. Norsk Vann.

Vedlegg A. Standardavvik for BMP-verdiene og gasskonsentrasjonene

Tabell A.1: Standardavvik for BMP-verdiene i figur 4.4.

Timer inkubering	0	18.3	43.4	64.5	82.1	107.3	130.2	149.9	165.1	187.5	237.2	301.3	371.9	487.6	726.9	1034.4	1197.7
Oset, ubehandlet	0	0.6	0.8	0.8	0.9	1.5	2.6	3.4	3.9	4.8	5.7	6.6	7.8	8.9	9.7	9.6	11.9
Oset, 8 barg, 5min	0	0.9	1.7	2.3	3.3	4.8	5.3	5.5	5.7	6.2	6.3	6.2	6.1	4.8	5.9	7.3	3.5
Oset, 8 barg, 10min	0	0.5	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.9	1.7	3.3	2.8	2.7	4.7
Oset, 8 barg, 20min	0	1.5	1.9	2.2	2.5	2.9	3.8	4.0	3.9	3.5	3.2	3.2	3.8	2.7	3.2	3.9	1.0
Oset, 4 barg, 5min	0	3.6	3.3	3.9	4.5	5.3	5.7	6.2	6.6	6.8	7.0	7.2	7.3	7.6	8.1	8.8	7.1
Oset, 4 barg, 10min	0	1.9	0.6	1.0	1.9	3.0	4.1	4.8	5.8	6.8	7.4	8.7	10.3	10.8	12.3	16.0	16.7
Oset, 4 barg, 20min	0	0.4	0.4	0.6	0.7	0.3	0.1	0.4	0.9	1.6	2.1	3.3	4.2	4.9	6.4	8.3	14.6
Hurdal, ubehandlet	0	0.7	1.0	1.4	1.9	2.2	2.7	2.9	3.1	3.3	3.5	3.4	3.4	3.0	2.3	2.5	2.2
Hurdal, 8 barg, 10min	0	2.1	3.2	4.5	5.8	7.6	9.2	10.1	10.7	11.9	12.5	12.9	13.4	14.2	16.0	18.0	5.0
Hurdal, 8 barg, 20min	0	0.9	3.4	3.6	3.8	3.9	3.6	4.0	2.7	2.2	2.0	1.8	2.1	2.2	2.4	3.4	0.6
Hurdal, 4 barg, 5min	0	1.0	0.9	0.2	1.0	2.8	4.0	4.6	4.9	5.2	4.1	3.7	3.1	2.9	5.5	6.8	8.8
Cellulose	0	1.2	2.7	9.8	16.4	22.4	23.4	23.3	24.1	24.3	23.2	29.6	38.2	44.7	50.1	57.8	64.6
Blank	0	0.2	0.5	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	0.5	0.7	0.8	1.1	1.3	1.8	3.5	6.2	6.6

Tabell A.2: Standardavvik for målepunktene i figur 4.10 der verdier over 2 % er uthevet.

Timer inkubering	18.25	43.42	64.50	82.08	107.33	130.25	149.91	165.08	187.50	237.17	301.34	371.93	487.59	726.93	1034.43	1197.68
Oset ubehandlet	1.26 %	0.31 %	0.37 %	0.28 %	0.14 %	0.04 %	0.36 %	0.13 %	0.13 %	0.54 %	0.11 %	0.17 %	0.21 %	0.18 %	3.44 %	0.20 %
Oset 8barg, 5min	2.70 %	2.39 %	1.85 %	2.42 %	1.15 %	0.83 %	2.15 %	0.63 %	0.61 %	0.37 %	0.65 %	0.62 %	0.57 %	0.85 %	0.52 %	0.53 %
Oset 8barg, 10min	0.80 %	0.40 %	0.43 %	0.33 %	0.32 %	0.27 %	0.94 %	0.37 %	0.93 %	0.23 %	0.29 %	0.28 %	0.17 %	0.33 %	0.22 %	0.23 %
Oset 8barg, 20min	4.13 %	1.06 %	0.64 %	0.52 %	0.23 %	0.22 %	0.26 %	0.15 %	0.21 %	0.23 %	0.30 %	0.28 %	0.12 %	0.03 %	0.51 %	0.66 %
Oset 4barg, 5min	3.70 %	3.05 %	1.74 %	1.70 %	2.13 %	1.34 %	1.02 %	1.23 %	0.68 %	0.63 %	0.89 %	0.64 %	0.59 %	0.77 %	0.51 %	0.35 %
Oset 4barg, 10min	2.82 %	1.25 %	0.81 %	0.55 %	0.42 %	0.28 %	0.65 %	0.24 %	0.28 %	0.26 %	0.29 %	0.21 %	1.21 %	0.49 %	0.65 %	0.60 %
Oset 4barg, 20min	1.02 %	1.12 %	0.54 %	0.07 %	0.22 %	0.27 %	0.26 %	0.15 %	0.84 %	0.74 %	0.59 %	0.14 %	0.14 %	0.07 %	0.53 %	3.51 %
Hurdal ubehandlet	1.70 %	1.80 %	0.68 %	0.48 %	0.28 %	0.22 %	0.21 %	0.22 %	0.37 %	1.47 %	0.38 %	0.27 %	0.35 %	0.36 %	1.02 %	0.33 %
Hurdal 8barg, 10min	5.60 %	2.72 %	2.01 %	1.76 %	1.37 %	2.47 %	9.18 %	3.17 %	4.83 %	0.81 %	0.68 %	0.96 %	2.34 %	1.02 %	2.20 %	0.37 %
Hurdal 8barg, 20min	1.39 %	21.64 %	1.01 %	0.85 %	0.76 %	0.63 %	27.44 %	0.18 %	0.48 %	2.31 %	0.74 %	0.44 %	1.18 %	0.28 %	0.26 %	0.61 %
Hurdal 4barg, 5min	2.53 %	0.46 %	0.26 %	0.14 %	0.48 %	0.90 %	11.64 %	1.48 %	8.96 %	2.38 %	1.22 %	1.14 %	0.98 %	0.79 %	1.25 %	0.11 %
Cellulose	3.48 %	2.75 %	2.19 %	2.69 %	2.07 %	1.69 %	0.87 %	0.17 %	0.98 %	0.78 %	0.30 %	0.91 %	0.96 %	0.84 %	0.70 %	0.67 %
Blank	0.79 %	0.82 %	1.06 %	0.91 %	0.53 %	0.37 %	0.54 %	0.53 %	0.52 %	0.38 %	0.34 %	0.26 %	0.26 %	0.20 %	0.22 %	0.20 %



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway