

热碱预处理和 pH 协同控制厌氧酸化产物及控制机理分析

吴云

(重庆工商大学废油资源化技术与装备教育部工程研究中心,重庆 400067)

摘要 通过调节系统 pH 对餐厨垃圾厌氧消化酸化产物进行实验研究的结果表明,当 pH 为 4~5 时,酸化产物中乙酸占总酸累积浓度的 59.83%,丙酸所占比例最低,仅为 3.94%,酸化产物组成最合理,对后续产甲烷过程有利,但此时,酸化产物累积量少,酸化效率低。实验结果表明,采用热碱预处理和控制系统 pH 相结合的方法能够同时提高餐厨垃圾厌氧消化酸化效率和优化酸化产物组成,该方法使总 VFAs 累积浓度提高了 68%,且酸化产物组成合理。扫描电镜的微观分析结果显示,经热碱预处理的餐厨垃圾微观结构发生了明显改变,动力学分析结果也表明,经热碱预处理后的餐厨垃圾较未经处理的餐厨垃圾厌氧产酸速度更快。

关键词 厌氧消化 酸化产物 控制 机理分析

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)06-1381-05

Thermokalite pretreatment and pH coordination control acidification production and mechanism analysis of controlling in anaerobic digestion

Wu Yun

(Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract The results of experiment of influence of different pH on acidification production showed that when pH was 4~5, acetic acid was primary production, accounted for 59.83% of TVFAs, propionic acid was least production, only accounted for 3.94% of TVFAs, component of acid production was reasonable, it was advantage for process of methane production. However, when pH was 4~5, efficiency of acidification was lower. The experimental results showed that the method to combine thermokalite pretreatment with controlling of pH could reach the aim of promoting organic matters efficiency of acidification and optimize component of acidification production, accumulative concentration of total VFAs increased by 68%, component of acid production was reasonable, too. Results of microcosmic analysis with SEM showed that microstructure of kitchen wastes changed obviously after pretreated with thermokalite. Results of kinetics analysis showed that process of acidification of the kitchen wastes was faster than that of unpretreatment kitchen wastes.

Key words anaerobic digestion; acidification production; control; mechanism analysis

产酸发酵阶段是有机物厌氧消化过程中一个必要的阶段,它将前期的水解产物,如可溶性糖分、氨基酸、长链脂肪酸、醇类等在酸化微生物的作用下进一步降解为甲烷菌所能利用的乙酸和 H₂。一些学者认为,产酸发酵主要有 3 种类型,即产乙酸型发酵、产丁酸型发酵和丙酸累积型发酵^[1-3],产丁酸型发酵和丙酸累积型发酵都不同程度存在丁酸和丙酸累积量高不易被后续过程利用及毒化等问题,Hanaki 等^[4]的研究也证实,丙酸是许多细菌的中间代谢产物,而且被氧化为乙酸的速度最慢,因此,其对系统的毒性最强。产乙酸型发酵的末端产物以乙酸、

乙醇等为主,易于被产甲烷菌利用,且丙酸产率较低,被认为是最佳产酸发酵类型。因此,酸化末端产物类型的优劣及产生速率的快慢都将对整个厌氧消化系统的稳定运行及产甲烷过程产生直接的影响,如何优化酸化末端产物类型,增加其后续利用效率,并减少对系统的毒害,同时保证酸化效率是有机物厌氧消化技术需要解决的关键问题。

基金项目:国家“十一五”科技攻关项目(2006BA808A17-02-03)

收稿日期:2010-11-19; 修订日期:2011-01-05

作者简介:吴云(1973~),男,博士,副研究员,主要研究方向为废弃物资源化利用技术。E-mail:wooyun123@163.com

任南琪等^[2]对有机废水产酸发酵的生理生态过程进行了分析,并提出了产酸相最佳发酵类型的工程控制对策^[5]。Elefsinotis 等^[6]的研究结果也证实,当 pH 在 4.3~6.2 的范围内时,污泥厌氧发酵乙酸产量所占比例最大,其次为丙酸和丁酸。另一些研究结果表明^[3,7,8],不同的 C/N 也会对产酸发酵末端产物类型产生明显影响。但是,上述研究对关键性控制因素对于酸化末端产物组成特征的影响未作深入探讨,也未提出可实际操作的控制方法。本文针对以往研究中的不足,在对酸化末端产物类型受 pH 影响进行研究的基础上,探讨采用控制系统 pH 值与热碱预处理相结合的方法同时优化酸化末端产物和提高酸化效率的可行性,并对控制方法的机理进行了分析。

1 材料和方法

1.1 实验装置

酸化实验采用 3 L 玻璃瓶,温控水浴控制温度,餐厨垃圾由加料口加进后密封,用氮气吹扫后保持在严格的厌氧环境下发酵。发酵产生的气体从发酵罐顶部的出气孔导出,并收集,人工定时振荡玻璃瓶进行搅拌。实验装置如图 1 所示。

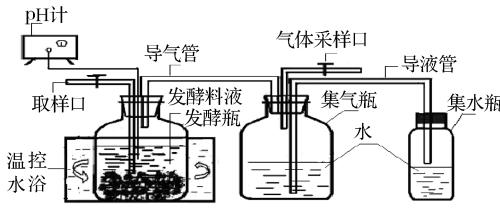


图 1 厌氧消化实验装置

Fig. 1 Experimental device of anaerobic digestion

1.2 实验材料

餐厨垃圾样品采自重庆大学学生食堂,样品采集回后,剔除其中的纸屑、木筷、泡沫饭盒、玻璃、石块和金属等杂物,将采集样品经破碎机破碎后混合均匀,放入 4℃ 冰箱中保存待用。实验所用餐厨垃圾总固含量为 21.47%,其中,挥发性固体含量为 90.87%,固相中碳水化合物含量为 70.21%,蛋白质含量为 12.85%,脂肪含量为 13.65%;实验所用接种污泥取自唐家桥污水厂厌氧消化池,污泥含水率为 94.23%,MLSS 为 47.36 g/L,VSS 为 32.48 g/L,经驯化培养后作为接种污泥使用。

1.3 实验方法

根据文献[9-11],污泥占原料的比例从 10% 到 100% 均有报道,而我们的前期实验结果表明,采用 30% 的占比时,消化情况良好。因此,为了增加成功率,本实验选择 30% 的占比,将 1.5 kg 餐厨垃圾放

入反应瓶中,并接种 0.45 kg 驯化污泥,加水至 2.5 L,用温控水浴控制温度为 35℃,充入氮气排出反应器顶部的空气并连通导气管路。实验期间用 2 mol/L 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液分别调节系统 pH 为 4~5、5~6、6.5~7.5、7~8,实验过程中每天取走酸化液,实验过程持续 15 d。热碱预处理实验是将实验物料在 70℃、密闭,5 mol/L 浓度 NaOH 溶液浸泡条件下处理 6 h 后,再用 2 mol/L 的 HCl 溶液将系统 pH 调节在 4~5 条件下进行酸化实验。

1.4 分析方法

乙酸激酶(AK)的活性采用 Rose 方法^[12]测定,磷酸转移乙酰酶(PTA)的活性测定采用 Andersch 方法测定^[13],丁酸激酶(BK)和磷酸转移丁酰酶(PTB)的活性采用 Zhu 和 Yang 提供的方法测定^[14],甲基丙二酰 CoA 变位酶(MCM)的活性采用 Kellermeyer 提供的方法测定^[15]。短链脂肪酸(VFAs)质量浓度采用气相色谱仪(HP-6820)测定。将发酵过程中采集的样品在 6 800 r/min 转速下离心 10 min,然后用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,其余操作步骤同标准样品。测定中,将甲酸产量一并计入乙酸,异丁酸计入丁酸,异戊酸计入戊酸。各挥发性单酸的质量浓度之和即为总酸的质量浓度。气相色谱测定条件:FID 检测器;PEG-20M 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm);采用一阶程序升温,初温 80℃,保持 3 min,后以 15℃/min 的速率升至 210℃,保持 2 min。进样室和检测器的温度为 250℃。餐厨垃圾颗粒表观结构采用扫描电镜(日立-S4700)进行观察分析。其他指标采用常规分析方法。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 VFAs 产量及组成的影响

从表 1 中可看到,pH 为 4~5 时,总 VFA 累积浓度最低,仅为 22.36 g/L;pH 为 5~6 时,总 VFA 累积浓度为 28.65 g/L;pH 为 6.5~7.5 时,总 VFA 累积浓度最高,为 46.23 g/L,这与赵红杰等^[10]研究结果基本一致;pH 为 8~9 时,总 VFA 累积浓度为 36.78 g/L。

