



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

ANAEROBISEN MÄDÄTYSPROSESSIN MALLINTAMINEN

Mika Oikarinen

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö 2020



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

ANAEROBISEN MÄDÄTYSPROSESSIN MALLINTAMINEN

Mika Oikarinen

Työn ohjaajat: Aki Sorsa PhD (Technology) and Jari Ruuska PhD (Technology)

PROCESS ENGINEERING

Bachelor's thesis 2020

TIIVISTELMÄ

Anaerobisen mädätysprosessin mallintaminen

Mika Oikarinen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 25 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Tutkijatohtorit Aki Sorsa ja Jari Ruuska

Työn tavoite oli tutkia biokaasua tuottavaa anaerobista mädätysprosessia ja sen mallintamista. Lisäksi tavoitteena oli rakentaa prosessia vastaava simulaattori Simulink[®]-ympäristössä. Työssä selvitettiin anaerobisen mädätysprosessin toimintaa, sen osaprosesseja sekä miten sen toimintaan voidaan vaikuttaa. Anaerobisen mädätysprosessin päävaiheet ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi sekä metanogeneesi. Työn kirjallisessa osassa tutkittiin, miten anaerobista mädätysprosessia on mallinnettu aiemmin ja selvitettiin lyhyesti, mitä tasepohjainen dynaaminen mallintaminen on. Työn kokeellisessa osassa rakennettiin prosessia vastaava simulointimalli Simulink[®]-ohjelmistolla, jonka jälkeen simulaattoria testattiin ja kalibroitiin siten, että se vastaisi aitoa anaerobista mädätysprosessia.

Työssä rakennettua simulaattoria on mahdollista käyttää esimerkiksi biokaasun tuotannon tutkimuksissa pohjana uusille aitoja prosesseja vastaaville simulaattoreille. Esimerkkinä simulaattoriin on mahdollista syöttää aidon tuotantoprosessin dataa alkuarvoiksi, ja käyttää simulaattoria prosessikehityksen työkaluna. Lisäksi kehitettyä simulaattoria voidaan käyttää kompleksina esimerkkinä dynaamisen tasepohjaisen mallintamisen opetuksessa.

Asiasanat: anaerobinen mädätysprosessi, biokaasu, mallintaminen, simulointi, Simulink

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO	6
2 ANAEROBINEN MÄDÄTYSPROSESSI.....	7
2.1 Anaerobisen mädätysprosessin osat	7
2.1.1 Hydrolyysi	8
2.1.2 Asidogeneesi ja asetogeneesi.....	8
2.1.3 Metanogeneesi	8
2.2 Mädätysprosessiin vaikuttavia tekijöitä	9
2.3 Mädätysprosessin syötteen esikäsittely.....	9
3 ANAEROBISEN MÄDÄTYSPROSESSIN MALLINTAMINEN.....	11
3.1 Dynaaminen tasepohjainen mallinnus.....	11
3.2 ADM-malleja kirjallisuudessa	12
3.2.1 Anaerobisen mädätysprosessin malli Nro 1(ADM1)	12
3.2.2 ADM1 käyttö BSM2 rakenteessa	12
3.2.3 Anaerobisen mädätysprosessin matemaattinen mallintaminen, huomioiden syntrofinen asetaatin hapettuminen.....	13
3.3 Mallirakenne	14
3.3.1 Simulink®- malli	17
4 SIMULOINNIN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	20
4.1 Simuloinnin tulokset	20
4.2 Tulosten tarkastelu	22
5 YHTEENVETO	23
LÄHDELUETTELO.....	24

MERKINNÄT JA LYHENTEET

b_i	bakteerien kuolleisuusnopeus ($i=1,\dots,4$)
D	laimennus
K_{iab}	inhibitiovakio butyraatille asetaatin kertymän vaikutuksesta
K_{iap}	inhibitiovakio propionaatille asetaatin kertymän vaikutuksesta
K_{inh4}	inhibitiovakio metaanin tuotannolle ammoniakertymän vaikutuksesta
K_{io}	inhibitiovakio hydrolyysille VFA kertymän vaikutuksesta
K_m	μ_4 reaktionopeusyhtälön vakio
K_{S1}	saturaatiovakio glukoosia fermentoiville asetogeneille
K_{S2}	saturaatiovakio propionaattia hajottaville asetogeneille
K_{S3}	saturaatiovakio butyraattia hajottaville asetogeneille
S_1	glukoosin konsentraatio
S_2	propionaatin konsentraatio
S_3	butyraatin konsentraatio
S_4	asetaaatin konsentraatio
S_{i1}	glukoosin alkukonsentraatio lietteessä
S_{i2}	propionaatin alkukonsentraatio lietteessä
S_{i3}	butyraatin alkukonsentraatio lietteessä
S_{i4}	asetaaatin alkukonsentraatio lietteessä
S_{nh4}	ammonium ionin konsentraatio
S_{oi}	orgaanisten liukenemattomien kiinteiden yhdisteiden konsentraatio
S_o	orgaanisten liukenevien yhdisteiden konsentraatio
t	aika
Y_{axi}	saantokerroin asetaatille X_i :sta ($i=1,\dots,4$)
Y_{bxi}	saantokerroin butyraatille X_i :sta ($i=1,3$)
Y_{ch4x4}	saantokerroin metaanille X_4 :sta
Y_e	saantokerroin hajoamiselle
Y_{gx1}	saantokerroin glukoosille X_1 :sta
Y_{pxi}	saantokerroin propionaatille X_i :sta ($i=1,2$)
X_1	glukoosia fermentoivien asidogeenien konsentraatio
X_2	propionaattia hajottavien asetogeenien konsentraatio
X_3	butyraattia hajottavien asetogeenien konsentraatio

X_4	asetoklastisten metanogeenien konsentraatio
λ	kierrätyskerroin kuolleille soluille
β	Hydrolyysinopeus
μ_1	reaktionopeusyhtälö glukoosia fermentoiville asidogeenille
μ_2	reaktionopeusyhtälö propionaattia hajottaville asetogeenille
μ_3	reaktionopeusyhtälö butyraattia hajottaville asetogeenille
μ_4	reaktionopeusyhtälö asetoklastistisille metanogeenille
μ_{maxi}	maksimi reaktionopeusyhtälön i arvolle ($i=1,\dots,4$)
AD	Anaerobic Digester – Anaerobinen mädätysprosessi
ASM	Activated Sludge Model - Aktiiviliitemalli
BSM	Benchmark Simulation Model
OLR	Organic Loading Rate – Orgaanisen aineen lastausnopeus
VFA	Volatile Fatty Acids – Haihtuvat rasvahapot

1 JOHDANTO

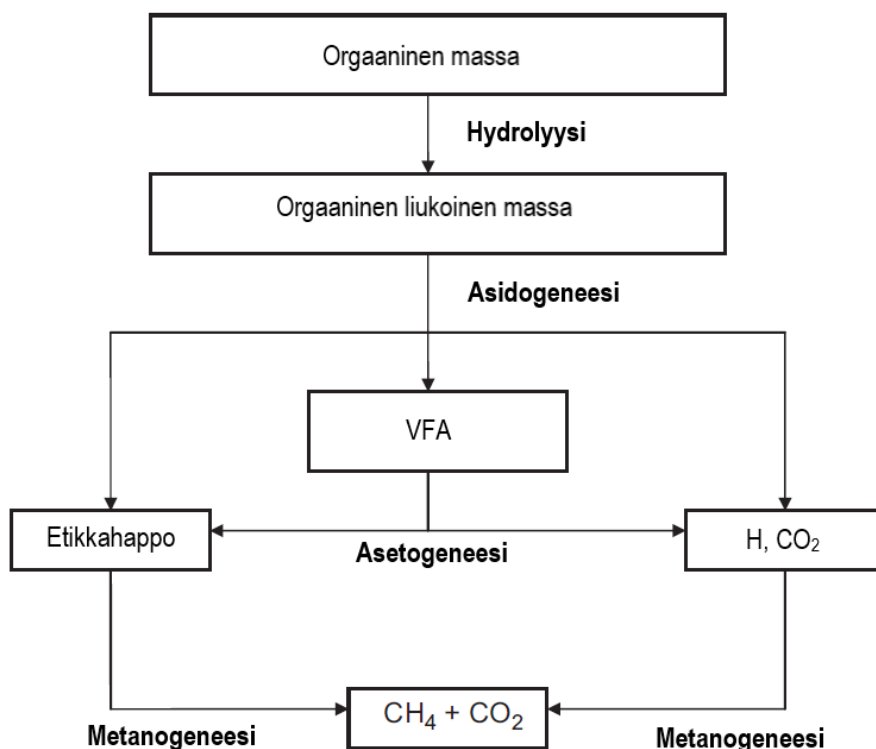
Kansainvälisesti kasvava energiankulutus on johtanut perinteisten fossiilisten polttoaineiden vähentymiseen. On löydettävä vaihtoehtoisia, uusiutuvia energiaratkaisuja tulevaisuuden energiantarpeen täyttämiseksi. Biokaasu on eräs potentiaalinen uusiutuva energiavara. Biokaasua voidaan tuottaa monenlaisista biomassoista ja jätteistä. Sitä tuotetaan anaerobisella mädätysprosessilla, joka on lupaava vaihtoehto fossiilisten polttoaineiden tuotantoprosesseille. Lisäksi anaerobisen mädätysprosessin etuja ovat biologisten jätteiden käsittely ja hyödyntäminen energiantuotannossa, hajunpoisto sekä kasvihuonekaasujen vähentäminen. Minkä tahansa tuotantoprosessin toiminnan optimoinnin ja säädön työkaluna on syytä käyttää prosessimallintamista. Anaerobista mädätysprosessia on mallinnettu jo vuosikymmeniä. AD kuitenkin omaa kompleksisen luonteen, ja yleispätevää todellista tuotantoprosessia kuvaavaa mallia on ollut haastavaa kehittää. Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää anaerobisen mädätysprosessin toimintaperiaatteet, tutkia aiempia siitä esitettyjä malleja, ja rakentaa prosessia vastaava simulaattori Simulink[®]-ohjelmalla.

2 ANAEROBINEN MÄDÄTYSPROSESSI

Anaerobisessa mädätysprosessissa tuotetaan biokaasua käyttäen biomassaa raaka-aineena. Kyseistä prosessia voidaan hyödyntää esimerkiksi maatalousjätteen hyötykäytössä ja vedenpuhdistuslaitosten yhteydessä. Biokaasu on varteenotettava uusiutuva energianlähde tulevaisuudessa energianlähteenä niin kulkuneuvojen polttoaineena kuin lämmöntuotannossa.

2.1 Anaerobisen mädätysprosessin osat

Kuvassa 1 on esitetty prosessin eri vaiheet. Orgaanisen massan anaerobinen mädätys biokaasuksi sisältää neljä eri prosessivaihetta: biomassan kemiallinen hydrolyysi sekä bioreaktioiden kautta tapahtuvat asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi (Gerardi *et al.* 2003). Jokaisella prosessin vaiheella on omat mikro-organisminsa, jotka toimivat joko kyseisen tai useamman vaiheen hajottaja-aineena.



Kuva 1. Anaerobinen mädätysprosessi (muunneltu Appels *et al.* 2008)

2.1.1 Hydrolyysi

Anaerobisen mädättimen syötteen sisältämät yhdisteet ovat liian suuria soveltuakseen biokaasun tuotantoon sellaisenaan mikrobisolujen ravinnoksi. Hydrolyysiprosessi hajottaa kemiallisella reaktiolla orgaaniset polymeerit pienemmiksi monomeereiksi. Solut tuottavat ja välittävät hajottavia entsyymejä solujen ulkokuorelle. Näitä entsyymejä tuottavat hydrolyyttisiksi bakteereiksi kutsutut mikrobit. Useat tuotetut entsyymit osallistuvat myös anaerobisen mädätysprosessin seuraavaan vaiheeseen, asidogeneesiin (Kymäläinen *et al.* 2015). Hydrolyysi on tämän prosessin pullonkaula orgaanisten yhdisteiden vaatiessa pitkän ajan hajoamiseen pienempiin osiin. Hydrolyysi pilkkoo sekä liukenematonta orgaanista materiaalia että lipidejä, polysakkarideja, proteiineja ja nukleiinihappoja liukeneviksi orgaanisiksi yhdisteiksi (Appels *et al.* 2008).

2.1.2 Asidogeneesi ja asetogeneesi

Toisessa vaiheessa, asidogeesissä, orgaanisista, liukoista monomeereistä muodostuu biologisen reaktion kautta erilaisia haihtuvia rasvahappoja asidogeenisten bakteerien ja ammoniakkin avulla. Fermentoivat mikro-organismit käyttävät hydrolyysin hajottamia välituotteita eri rasvahapoiksi ja alkoholeiksi. Biokaasulle olennaisina välituotteina valmistuu etikkahappoa ja haihtuvia rasvahappoja (VFA).

Kolmannessa vaiheessa muodostuneet hapot kehittävät bioreaktiolla edelleen asetogeenisten bakteerien avulla raaka-ainetta metanogeesille. Asetogeesissä haihtuvat rasvahapot kehittyvät asetaatiksi eli etikkahapoksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi (Kymäläinen *et al.* 2015).

2.1.3 Metanogeneesi

Viimeinen vaihe, metanogeneesi, tapahtuu kahden mekanismin kautta. Ensimmäisessä mekanismissa etikkahapon asetaateista muodostetaan asetoklastisten metanogeenien avulla metaania ja hiilidioksidia. Lisäksi asetogeesistä saadut vety ja hiilidioksidi muodostavat metaania vedyn toimiessa elektronin luovuttajana hiilidioksidille. Vetyä käyttäviä mikro-organismeja kutsutaan hydrogenotrofisiksi metanogeeniksi. Ensimmäisen mekanismin osuus on arvioitu olevan noin 70 % metaanin muodostuksesta (Kymäläinen *et al.* 2015). Tuotevirtana saatu biokaasu sisältää suurimmaksi osaksi

metaania ja reagoimatonta hiilidioksidia. Tuotevirrasta 60 – 65 % on metaania ja 35 – 40 % on hiilidioksidia. (Gerardi 2003)

2.2 Mädätysprosessiin vaikuttavia tekijöitä

Anaerobinen mädätysprosessi voidaan toteuttaa panosprosessina tai jatkuvatoimisena sekoitusreaktorina. Prosessi saavuttaa stabiilin tilan suhteellisen pitkän ajan jälkeen hydrolyysin vaatiessa paljon aikaa. Muutostilan kestot vaihtelevat päivistä viikkoihin riippuen prosessiin tuotavan sisääntulovirtauksen nopeudesta. Liian suurella laimennusnopeudella prosessin bakteerikanta peseytyy pois säiliöstä ulosvirran mukana, ja lopettaa samalla biokaasun tuotannon (Simeonov *et al.* 2012). Muita prosessin toimintaan vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, pH, emäksisyys sekä haihtuvien happojen ja emäksisyyden suhteet. Jokaisella prosessissa esiintyvällä mikro-organismilla on omat optimit pH:n arvoille vaihdellen 4 ja 8 välillä. VFA:n muodostuminen alentaa prosessin pH:n arvoa, jota taas voidaan tasapainottaa metanogeenisen bakteerikannan aktiivisuudella (Appels *et al.* 2008).

Taulukosta 1 nähdään, että kuinka ammoniakkin ja ammonium-iona sisältävien raaka-aineiden tulovirtaus vaikuttaa biokaasun tuotantoon. Matalilla pitoisuuksilla ammoniakki toimii katalyyttinä, mutta jo 1.5 g/l ylittävillä tulopitoisuuksilla on inhiboivia vaikutuksia biokaasun tuotantoon.

Taulukko 1. Ammoniakin ja ammonium-ionin vaikutus biokaasun tuotantoon (Gerardi 2003 mukailten)

Ammonium-ioni (NH ₄ ⁺)/Ammoniakki (NH ₃), N	Vaikutus
50 – 200 mg/l	Edistävä
200 – 1000 mg/l	Ei haitallista vaikutusta
1500 – 3000 mg/l	Inhiboiva, kun pH > 7

2.3 Mädätysprosessin syötteen esikäsittely

Anaerobinen mädätysprosessi on usein liitettyä osaprosessina laajempaan ympäristöön. Osaprosessin syötevirta esikäsitellään, jotta saavutettaisiin paras mahdollinen biokaasun

tuotanto. Esikäsitteilyllä nopeutetaan prosessin hitainta vaihetta, hydrolyysiä, jolloin mädätysprosessiin tuotava biomassa hajoaa nopeammin pienemmiksi monomeereiksi seuraavia vaihteita varten. Esikäsitteily voidaan toteuttaa mekaanisilla, termisillä, kemiallisilla tai biologisilla prosesseilla.

Mekaanisessa esikäsitteilyssä biomassan rakennetta muutetaan ja sen partikkelikokoa pienennetään mekaanisesti. Tämän ansiosta biomassapartikkelien yhteenlaskettu pinta-ala lisääntyy, jolloin syöte on alttiimpi mikrobiologisille ja entsyymaattisille hyökkäyksille tehostaen näin metaanin tuotantoa. Mekaanisia esikäsitteilyn menetelmiä ovat muun muassa hienontaminen, mikroaaltokäsitteily ja puristaminen (Karuppiah *et al.* 2019). Mikroaaltokäsitteilyssä monomeerien solukalvo rikotaan ja niiden sisältämä vesi vapautetaan nopeuttaen hydrolyysiä.

Kemiallisessa esikäsitteilyssä käytetään joko emäksiä tai happoja hydrolyysiprosessin edistämistä varten. Emäksien käyttö soveltuu eritoten kasvibiomassan esikäsitteilyyn sen parantaessa selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysiä liuottamalla samalla ligniiniä. Vedenpuhdistusprosesseissa kemiallinen esikäsitteily toimii myös lietteen stabilointia ja kunnostusta varten.

Biokaasun tuotanto voidaan myös toteuttaa kaksi- tai useampivaiheisena, jolloin eri prosessisäiliöiden olosuhteet optimoidaan kyseisten osaprosessien vaatimuksille. Jos anaerobinen mädätysprosessi järjestetään kaksivaiheisena, ensimmäinen prosessisäiliö voidaan optimoida hydrolyysi- ja asidogeneesiprosessille ja toinen vaihe asetogeneesille ja metanogeneesille. Tällöin voidaan sanoa, että ensimmäiset vaiheet ovat biologisia esikäsitteilyprosesseja (Kymäläinen *et al.* 2015). Biologinen esikäsitteily perustuu monimuotoisten mikrobien toimintaan. Lietteessä esiintyvä bakteerikanta tuottaa useita erilaisia entsyymejä, jotka hajottavat komplekseja biopolymeerejä yksinkertaisemmiksi monomeereiksi. Näitä hajotustyötä tekeviä entsyymejä voidaan myös lisätä prosessiin tarvittaessa. Entsyymit parantavat hydrolyysinopeutta ja biopolymeerien purkamista laajasti, ja voivat näin parantaa biokaasun tuotannon hyötysuhdetta. Lisäaineena käytettävät entsyymit ovat kuitenkin kalliita ja vaikeita säilyttää (Karuppiah *et al.* 2019).

3 ANAEROBISEN MÄDÄTYSPROSESSIN MALLINTAMINEN

Anaerobisen mädätysprosessin optimoinnin tukena prosessia voidaan mallintaa simulointiohjelmistoilla. Simulaattorin malliin sisällytetään mahdollisimman tarkasti prosessin dynamiikka ja eri muuttujien riippuvuudet toisiinsa nähden. Prosessimallinnuksessa pyritään pitämään malli mahdollisimman yksinkertaisena, jotta mallin käytettävyys olisi hyvällä tasolla, simulointiaikojen pysyessä siedettävän lyhyinä. Kompleksisten prosessien tapauksessa on löydettävä sopivat ratkaisut, jolloin malli kuvaisi prosessia pysyen silti käytettävyyden rajoissa.

3.1 Dynaaminen tasepohjainen mallinnus

Mallintaessa on tärkeää varmistaa, että prosessia kuvaava malli noudattaa massa-, aine- ja energiataseiden säilyvyyden lakeja. Niiden mukaan systeemiin tuotavan ja lähtevän massan, aineiden tai energian erotus on yhtä suuri kuin systeemiin kertyvä tarkasteltava suure. Jatkuvatoinimisessa systeemissä prosessista ulosvirtaama on yhtä suuri kuin sisään tulovirtaus aikayksikköä kohden, ja näin ollen systeemin kertymä on nolla.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Mass flow} \\ \text{into system} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Mass flow} \\ \text{out of system} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Time rate of change} \\ \text{of mass inside system} \end{array} \right] \quad (1)$$

Kaavassa 1 on esitetty periaate massataseen säilyvyydelle. Toisin kuin massataseiden tapauksessa, ainetasemallissa aine ei kerry systeemin sisälle. Ainetaseen jatkuvuusyhtälö on esitetty Kaavassa 2. Dynaamisessa mallirakenteessa prosessin toiminta voidaan esittää differentiaaliyhtälöinä, joihin on koottu prosessissa esiintyvien aineiden taseet. Yksittäisissä yhtälöissä vasemmalla puolella on tarkasteltavan suureen derivaatta ajan suhteen, joka kuvaa aineen muodostumisnopeutta systeemin sisällä. Oikealle puolelle on annettu kaikki kyseiseen ainetaseeseen vaikuttavat tekijät yhtälön muodossa. Aineen konsentraatio tulovirtauksessa ja aineen muodostuminen reaktioiden myötä vaikuttavat ainetaseeseen positiivisesti, ja aineen konsentraatio lähtövirtauksessa negatiivisesti ainetaseeseen.

$$\left[\begin{array}{l} \text{flow of moles of } j\text{th} \\ \text{component into system} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{flow of moles of } j\text{th} \\ \text{component out of system} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{rate of formation of moles of } j\text{th} \\ \text{component from chemical reactions} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{time rate of change of moles of } j\text{th} \\ \text{component inside system} \end{array} \right] \quad (2)$$

Viimeisenä taseena dynaamisessa mallinnuksessa voidaan tarkastella systeemin energiataaseita. Ensimmäisen termodynamiikan lain mukaan systeemiin tuotava energia ei häviä, vaan muuttuu joko lämpö-, liike- tai potentiaalienergiaksi (Luyben 1996)

3.2 ADM-malleja kirjallisuudessa

Anaerobista mädätysprosessia on tutkittu laajasti sekä vedenpuhdistuslaitosten että maatalousjätteiden hyödyntämistä varten. Prosessin mallintaminen on haastavaa sen kompleksisen luonteen vuoksi, useiden parametrien ollessa kytköksissä toisiinsa. Yksi aikaisimmista yleisesti tunnustusta saaneista malleista on ADM1 (Batstone *et al.* 2002). Kyseinen malli on ollut pohjana moderneimmille prosessimalleille viimeisten vuosikymmenten aikana. Prosessin kompleksinen luonne on tuottanut paljon aihetta tutkimukselle, sekä sen optimoinnille, että mallinnukselle. Kirjallisuudessa on löydettävissä tutkimusta laajasti eri tekijöiden vaikutuksista biokaasun tuotantoon, ja tutkimuksissa on esitetty useita eri muutoksia huomioivia ADM1-malleja. Tässä kappaleessa on koottu joitakin kirjallisuudessa esiteltyjä malleja.

3.2.1 Anaerobisen mädätysprosessin malli nro 1(ADM1)

Kuten todettua, suurin osa moderneista anaerobisen mädätysprosessin malleista pohjautuu tähän (Batstonen *et al.* 2002) esittämään malliin. Mallin tavoitteena oli saavuttaa yleispätevä malli anaerobiselle mädätysprosessille, joka soveltuisi mahdollisimman laajaan käyttöön. Tutkimusryhmän perusti ja sen teki IWA (International Water Association), joka on voittoa tavoittelematon, kansainvälinen vesisektorin tutkimusta kehittävä järjestö. Lopputuloksena saatiin malli, joka sisälsi 26 dynaamista tilamuuttujaa ja se sisälsi 32 differentiaaliyhtälöä kuvaamaan prosessin dynaamisia konsentraatiotaseita.

3.2.2 ADM1 käyttö BSM2 rakenteessa

Vuonna 2006 julkaistussa artikkelissa ruotsalainen työryhmä kehitti Batstonen vuonna 2002 esittämää mallia siten, että se voitaisiin implementoida tehdaslaajuisen

vedenpuhdistuslaitoksen simulointimalliin (Benchmark Simulation Model, BSM). Aiemmin BSM oli käyttänyt anaerobisen mädättimen mallintamiseen ASM-rakennetta, ja nyt tämä mallirakenteen osa korvattiin muunnellulla ADM1-mallilla. ADM1 oli yleispätevämpi malli ASM vastaavaan verrattuna sen huomioidessa useampia mädätysprosessiin vaikuttavia tekijöitä. Kun muunneltu ADM1 otettiin käyttöön ASM sijaan, vedenpuhdistuslaitoksen simulointimalli vastasi paremmin todellista mitattua dataa, ja kehitettiin BSM2 nimeä kantava simulointimalli (Rosen *et al.* 2006).

3.2.3 Anaerobisen mädätysprosessin matemaattinen mallintaminen, huomioiden syntrofinen asetaatin hapettuminen

Eräissä hieman tuoreemmista tutkimuksista, *Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Including the Syntrophic Acetate Oxidation* (Simeonov *et al.* 2012), kehitettiin anaerobisen mädätysprosessin malli aiempien tutkimusten pohjalta. Mallin lähtöarvot sovitettiin todellisen jatkuvatoimisen laboratoriomittakaavan prosessin dataan. Lähteenä käytettyjen mallirakenteiden jatkoksi kehitettyyn malliin lisättiin metaanin tuotanto hiilidioksidi-vetyreaktioiden kautta. Lähteenä käytetyissä aiemmissä mallirakenteissa huomioitiin metanogeneesi asetaatin hajoamistuotteena, kun taas Bulgariassa tehtyyn tutkimukseen sisällytettiin laajempi kuva anaerobisen mädätyksen kompleksisista reaktioista. Mallin toimivuus todennettiin laboratoriolaitteiston mittausdatan perusteella, ja mallin antama biokaasun tuotanto saatiin vastaamaan todellisen prosessin tuotantoa. On kuitenkin mainittava, että käyttäessä tätä mallia lähteenä tämän kandidaatintyön kokeellisessa osassa huomattiin, että mallirakenteesta oli pudonnut laimennuskerroin, D , kokonaan jatkuvuusyhtälöistä pois. Ilman laimennusta mallirakenne ei esittäisi jatkuvatoimista prosessia, jota tutkimusryhmä ilmoitti mallintavansa.

3.3 Mallirakenne

Tässä kandidaatintyössä esitelty anaerobisen mädätysprosessin malli on tehty (Simeonov *et al.* 2012) esittämän mallin pohjalta. Kyseistä mallia yksinkertaistettiin jättämällä asetaatin hapettuminen ja hydrogenotrofinen metanogeneesi huomioimatta. Mallissa käytetyt vakiot ja parametrien alkuarvot otettiin (Simeonov *et al.* 2012) mallista. Lisänä lähteenä käytetyn mallin jatkuvuusyhtälöihin sisällytettiin laimennus, D , jotta prosessi kuvaisi ilmoitettua jatkuvatoimista sekoitusreaktoria. Kandidaatintyön kokeellinen vaihe suoritettiin rakentamalla malli Simulink[®]:llä ja simuloimalla prosessin toimintaa rakennetulla simulaattorilla. Anaerobisen mädätysprosessin jatkuvatoiminen mallirakenne:

$$\frac{dS_0}{dt} = \beta \cdot \frac{S_0 \cdot X_1}{S_2 + S_3 + S_4 + K_{i0}} + D \cdot Y_e \cdot S_{oi} + \lambda(\sum_{i=1}^4 b_i X_i) - D \cdot S_0 \quad (3)$$

$$\frac{dX_1}{dt} = (\mu_1 - b_1)X_1 - D \cdot X_1 \quad (4)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -Y_{gX_1} \cdot \mu_1 \cdot X_1 + \beta \cdot \frac{S_0 \cdot X_1}{S_2 + S_3 + S_4 + K_{i0}} - D \cdot S_1 + D \cdot S_{i1} \quad (5)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = (\mu_2 - b_2)X_2 - D \cdot X_2 \quad (6)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = Y_{pX_1} \cdot \mu_1 \cdot X_1 - Y_{pX_2} \cdot \mu_2 \cdot X_2 - D \cdot S_2 + D \cdot S_{i2} \quad (7)$$

$$\frac{dX_3}{dt} = (\mu_3 - b_3)X_3 - D \cdot X_3 \quad (8)$$

$$\frac{dS_3}{dt} = Y_{bX_1} \cdot \mu_1 \cdot X_1 - Y_{bX_3} \cdot \mu_3 \cdot X_3 - D \cdot S_3 + D \cdot S_{i3} \quad (9)$$

