

Strategier för att effektivisera rötning av substrat med högt innehåll av lignocellulosa och kväve

Mats Edström, Maria del Pilar Castillo,

Johnny Ascue, Johan Andersson, Gustav Rogstrand,

Åke Nordberg och Anna Schnürer

Strategier för att effektivisera rötning av substrat med högt innehåll av lignocellulosa och kväve

Strategies for improve anaerobic digestion of substrates with high content of lignocellulose and nitrogen

Mats Edström, Maria del Pilar Castillo, Johnny Ascue, Johan Andersson,
Gustav Rogstrand, Åke Nordberg och Anna Schnürer

Projektnummer WR-61
År: 2013

WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
www.wasterefinery.se
wasterefinery@sp.se
ISSN 1654-4706

Sammanfattning

Många biogasanläggningar vill idag optimera driften på anläggningen genom att öka inblandningen av energi- och kväverika substrat med hög torrsubstanshalt. Ofta leder detta till en ökad organisk belastning och höga ammoniumhalter i processen. Vid dessa förhållanden är det vanligt att biogasproduktionen inte når upp till förväntade nivåer.

En vanlig rekommendation till biogasanläggningar där nedbrytning av organiskt material till biogas försämrats är att tillföra spårmetaller till rötningsprocessen, för att stabilisera och normalisera driften. Gödsel anses generellt vara rikt på spårmetaller, varför det normalt inte finns anledning att tillsätta sådana om andelen flytgödsel är betydande i substratblandningen. Det avgörande är dock inte totala mängden spårmetaller, utan huruvida de är biologiskt tillgängliga, och detta är troligen beroende av kemiska och fysikaliska förhållanden i röt-kammarinnehållet. Vidare karakteriseras gödsel även av ett högt innehåll av lignocellulosa, som bryts ner långsamt i en rötningsprocess.

I denna rapport beskrivs driften av tre laboratorierötkammare med en blandning av nötflytgödsel och kycklinggödsel, med höga halter ammoniumkväve i röt-kammarinnehållet (4,0-5,5 g/L) och svavelväte (> 2000 ppm) i biogasen. När den organiska belastningen ökades resulterade det i att metanproduktionen sjönk med motsvarande 20-45 % av förväntat utbyte. Tre olika metoder testades för att undersöka om den uppkomna begränsningen av rötningsprocessens effektivitet kunde avhjälpas enligt 1) tillsats av järnklorid; 2) tillsats av spårmetaller och 3) värmebehandling av gödseln vid ca 65 °C under 1 timme.

Merparten av den förlorade gasproduktionen kunde återfås via vidtagna åtgärder, vilket var den huvudsakliga målsättningen med projektet. Det kunde konstateras att det framför allt var tillsatsen av järnklorid som stimulerade rötningsprocessen positivt. Den röt-kammarare som tappade mest i effektivitet producerade totalt sett 73 % mer metan per volymenhet röt-kammarare när försöket avslutades, jämfört med innan järnkloriden började tillsättas. En annan effekt av tillsatsen av järnklorid var att biogasens innehåll av svavelväte sjönk från ca 2500 ppm till 200-400 ppm.

Huvudorsaken till den minskade metanproduktionen var att nedbrytningen av lignocellulosa försämrades. Även nedbrytningen av fett försämrades påtagligt, men detta fick inte någon större effekt eftersom gödseln innehåll av fett var lågt. Utifrån detta konstaterades att det var hydrolysen av lignocellulosa och fett i nedbrytningskedjan som var begränsande, och orsakade låg metanproduktion. Den framtagna metoden för att beräkna nedbrytningsgraden av lignocellulosa och fett, via foderbaserade analyser, bedöms vara tillämpningsbar även för biogasanläggningar. Detta som ett verktyg för att övervaka hydrolysens effektivitet. Metoden behöver dock verifieras och förbättras.

Orsaken till den uppkomna begränsningen av hydrolysen kunde inte fastställas. Hypoteser till varför tillsatsen av järnklorid stimulerade rötningsprocessens effektivitet är dels att mängden tillgängliga spårmetaller ökar, dels att höga svavelvätehalter kan begränsa rötningsprocessens effektivitet.