表 1 不同 pH 下短链脂肪酸最大累积浓度

Table 1 Maximum cumulative concentration of VFAs at different pH

pH	短链脂肪酸浓度(g/L)				VFA 合计 (g/L)
	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	
4~5	13.38	0.88	5.93	2.17	22.36
5~6	13.71	3.62	9.06	2.26	28.65
6.5~7.5	10.98	3.39	28.51	3.35	46.23
8~9	11.63	2.99	19.91	2.25	36.78

当调节系统 pH 时, 各种酸化末端产物所占比例有明显不同。pH 为 4~5 时, 主要产物为乙酸, 约占 59%, 酸化过程趋于产乙酸型发酵, 且此时丙酸含量最低; pH 为 5~6 时, 产物中丙酸含量大幅增加, 达到了 12.64%, 酸化过程趋于丙酸累积型发酵; pH 为 6.5~7.5 时, 主要产物为丁酸占 61.66%, 酸化过程趋于产丁酸型发酵; pH 为 8~9 时, 主要产物仍为丁酸, 约占 54.13%, 酸化过程仍然趋于产丁酸型发酵。

上述结果表明, 在不同的 pH 值条件下, 酸化末端产物组成呈现明显差异, 且在 pH 为 4~5 时, 乙酸占比高, 丙酸占比最低, 酸化产物组成最合理, 十分有利于后续产甲烷过程。但是, 低 pH 环境也使得酸化效率明显降低, 酸化产物累积量大幅减少。因此, 采用热碱预处理增加原料可降解性与低 pH 环境控制酸化产物组成相结合的方法来解决这一矛盾值得探讨, 并且这一方法对于两相厌氧消化系统而言具有一定的现实意义。

2.2 热碱预处理对 VFAs 产量及组成的影响

各单酸最大累积浓度及所占比如表 2 所示。

表 2 热碱预处理后的短链脂肪酸最大累积浓度

Table 2 Maximum cumulative concentration of VFA after pretreatment

浓度 (g/L)	短链脂肪酸				VFA 合计
	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	
56.79	21.40	1.45	12.21	3.37	37.68
所占比例 (%)	56.79	3.84	32.42	8.95	

从表 2 中可看到, 当系统 pH 为 4~5 时, 经热碱预处理后酸化产物产量较未预处理时各单酸最大累积浓度和总 VFA 累积浓度均有增加。其中, 总 VFA 累积浓度为 37.68 g/L, 较未处理时增加了 68%。酸化发酵期间的主要产物仍为乙酸, 约占 57%, 丙酸量累积量仍然较低, 仅占 3.84%。上述结果说明, 通过热碱预处理可以提高酸化效率, 且对酸化产物组成未造成不利影响。

2.3 pH 控制酸化产物组成微生物及代谢机理分析

研究表明^[16], 碱性条件会抑制了产氢产乙酸细菌的生长, 使发酵末端产物中丁酸含量迅速上升。另外根据 Fu 等^[17]的研究, 乳酸产生的最佳 pH 在 5~6 之间, 由于乳酸是产丙酸细菌最喜欢的基质^[18], 因此, 当 pH 为 5~6 时, 丙酸会大量累积。一些研究还表明^[3], 在低 pH 环境下, 系统内优势菌群变为梭菌属细菌, 由于该菌群在产酸过程中无需与丙酸发酵菌耦联进行产酸过程, 丙酸产量将减少, 因此, 当 pH 为 4~5 时, 丙酸产量最低。

在本研究中, 餐厨垃圾中碳水化合物含量占到 70% 以上, 因此, 其主要代谢中间产物应为葡萄糖。而糖类在厌氧条件下一般经 EMP、HMP 或 ED 等途径先酵解为丙酮酸, 然后被厌氧微生物转化形成多种代谢产物^[18]。在转化代谢途径中, 分别有乙酸激酶(AK)、磷酸转乙酰酶(PTA)、甲基丙二酰 CoA 变位酶(MCM)、丁酸激酶(BK)及磷酸转丁酰酶(PTB)^[14]共同参与, 而在不同的 pH 环境下, 这些关键酶的活性会受到不同程度的影响, 从而使酸化产物发生分化。