$$\frac{dX_4}{dt} = (\mu_4 - b_4)X_4 - D \cdot X_4 \quad (10)$$

$$\frac{dS_4}{dt} = Y_{aX_1} \cdot \mu_1 \cdot X_1 + Y_{aX_2} \cdot \mu_2 \cdot X_2 - Y_{aX_3} \cdot \mu_3 \cdot X_3 \quad (11)$$

$$-Y_{aX_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4 - D \cdot S_4 + D \cdot S_{i4}$$

$$Q = Y_{CH_4X_4} \cdot \mu_4 \cdot X_4 \quad (12)$$

missä:

$$\mu_1 = \frac{\mu_{max1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1} \quad (13)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_{max2}}{(1 + K_{S2}/S_2) \cdot (1 + S_4/K_{iap})} \quad (14)$$

$$\mu_3 = \frac{\mu_{max3}}{(1 + K_{S3}/S_3) \cdot (1 + S_4/K_{iab})} \quad (15)$$

$$\mu_4 = \frac{\mu_{max4} \cdot K_{iNH4} \cdot S_4}{(K_m \cdot X_4 + S_4) \cdot (K_{iNH4} + S_{NH4})} \quad (16)$$

Taulukko 2. Mallissa esiintyvien muuttujien selitykset ja alkuarvot, osa 1

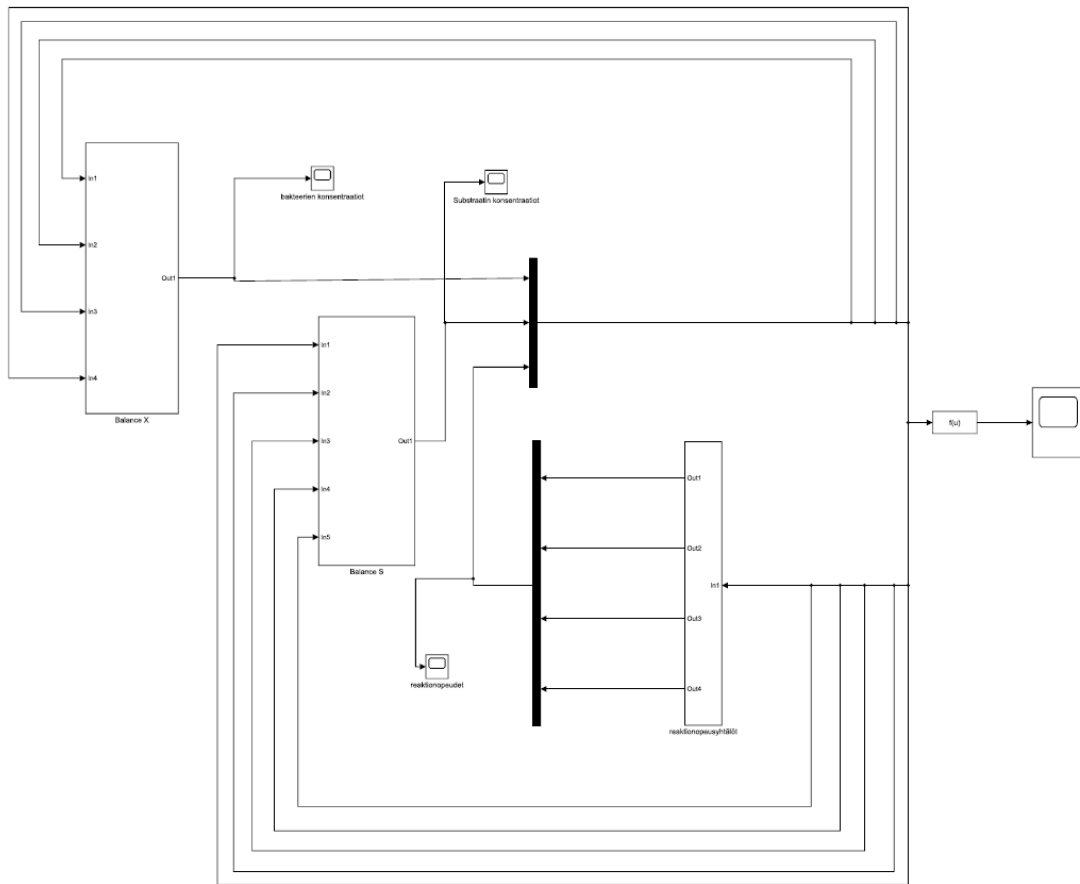
		arvo	yksikkö
b_1	bakteerien kuolleisuusnopeus (X_1)	0.25	1/d
b_2	bakteerien kuolleisuusnopeus (X_2)	0.027	1/d
b_3	bakteerien kuolleisuusnopeus (X_3)	0.034	1/d
b_4	bakteerien kuolleisuusnopeus (X_4)	0.03	1/d
D	laimennus	0.1072	1/d
K_{iab}	inhibitiovakio butyraatille asetaatin kertymän vaikutuksesta	0.72	g/dm ³
K_{iap}	inhibitiovakio propionaatille asetaatin kertymän vaikutuksesta	0.96	g/dm ³
K_{inh4}	inhibitiovakio metaanin tuotannolle ammoniakertymän vaikutuksesta	0.26	g/dm ³
K_{io}	inhibitiovakio hydrolyysille VFA kertymän vaikutuksesta	0.23	g/dm ³
K_m	μ_4 reaktionopeusyhtälön vakio	1.12	[]
K_{S1}	saturaatiovakio glukoosia fermentoiville asetogeeneille	0.5	[]
K_{S2}	saturaatiovakio propionaattia hajottaville asetogeeneille	0.259	[]
K_{S3}	saturaatiovakio butyraattia hajottaville asetogeeneille	0.176	[]
S_1	glukoosin konsentraatio		g/dm ³
S_2	propionaatin konsentraatio		g/dm ³
S_3	butyraatin konsentraatio		g/dm ³
S_4	asetaaatin konsentraatio		g/dm ³
S_o	orgaanisten liukenevien yhdisteiden konsentraatio		g/dm ³
S_{i1}	glukoosin alkukonsentraatio lietteessä	5.1	g/dm ³
S_{i2}	propionaatin alkukonsentraatio lietteessä	1.6	g/dm ³
S_{i3}	butyraatin alkukonsentraatio lietteessä	0.1	g/dm ³
S_{i4}	asetaaatin alkukonsentraatio lietteessä	3.1	g/dm ³
S_{nh4}	ammonium ionin konsentraatio	0.5	g/dm ³
S_{oi}	orgaanisten liukenemattomien kiinteiden yhdisteiden konsentraatio	30.6	g/dm ³

Taulukkoihin 2 ja 3 on koottu mallissa esiintyvät muuttujat ja simuloinnissa käytetyt alkuarvot. Suurin osa alkuarvoista on otettu (Simeonov *et al.* 2012) esittämästä artikkelista. Alkukonsentraatiot substraateille lietteessä S_i ($i=1,\dots,4$) saatiin (Lima *et al.* 2016). Bakteereille X_i käytettiin simuloinnin alkuarvona 0.1 g/dm^3 . Simuloinnissa valittiin (Simeonov *et al.* 2012) tutkimuksen mukaan optimaalinen laimennusnopeus 0.1072 1/d biokaasun tuotannolle.