Nyckelord: Biogas, hämning, spårmetaller, järnklorid, ammonium, hydrolys, lignocellulosa

Summary

Many biogas plant operators strive to optimize the production by increasing the mix-in ratio of energy- and nitrogen-rich substrates with a high content of total solids. This often leads to increased organic loading rates and high ammonium concentrations in the process. Under these conditions it is common that the biogas production fails to reach expected levels. A common recommendation in situations where the rate of decomposition of organic material to biogas is reduced is to add trace metals to the digestion process in order to stabilize and normalize the operation. Manure is generally considered to be rich in trace metals and it is therefore not normally necessary to add additional metals to processes where manure makes up a considerable share of the substrate mix. However, it is not the total amount of trace metals that is the deciding factor, but rather the biological availability of those metals and that is likely dependent on the chemical and physical conditions in the digester. Additionally, manure is often characterized by high lignocellulose content, which is slow to break down in an anaerobic digestion process.

This report describes the operation of three laboratory scale digesters run on a substrate mixture made up of liquid dairy manure and poultry litter. The studied digestion processes were characterized by high ammonia content (4.0-5.5 g/L) in the digester and high hydrogen sulphide levels (>2,000 ppm) in the biogas. When the organic loading rate was increased, the result was a drop in methane production by 20-45% as compared to the expected yield. Three measures were tested to see if the process restriction could be corrected by 1) addition of ferric chloride; 2) addition of trace metals, and; 3) heat treatment of the manure mixture at 65 °C for 1 hour.

Most of the lost biogas production could be recovered by the applied corrective measures, which was the main goal of the project. It was concluded that the addition of ferric chloride was the foremost reason for the positive effect on the digestion process. On the basis of digester volume, the digester where the drop in biogas production was the most prominent produced 73 % more methane by the end of the project compared with the period before ferric chloride was added. Another benefit was that the addition of ferric chloride lowered the hydrogen sulphide content in the biogas from approximately 2500 ppm to 200-400 ppm.

The main reason for the loss of biogas production when the organic loading rate was increased was a reduced degree of lignocellulose decomposition. In spite of the fact that the degree of decomposition of fat was also significantly reduced, it did not substantially affect the yield since the fat content of the manure mixture was low. Judging from this, it was concluded that poor hydrolysis of lignocellulose and fat was limiting the whole decomposition chain and thereby the reason behind the low biogas production. The method for calculating the degree of decomposition of lignocellulose and fat based on results from digestate analysis utilizing techniques borrowed from conventional animal feed analysis was found to be applicable to the context of biogas plants. The application would, in that case, be to monitor the efficiency of the hydrolysis step in the anaerobic digestion process. However the method still needs to be verified and refined to be used operationally by biogas plant operators.

The fundamental reason for the inhibition of the hydrolysis step could not be determined. However, the hypothesis as to why addition of ferric chloride had a positive corrective effect on the digestion process is in part that it increased the availability of trace metals but also the fact that the inhibiting effects of high sulphur concentrations was thus curbed.

Keyword: Biogas, inhibition, trace metals, hydrogen sulphide, ammonia, hydrolysis, lignocellulose

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	PROBLEMBESKRIVNING	1
1.2	SYFTE OCH MÅL	2
1.3	AVGRÄNSNINGAR	2
2	BAKGRUND	3
3	MATERIAL OCH METODER	5
3.1	GÖDSELSAMMANSÄTTNING	5
3.2	KONTINUERLIGA RÖTNINGSFÖRSÖK I LABORATORIESKALA	6
3.3	RÖTRESTSAMMANSÄTTNING OCH ANALYSER FÖR DRIFTÖVERVAKNING	7
3.4	METODER FÖR ATT ÖKA GASPRODUKTION	8
3.5	BERÄKNING AV NEDBRYTNINGSGRAD	8
3.6	SATSVISA RÖTNINGSFÖRSÖK I LABORATORIESKALA	9
4	RESULTATREDOVISNING	10
4.1	DRIFT AV RÖTNINGSPROCESSER	10
4.2	BERÄKNING AV NEDBRYTNINGSGRAD FÖR ORGANISKT MATERIAL	18
4.3	SATSVIS UTRÖTNING AV SLAM	23
5	RESULTATANALYS	24
5.1	TIDSÅTGÅNG FÖR ATT JÄMVIKT SKALL INTRÄFFA	24
5.2	VILKEN ÅTGÄRD STABILISERADE RÖTNINGSPROCESSEN?	24
5.3	NEDBRYTNINGSGRAD AV ORGANISKT MATERIAL	25
5.4	SUBSTRATET	26
5.5	KVÄVEINNEHÅLL I KYCKLINGGÖDSEL	26
6	SLUTSATSER	28
7	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	30
8	LITTERATURREFERENSER	31