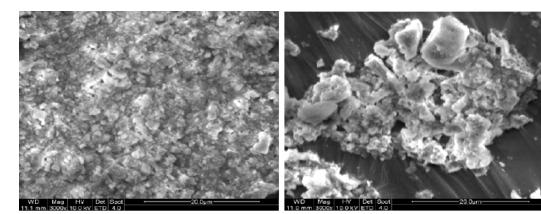
表 3 显示了不同 pH 条件下发酵 72 h 后各种酶活性的情况。从表中可以看到, 当 pH 为 4~5 时, AK 活力较高, MCM 活力最低。而当 pH 为 5~6 时, MCM 活力则明显更高, 而在碱性条件下, 则 BK 和 PTB 活力则最强。这些变化也充分反映出不同 pH 环境对关键酶活性的影响。

表 3 不同 pH 下各关键酶活变化
Table 3 Activity of key enzymes at different pH

pH	各关键酶比酶活 (U/mg)				
	AK	PTA	MCM	BK	PTB
4~5	2.36	0.66	0.86	0.36	0.46
5~6	1.62	0.72	3.22	0.68	0.82
6.5~7.5	2.89	0.58	2.86	1.86	1.62
8~9	0.86	0.21	1.23	2.76	3.62

2.4 热碱预处理微观机理分析

热碱处理后, 可明显看到垃圾固相结构变得更为松软和分散, 测量结果表明, 整个固相质量较处理前下降了 27.26%。另对热碱预处理后的餐厨垃圾进行电镜观察可看到, 垃圾絮体结构解体, 结构被破坏, 只剩下片状的聚集体, 表面凹凸不平并出现了许多微小孔穴(图 2)。



(a) 热碱处理前

(b) 热碱处理后

图 2 餐厨垃圾预处理前后扫描电镜图

Fig. 2 Microphotograph of the kitchen wastes before and after pretreatment

一些研究认为^[19], 热预处理一方面可促使有机垃圾颗粒膨胀, 造成有机颗粒物质外壁孔径增大, 从而有利于颗粒内大分子物质的融出; 另外一方面, 在热处理过程中, 垃圾中的有机物被液化, 从而促使大分子有机物降解为可溶性的小分子。Neyens 等^[20]

的研究也发现,60~180℃之间的热处理可以促使有机物颗粒外壁分解,加快其释放其内部的有机物质,而碱处理中的OH⁻除了能破坏有机垃圾的絮体结构外,还可以在一定的温度下,水解、皂化蛋白质和脂多糖,破坏有机垃圾的多孔介质结构,使有机物质向浓度较低的外环境释放,原本不溶的物质转化为可溶性的物质,转移到液相中,从而导致这些物质在厌氧发酵初期就能迅速地被微生物代谢所利用。

2.5 热碱预处理产酸动力学分析

一般来说,有关产酸的动力学研究多采用Monod方程作为基本模型^[21]。因此,为了便于比较动力学常数,本文热-碱预处理后的餐厨垃圾厌氧发酵产酸动力学方程同样以Monod方程为基础,其动力学方程为:

$$V = \frac{V_{\max} S}{K_s + S} \quad (1)$$

$$V = \frac{-dS/dt}{X} \quad (2)$$

式中:S为餐厨垃圾有机质浓度(g VS/L);V为餐厨垃圾有机质比降解速度(d⁻¹);V_{max}为餐厨垃圾有机质的最大比降解速度(d⁻¹);X为微生物浓度(mg/L)。

假设有机质在水解酸化过程中全部转化为VFAs,且VFAs为有机质降解的一个中间产物,其降解必定存在关系式:

$$(dS_{\text{TVFAs}}/dt) = -kdS/dt \quad (3)$$

式中:S_{TVFAs}为溶液中产生的挥发性短链脂肪酸的浓度(mg/L);k为小于1的比例系数。

于是,(1)式就转化成为产酸的动力学方程,但其参数的意义有所变化:

$$V = \frac{V_{\max, \text{VFA}} S}{K_s + S} \quad (4)$$

式中:S为未酸化基质浓度(g/L);K_s为半饱和常数(g/L);V_{max,VFA}=RV_{max},R为比例系数。

综上所述,产酸的速率可用以下公式进行近似计算:

$$dS_{\text{VFA}}/dt = (S_{\text{VFA},2} - S_{\text{VFA},1})/(t_2 - t_1) \quad (5)$$