Taulukko 3. Mallissa esiintyvien muuttujien selitykset ja alkuarvot, osa 2

Y_{ax1}	saantokerroin asetaatille X_1 :sta	3.54	g/g
Y_{ax2}	saantokerroin asetaatille X_2 :sta	8	[]
Y_{ax3}	saantokerroin asetaatille X_3 :sta	1.54	[]
Y_{ax4}	saantokerroin asetaatille X_4 :sta	24.14	[]
Y_{bx1}	saantokerroin butyraatille X_1 :sta	3.08	[]
Y_{bx3}	saantokerroin butyraatille X_3 :sta	11.9	[]
Y_{ch4x4}	saantokerroin metaanille X_4 :sta	8.51	[]
Y_e	saantokerroin hajoamiselle	0.55	[]
Y_{gx1}	saantokerroin glukoosille X_1 :sta	12.9	[]
Y_{px1}	saantokerroin propionaatille X_1 :sta	2.94	[]
Y_{px2}	saantokerroin propionaatille X_2 :sta	10.2	[]
X_1	glukoosia fermentoivien asidogeenien konsentraatio		g/dm^3
X_2	propionaattia hajottavien asetogeenien konsentraatio		g/dm^3
X_3	butyraattia hajottavien asetogeenien konsentraatio		g/dm^3
X_4	asetoklastisten metanogeenien konsentraatio		g/dm^3
β	Hydrolyysinopeus	0.31	1/d
λ	kierrätyskerroin kuolleille soluille	0.0853	[]
μ_1	reaktionopeusyhtälö glukoosia fermentoiville asidogeenille		1/d
μ_2	reaktionopeusyhtälö propionaattia hajottaville asetogeenille		1/d
μ_3	reaktionopeusyhtälö butyraattia hajottaville asetogeenille		1/d
μ_4	reaktionopeusyhtälö asetoklastistisille metanogeenille		1/d
μ_{max1}	maksimi reaktionopeusyhtälön 1 arvolle	5	1/d
μ_{max2}	maksimi reaktionopeusyhtälön 2 arvolle	0.54	1/d
μ_{max3}	maksimi reaktionopeusyhtälön 3 arvolle	0.68	1/d
μ_{max4}	maksimi reaktionopeusyhtälön 4 arvolle	0.6	1/d

3.3.1 Simulink®- malli



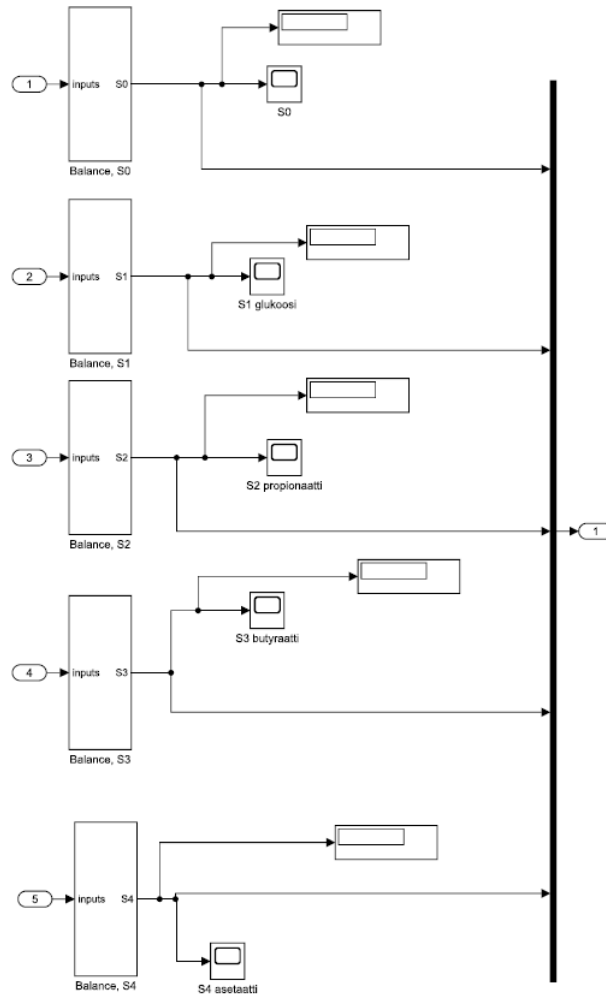
Kuva 2. Simulink®-malli

Malli rakennettiin Simulink®-ympäristössä. Tässä luvussa mallia esitellään kuvakaappauksia käyttämällä. Kuvassa 2 on esitetty koko prosessin Simulink®-malli, jossa on nähtävillä kolme lohkoa. Vasemman puolimmainen lohko kokoaa prosessin bakteerikannan tasapainoyhtälöt, keskimmäinen lohko prosessin substraattien konsentraatioiden tasapainoyhtälöt ja oikealla oleva lohko sisältää prosessin reaktionopeusyhtälöt. Yhteensä malli sisältää 14 eri tasoa. Mallia rakentaessa käytettiin muuttujien vektorimuotoa eri muuttujien ollessa monimutkaisesti riippuvaisia toisistaan. Tämä mahdollisti muuttujan päivittyvän arvon haun eri yhtälöille vektorista ajan hetkellä t simuloinnin aikana. Taulukossa 4 on muuttujien vektorivastineet simuloinnille.

Taulukko 4 Muuttujien vektorivasteet simuloinnissa

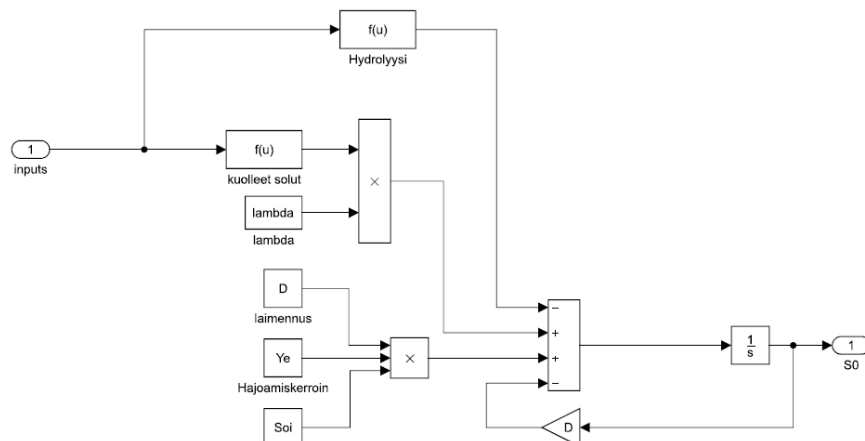
$X1$	$X2$	$X3$	$X4$	S_0	$S1$	$S2$	$S3$	$S4$	$\mu1$	$\mu2$	$\mu3$	$\mu4$
u(1)	u(2)	u(3)	u(4)	u(5)	u(6)	u(7)	u(8)	u(9)	u(10)	u(11)	u(12)	u(13)

Lopputuloksena saadaan visuaalisesti selkeä esitys, jossa eri yhtälöiden riippuvuudet ovat nähtävillä.