Bilagor

- A** Kompletterande information om rötningsprocesserna
- B** Underlag till beräkning av nedbrytningsgrad
- C** Använd terminologi

1 Inledning

1.1 Problembeskrivning

Många biogasanläggningar vill idag optimera driften på anläggningen genom att öka inblandning av energi- och kväverika substrat med hög torrsubstanshalt. Ofta leder detta till en ökad organisk belastning och höga ammoniumhalter i processen. Vid dessa förhållanden är det vanligt att biogasproduktionen inte når upp till förväntade nivåer. Inom ramen för ett tidigare projekt "Rötning av fastgödsel vid Sötåsens gårdsanläggning", utfört av JTI och SLU samt finansierat av Stiftelsen lantbruksforskning och Jordbruksverket [8], har tre laboratorierötkammare studerats vid ökad organisk belastning med en blandning av nötflytgödsel och kycklinggödsel. När den organiska belastningen ökades resulterade det i att biogasproduktionen sjönk och inte nådde högre än 40-60 % av substratblandningens metanpotential.

Trots de låga specifika metanutbytena, har det gått att driva dessa röttningsprocesser med hög ammoniumhalt och god stabilitet utan att mängden VFA (lättflyktiga fettsyror som innehåller 1-6 kolatomer, dvs acetat till iso-kapronat) ökat okontrollerbart. Den relativt låga halten av VFA indikerar att metanogenerna har anpassats till de höga ammoniumkoncentrationerna och att det hastighetsbegränsande steget därmed inte utgörs av metanbildningen. Därmed framstår det som att hydrolysen är det hastighetsbegränsade steget i dessa processer och orsaken till det låga specifika metanutbytet.

I den gödselblandning som rötades var huvudbeståndsdelen lignocellulosa, men innehållet av protein var också högt. Däremot var innehållet av fett relativt lågt. Både lignocellulosa och fett har komplex struktur och vid nedbrytning är det oftast hydrolysen som är begränsande. Den biogas som producerades vid rötningen av gödselblandningen, hade huvudsakligen sitt ursprung från nedbrytning av lignocellulosa. Den periodvis betydande reduktionen av producerad metan kunde huvudsakligen härledas till försämrad nedbrytning av lignocellulosan. Den befintliga kunskapen kring varför hydrolysen skulle hämmas under de förhållanden som råder i dessa processer är inte entydig, men det finns ett antal tänkbara orsaker och hypoteser. Protein innehåller både kväve och svavel (cystein och metionin). Vid anaerob omsättning av proteinrikt material kommer både halten ammonium och svavelväte att öka. I de studerade processerna har ammonium och svavelvätehalten hållit en hög nivå, vilket indikerar att hydrolysen av protein inte skulle vara hämmad i någon större utsträckning. Det är känt att ammonium/ammoniak hämmar metanogener [5], men det finns inga klara indikationer på att det skulle hämma hydrolys av lignocellulosa och fett. Vid konventionella foderanalyser kan mängden av lignocellulosa (analyserad som NDF; neutral detergent fiber) och fett analyseras till en låg kostnad. För biogasanläggningar som rötar svårömsättbara organiska substanser kan information om nedbrytningseffektiviteten av dessa ämnen vara av stort ekonomiskt värde ifall en hämning av hydrolysen har inträffat. Detta kan inte entydigt fångas in med de traditionella övervakningsmetoderna som biogasanläggningar utnyttjar. I biogas-sammanhang analyseras inte innehåll av NDF och fett i den substratblandning som rötas i någon större utsträckning.