根据我们前期实验得到的数据^[22]及式(5)计算结果,可作出产酸速率变化曲线,如图3所示。从图中可以看出,在产酸的起始段,有一段较平的曲线,可以看成是零级反应段。此阶段中,厌氧产酸菌不受基质浓度的影响,以最快速度产酸,以这一阶段的平均值作为最大产酸速率值,计算得dS_{TVFAs}/dt=0.402 g/(L·h)。因厌氧微生物的增长速度较慢,根据测得的反应器中微生物的浓度值2789.2 mg/L,由公式(2)得:

$$V_{\max, \text{VFA}} = (1/X) \times (dS_{\text{VFA}}/dt) = (1/2789.2) \times 402 \times 24 = 3.46 (\text{d}^{-1})$$

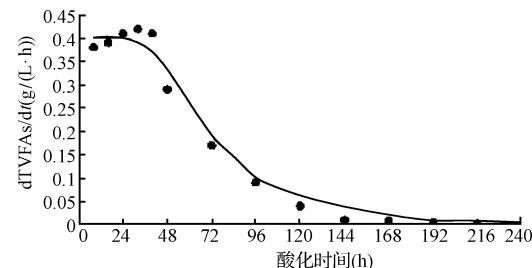


图3 热碱预处理后发酵产酸动力学曲线

Fig. 3 Kinetics curve of the TVFAs production rate after pretreatment

由于V=(1/2)×V_{max}时,K_s=S,因此,可通过在图3中以dS_{TVFAs}/dt=0.201作直线与曲线相交,再通过交点作垂线与X轴相交,得交点为酸化停留时间69.82 h。实验测得酸化70 h时剩余有机质为83.29 g/L,即为K_s。由此即可得出热碱预处理产酸的动力学方程为:

$$V = (3.46 \times S)/(83.29 + S) \quad (6)$$

Pavlostathis等^[23]以Monod方程分析得出各种碳水化合物的酸化动力学常数V_{max}在7.2~30 d⁻¹之间,K_s在24~672 g/L之间。而经我们对未经热碱预处理的餐厨垃圾厌氧产酸动力学常数进行计算的结果表明,其产酸动力学常数为:V_{max,VFA}=2.02 d⁻¹,K_s=96.35 g VS/L。这说明,经热碱处理后的餐厨垃圾厌氧产酸过程的V_{max,VFA}虽小于碳水化合物类物质,但明显大于未经热碱预处理的餐厨垃圾,其产酸过程更快。

3 结论

(1) 调节系统pH会对餐厨垃圾厌氧消化酸化产物组成产生影响。pH为4~5时,乙酸占比最高,达总酸累积浓度的59.83%,丙酸占比最低,仅为3.94%,酸化产物组成最合理,但总VFAs累积浓度最少,酸化效率低。

(2) 通过热碱预处理与低pH环境控制手段相结合的方法,可以同时达到提高餐厨垃圾厌氧酸化效率和优化酸化产物组成的目的。

(3) 电镜扫描结果显示,经热碱预处理后,有机物微观结构发生了有利改变。动力学分析结果表明,经热碱预处理后,餐厨垃圾厌氧产酸过程的V_{max}为3.46 d⁻¹,较未经处理的餐厨垃圾厌氧产酸速度更快。