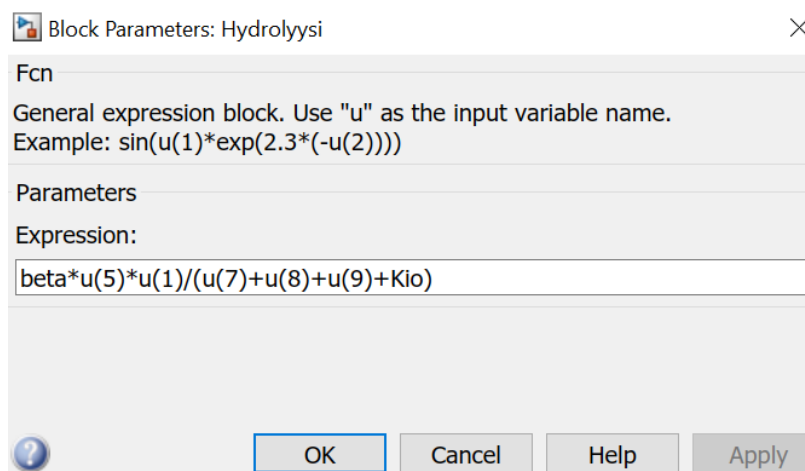
Kuva 3. Substraattien konsentraatiot

Kuvassa 3 on avattuna substraattien konsentraatiot-lohko, jossa on nähtävillä viisi alemman lohkon tasoa lisää. Ne mallintavat orgaanisten liukenevien yhdisteiden konsentraation sekä glukoosin, propionaatin, butyraatin ja asetaatin konsentraatioiden tasapainoyhtälöitä. Kuvassa 3 esiintyvät lohkot kuvaavat yhtälöitä (3), (5), (7), (9) ja (11).



Kuva 4. S_0 -tasapainoyhtälöä kuvaava lohko

Kuvassa 4 on avattu kuvan 3 ensimmäinen lohko, joka kuvaa S_o -tasapainoyhtälöä. Kuten kuvassa 4 nähdään, simulaattoria rakentaessa käytettiin sekä yhteenlaskulohkoja että funktiolohkoja. Erilaisiin funktiolohkoihin voitiin joko hakea funktio Matlab-koodista tai kirjoittaa kaava Simulink[®]:n Fcn-lohkoon. Tässä työssä Fcn-lohkot olivat käytännöllisiä käytetyn vektoriesityksen kanssa. Esimerkiksi kuvasta 4 hydrolyysiä kuvaavan Fcn-lohkon määritelmät ja vektorikoodi on esitetty kuvassa 5.



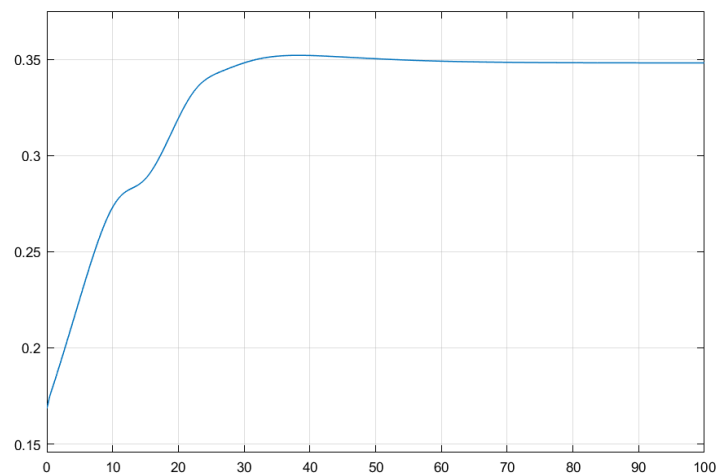
Kuva 5. Fcn-lohkon määritelmät S_o -tasapainoyhtälön hydrolyysitermille

4 SIMULOINNIN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

Valmiilla simulaattorilla, joka oli rakennettu Simulink[®]-ohjelmistolla, voitiin aloittaa simulointi käyttäen rakennettua prosessimallia. Tuloksia verrattiin muissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin.

4.1 Simuloinnin tulokset

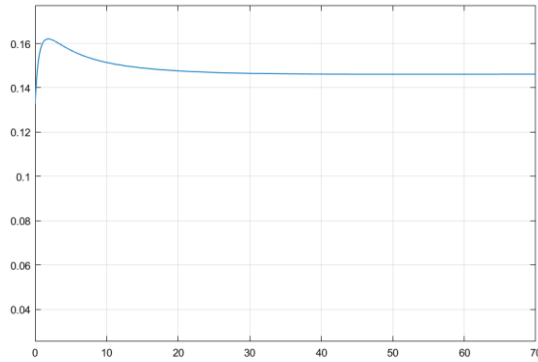
Simuloinnissa tavoitteena oli aluksi löytää vakiotilan arvot substraattien syötteille, joilla prosessi toimisi jatkuvatoimisena. Simuloinneissa käytetyt alkuarvot löytyvät Taulukoista 1 ja 2. Kuvassa 6 nähdään ensimmäisen toimivaksi saadun simulaattoriversion biokaasun tuotanto. Simuloinnin aikayksikkö kuvaajan x-akselilla on päivä [d]



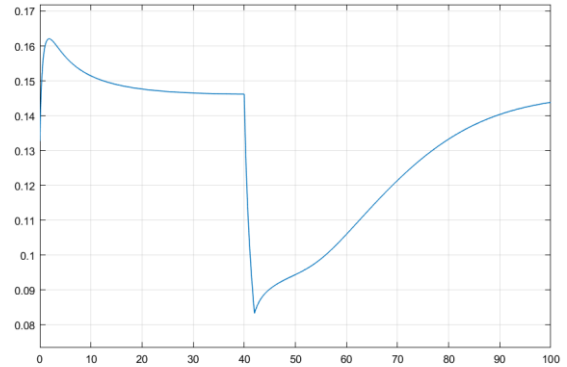
Kuva 6. Biokaasun tuotanto ensimmäisissä simuloinneissa g/dm^3

Kuten Kuvasta 6 on nähtävillä, tasapainotilan saavuttaminen vie tässä prosessissa pitkän ajan, peräti 30 päivää. Ensimmäisten simulointien vakiotilan arvot sijoitettiin sen jälkeen alkuarvoiksi simulaattorin integraattoreille, jotta nähtäisiin, että prosessi toimisi jatkuvatoimisena.

Lopuksi simulaattorilla pyrittiin toistamaan lähteenä käytetyn (Simeonov *et al* 2012) tutkimuksessa saadut tulokset. Ensinnäkin simulaattorin substraattien lähtöarvoja ja vakiotilan arvoja muuteltiin ja pyrittiin löytämään artikkelia vastaava biokaasun tuotanto. Simulaattoriin lisättiin ammoniakkin syöttö impulssilla, kuten lähteen artikkelissa oli tehty. Näin voitiin todistaa simulaattori toimivaksi, ja todettiin, että se vastaa lähteessä