I det tidigare projektet gjordes orienterande analyser avseende långkedjiga fettsyror (LCFA) i substrat och rötrest varvid det konstaterades att nedbrytning av LCFA var mycket låg i processer med lågt metanutbyte. En möjlig förklaring till detta är att höga ammoniumhalter

hämmar nedbrytning av LCFA. En annan tänkbar orsak till hämningen kan vara att svavelväte faller ut spårämnen i form av metallsulfider, varvid spårämnenas löslighet begränsas. Tillgång på spårämnen är viktiga för mikrobernas enzymaktivitet och en begränsning skulle därmed kunna vara orsak till en försämrad hydrolys av fett och lignocellulosa. Tillsats av järnklorid (där järn faller ut sulfid) samt tillsats av spårämnen är strategier som därmed hypotetiskt skulle kunna förbättra omsättning av substratet. Vidare är det känt att värmebehandling av substrat ökar den mikrobiella tillgängligheten av fett, vilket därmed skulle vara en strategi att undersöka i syfte att öka metanutbytet.

1.2 Syfte och mål

Syftet med projektet var att undersöka hur tillsats av järnklorid och spårmetaller samt värmebehandling av substratblandningen innan rötning påverkar omsättning av NDF- och fettfraktionen samt mängden producerad biogas från substratblandningen. Vidare undersöktes hur utfasning av dessa åtgärder påverkar biogasproduktionen. Ett ytterligare syfte var att utvärdera huruvida bestämning av NDF och fett kan användas som ett verktyg att utvärdera rötningsprocessens hydrolyssteg och som ett komplement till traditionella analyser.

Målet med projektet var att öka insikten om ovanstående åtgärder för att vidmakthålla en effektiv hydrolys samt att ta fram rekommendationer för strategisk användning av dessa åtgärder vid biogasanläggningar. Det långsiktiga målet med projektet var att finna lösningar som möjliggör utnyttjande av hela den förväntade biogaspotentialen från sammansatta substrat, som gödsel representerar, och därmed öka biogasproduktionen hos befintliga anläggningar.

1.3 Avgränsningar

Projektet begränsas till att:

- Gälla drift och utvärdering/analys av fortsatta laborieförsök på JTI/SLU med tre laborieprocesser från det föregående "Sötåsenprojektet" där substratet utgörs av en blandning av nötflytgödsel och kycklinggödsel.
- Undersöka tillsats och utfasning av järnklorid, spårämnen och värmebehandling i laborieförsök
- Fokusera på omsättning av lignocellulosa och fett samt biogasproduktionen från den använda substratblandningen.

2 Bakgrund

Den ursprungliga frågeställningen i ”Sötåsenprojektet” var att undersöka processgränserna för vattensnåla och högproducerande biogasprocesser baserade på hög andel kväverik kycklinggödsel. Vidare undersöktes huruvida det finns en optimal drifttemperatur på ca 42 °C för rötningsprocesser som drivs vid höga ammoniumkvävehalter. Resultaten från detta projekt visade att det specifika metanutbytet sjönk vid ökad belastning, men det gick att driva processerna med hög ammoniumhalt och god stabilitet utan att halten VFA ökade i den utsträckning som kunde förväntas. Detta ledde till att en ny frågeställning formulerades, vilket avhandlas i denna rapport, dvs att för rötningsprocesser, som drivs vid hög halt av ammoniumkväve och där den specifika metanproduktionen har sjunkit samtidigt som processen för övrigt går till synes stabilt, testa åtgärder för att återfå den förlorade gasproduktionen. Dessa åtgärder utgörs av tillsats av järnklorid och spårmetaller samt värmebehandling av substratblandningen och bakgrunden till varför dessa valts redovisas nedan.