参考文献

- [1] Cohen A., Gemert J. M. van, Zoetemeyer R. J., et al. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater. *Process Biochem.*, **1984**, 19(6):228-235
- [2] 任南琪,王宝贞,马放. 有机废水产酸发酵的生理生态学分析. *中国沼气*,**1995**, 13(1):1-6
Ren Nanqi, Wang Baozhen, Ma Fang. A physiological ecology analysis of acidogenic fermentation of organic wastewater. *China Biogas*, **1995**, 13(1):1-6 (in Chinese)
- [3] 刘晓玲. 城市污泥厌氧发酵产酸条件优化及其机理研究. 无锡: 江南大学博士学位论文, **2008**. 86-122
Liu Xiaoling. The condition optimization of sewage sludge for producing volatile fatty acids and the investigation of acidogenic mechanism. Wuxi: Doctoral Dissertation of Jiangnan University, **2008**. 86-122 (in Chinese)
- [4] Hanaki K., Hirunmasawan S., Matsuo T. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol. *Water Research*, **1994**, 28(4): 877-885
- [5] 李建政,任南琪. 产酸相最佳发酵类型工程控制对策. *中国环境科学*,**1998**, 18(5): 398-402
Li Jianzheng, Ren Nanqi. The operational controlling strategy about the optimal fermentation type of acidogenic phase. *China Environmental Science*, **1998**, 18(5): 398-402 (in Chinese)
- [6] Elefsiniotis P., Oldham W. K. The effect of operational parameters on the acid-phase anaerobic fermentation in the biological phosphorus removal process // Proceedings: ASCE Natl Conf. Environ. Eng. Reno, Nev., **1991**. 325-330
- [7] Lin C. Y., Lay C. H. Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International J. Hydrogen Energy*, **2004**, 29(2):41-45
- [8] Liu M., Ren N. Q., Chen Y., et al. Conversion regular patterns of acetic acid, propionic acid and butyric acid in UASB reactor. *J. Environ. Sci. China*, **2004**, 16(5): 387-391
- [9] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用. 北京: 化学工业出版社, **2004**. 256-278
Ren Nanqi, Wang Aijie. Principle and Application Anaerobic Biotechnology. Beijing: Press of Chemical Industry, **2004**. 256-278 (in Chinese)
- [10] 赵杰红,张波,蔡伟民. 温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响. *环境科学*, **2006**, 27(8): 1682-1686
Zhao Jie-hong, Zhang Bo, Cai Wei-min. Influence of temperature on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental Science*, **2006**, 27(8): 1682-1686 (in Chinese)
- [11] 李东,孙永明,袁振宏,等. 原料比例和pH值对厨余垃圾和废纸联合厌氧消化的影响. *过程工程学报*,**2009**, 9(1):53-57
- [12] Li Dong, Sun Yong-ming, Yuan Zhen-hong, et al. Influences of feedstock proportion and pH value on anaerobic co-digestion of kitchen waste and waste paper. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **2009**, 9(1):53-57 (in Chinese)
- [13] Ross I. R. Acetate Kinase of Bacteria (Acetokinase). *Methods Enzymol.*, **1955**, 1(6):591-595
- [14] Andersch W., Bahl H., Gottschalk G. Level of enzyme involved in acetate, butyrate, acetone and butanol formation by *Clostridium acetobutylicum*. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1983**, 18(3):327-332
- [15] Zhu Y., Yang S. T. Adaptation of *Clostridium tyrobutyricum* for enhanced tolerance to butyric acid in a fibrous-bed bioreactor. *Biotechnol. Prog.*, **2003**, 19(5):365-372
- [16] Kellermeier R. W., Wood H. G. 2-methylmalonyl-CoA mutase from *Propionibacterium shermanii* (methylmalonyl-CoA isomerase). *Methods in Enzymology*, **1969**, 13(1): 207-215
- [17] Ramsay I. R., Pullammanppallil P. C. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: Derivation of stoichiometry. *Biodegradation*, **2001**, 12(4):247-257
- [18] Fu W., Mathews A. P. Lactic acid production from lactose by *Lactobacillus plantarum*: Kinetic model and effects of pH, substrate, and oxygen. *Biochem. Eng. J.*, **1999**, 13(6):163-170
- [19] 闵航. 厌氧微生物学. 杭州: 浙江大学出版社, **1993**. 112-156
Min Hang. Anaerobic Microbiology. Hangzhou: Press of Zhejiang University, **1993**. 112-156 (in Chinese)
- [20] Xu Longjun, Wu Jiang. Effect of pretreatment on anaerobic fermentation of organic municipal solid waste. *Environmental Pollution & Control*, **2006**, 28(1): 62-64 (in Chinese)
- [21] Neyens E., Baeyens J. A. Review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazardous Materials B*, **2003**, 98(1-3): 51-67
- [22] Gavala H. N., Angelidaki I., Ahring B. K. Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. *Adv. Biochem. Engin/Biotechnol.*, **2003**, 81(6):57-93
- [23] Pavlostathis S. G., Giraldo-Gomez E. Kinetics and modeling of carbohydrate in anaerobic digestion process. *Water Sci. Technol.*, **1983**, 19(3):24-35