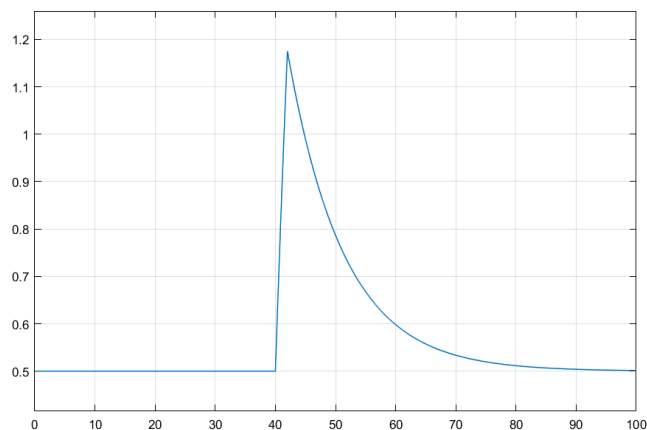


Kuva 7a. Jatkuvatoiminen biokaasun tuotanto uusilla lähtöarvoilla



Kuva 7b. Biokaasun tuotanto 0.5g/dm^3 impulssilla ajanhetkellä 40

(Simeonov *et al* 2012) esitettyä prosessia. Kuvassa 7a on esitetty simulointi, jossa ensin haettiin iteratiivisesti lähtöarvoja, joilla saavutettaisiin artikkelia vastaava biokaasun tuotanto. Kuvassa 7b on kuva simuloinnista, johon on lisätty 0.5 g/dm^3 impulssi ammoniakkaa. Kuvassa 8 on esitetty prosessiin syötetty ammoniakki-impulssi ajanhetkellä 40. Kuvajista nähdään, että ylimääräinen ammoniakkin syöttö vaikuttaa biokaasun tuotantoon inhiboivasti, kuten kuvassa 7b on nähtävillä.



Kuva 8. Ammoniakin 0.5g/dm^3 impulssivaste.

4.2 Tulosten tarkastelu

Lähteen (Simeonov *et al.* 2012) artikkelin sivulla 5 on kuvattu vastaava kuvaaja biokaasun tuotannolle, jossa jatkuvatoimiseen mädätysprosessiin lisättiin 0.5 g/dm^3 impulssi ammoniakkaa. Kuvassa on tutkimusryhmän kokeellinen ja mallinnettu data. Ammoniakki-impulssin jälkeen kandidaatintyön simulaattorin biokaasun tuotannon palautuminen kesti huomattavasti pitempään kuin lähteen tuloksissa. Artikkelissa impulssi tehtiin ajan hetkellä 2 d tuotannon palautuessa ennalleen jo ajanhetkellä 8 d. Kandidaatintyön simulaattoriin tuotu impulssi tehtiin ajanhetkellä 40 d, ja tuotannon ennalleen palautuminen kestäisi simulaattorin mukaan useita viikkoja, kuten kuvassa 7b on nähtävillä. Tuloksia vertailtaessa on otettava huomioon, että tässä kandidaatintyössä rakennettu malli oli yksinkertaistettu versio lähteenä käytetystä (Simeonov *et al.* 2012) mallista. Tuloksia vertailtaessa voidaan todeta, että simulaattori kuvaa jossain määrin todellista biokaasua tuottavaa anaerobista mädätysprosessia. Rakennettua simulaattoria on mahdollista käyttää pohjana muissa projekteissa, kun se kalibroidaan jonkin aidon prosessin dataan. Jatkotutkimuksissa on syytä tutkia, olisiko mallirakenteeseen syytä lisätä muita osia, kuten alkuperäisessä (Simeonov *et al.* 2012) lähteessä oli tehty. Lisäksi simulaattoria voidaan käyttää hieman monimutkaisempaan esimerkkinä prosessimallintamisen opetuksessa.

5 YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä oli tavoitteena tutkia biokaasun tuotantoa anaerobisella mädätysprosessilla, ja kuinka sitä voidaan mallintaa. Lisäksi tavoitteena oli rakentaa prosessia vastaava simulaattori Simulink[®]-ohjelmistolla. Työssä tutkittiin anaerobisen mädätysprosessin toimintaperiaatteita, ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Työssä selvitettiin, millaisilla esikäsittelyprosesseilla biokaasun tuotantoa voidaan ehostaa. Suuri osa työstä omistettiin anaerobisen mädätysprosessin mallintamisen tutkimiselle. Työn kappaleessa 3 esiteltiin yleisesti prosessimallintamisen periaatteita, tutkittiin aikaisempia anaerobisen mädätysprosessin malleja, ja esiteltiin kandidaatintyön kokeellisen osan simulaattori ja sen mallirakenne. Lopuksi kokeellisessa vaiheessa rakennettua simulaattoria testattiin ja kalibroitiin siten, että voitiin todentaa, että se vastaa jotain anaerobista mädätysprosessia. Testien tuloksia vertailtaessa aikaisempiin tutkimuksiin todettiin, että simulaattorin käyttäytyminen vastasi aitoa prosessia.

LÄHDELUETTELO

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 34, Issue 6, Pages 755-781 Saatavilla:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128508000312>

[lainattu 16.10.2019]

Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T., Siegrist, M. H., Vavilin, V. A. 2002. Anaerobic digestion model no. 1 (ADM1), IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, IWA, London. Saatavilla:

https://www.researchgate.net/publication/11198259_Anaerobic_digestion_model_No_1_ADM1. [lainattu 16.10.2019].

Gerardi, M. H. 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Saatavilla

https://ia601705.us.archive.org/7/items/AtlasOfClinicalDiagnosis2ndEdn/Microbiology_ofAnaerobicdigesters.pdf

[lainattu 8.1.2020]

Karuppiah, T., Azariah, V. E. 2019. Biomass Pretreatment for Enhancement of Biogas Production, *Anaerobic Digestion*, J. Rajesh Banu, IntechOpen, DOI:

10.5772/intechopen.82088.

Available from: <https://www.intechopen.com/books/anaerobic-digestion/biomass-pretreatment-for-enhancement-of-biogas-production>

[lainattu 8.1.2020]

Kymäläinen, M., Pakarinen, O. (toim.), 2015. *BIOKAASUTEKNOLOGIA Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. Hämeenlinna: Suomen

Biokaasuyhdistys ry. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/104180>

[lainattu 28.11.2019]

Lauwers J., Appels, L., Van Impe, J., Dewil, R. 2012. Simulation of the Anaerobic Digestion of Microwave Pre-Treated Waste Activated Sludge with ADM1. IFAC Proceedings Volumes, Volume 45, Issue 2, Pages 677-682. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474667016307534>. [lainattu 16.10.2019].

Lima, D. M. F., Rodriguez, J. A. D., Boe, K., Alvarado-Morales, M., Ellegaard, L., Angelidaki, I. 2016. ANAEROBIC MODELING FOR IMPROVING SYNERGY AND ROBUSTNESS OF A MANURE CO-DIGESTION PROCESS, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol.33, no.4, São Paulo. Saatavilla http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000400871 [lainattu 4.11.2019]

Luyben, W. L. 1996. PROCESS MODELING, SIMULATION, AND CONTROL FOR CHEMICAL ENGINEERS, McGraw-Hill, Inc., Yhdysvallat. Saatavilla https://www.academia.edu/37228967/Process_Modeling_Simulation_and_Control_for_Chemical_Engineers [lainattu 8.1.2020]

Rosen, C., Jeppsson, U. 2006. Aspects on ADM1 implementation within the BSM2 framework, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Sweden. Saatavilla: http://iwa-mia.org/wp-content/uploads/2019/04/bmadm1_report061127.pdf [lainattu 8.1.2020]

Simeonov, I., Karakashev, D. 2012. Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Including the Syntrophic Acetate Oxidation. IFAC Proceedings Volumes, Volume 45, Issue 2, Pages 309-314. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474667016306875>. [lainattu 16.10.2019].