Spårmetaller, t.ex. kobolt, nickel och järn, har en essentiell funktion i de enzymsystem som verkar vid anaerob nedbrytning i en röt-kammare ([13]; [7]; [21]). Dessa enzymsystem är viktiga för alla nedbrytningsstegen från hydrolys till metanproduktion. Karlsson et al. visade att nedbrytningen av korta fettsyror som acetat och propionat går snabbare vid samrötning av slakteriavfall, gödsel, hushållsavfall och andra råvaror, när spårmetaller tillförs jämfört mot en röt-kammare som ej får spårmedeltillsats [13]. Båda dessa reaktorer drevs helt parallellt och syntrof acetatoxidation (SAO) var identifierad som nedbrytningssteg för metanbildningen från acetat. Studien visar också att nedbrytningen av fenolen fenylacetat och den långkedjiga fettsyran oleat förbättrades då spårmetaller tillsattes.

Gödsel anses generellt vara rikt på spårmetaller varför det normalt inte finns anledning att tillsätta spårmetaller till rötningsprocesser som rötar betydande mängder flytgödsel. Nordberg & Edström visade i ett försök att belastningen kunde fördubblas vid samrötning av vall och nötflytgödsel jämfört med rötning av enbart vallgröda [15]. Gödseltillsatsen förbättrade påtagligt stabiliteten och bidrog till att förbättra nedbrytningen av korta fettsyror, som hindrade en ökning av belastningen. Nötflytgödseltillsatsen resulterade i liknande processprestanda som då vallgröda rötades med kobolt-tillsats [10]. Nordberg & Edström testade också att tillsätta flera olika spårmetaller till en rötningsprocess som enbart rötade vallgröda, men i detta fall uteblev den positiva effekten [15]. Därför konstaterades att spårmetallernas biologiska tillgänglighet troligen varierade beroende av kemiska och fysikaliska förhållanden i röt-kammarinnehåll. Det står alltså klart att spårmetall-tillsats kan medge en positiv effekt både på nedbrytningen av korta flyktiga fettsyror och långkedjiga fettsyror vid rötningsprocesser, men att effekten kan variera beroende på den kemiska sammansättningen av substrat och röt-kammarinnehåll.

Spårmetaller tillförs ofta tillsammans med järn, t.ex. järnklorid och därför kan järnklorid-tillsats också bidra positivt till en rötningsprocess enligt tidigare resonemang. Förutom att mängden järn ökar i röt-kammaren via tillsats av järnklorid, kommer även järnet att binda till sulfider och därmed ”frigörs” andra spårmetaller som är viktiga för enzymsystemen. I de processer som ska studeras i detta projekt har konstaterats att kycklinggödseln som rötas innehåller mycket svavel vilket också har resulterat i höga svavelvätehalter i biogasen på över 2000 ppm.

En förutsättning för att fett ska gå att brytas ner i en rötningsprocess är att det förekommer i homogeniserad/dispergerad form och därmed bli tillgänglig för anaerob nedbrytning. Fetter har olika smältpunkt och blir mer tillgängliga för mikrobiell nedbrytning. Edström et al. visade vid satsvisa utrötningsförsök att nedbrytningen av fettrika fraktioner från slakteriavfall kan ökas med en faktor 4 om det värmebehandlas vid 70 °C jämfört om det inte värmebehandlats [9].

Rötas lättomsättbara substrat är det oftast metanbildningen som begränsar rötningsprocessens effektivitet. Konsekvenserna av att metanbildningen inte hinner med vilket resulterar i snabbt ökande halter av flyktiga fettsyror, kan bli förödande för en biogasanläggning, varför de flesta metoder som idag används för att övervaka en rötningsprocess bygger på att säkerställa att metanbildarna inte överbelastas. Däremot, när det är svårnedbrytbara substrat som rötas som lignocellulosa, är det ofta hydrolysen som begränsar rötningsprocessens effektivitet. För komplexa substrat som både innehåller lättomsättbart organiskt material som socker och stärkelse liksom mer svårnedbrytbara som lignocellulosa och fett finns idag inga enkla metoder att beräkna hur stor nedbrytningen har varit för respektive ämne och hur de har bidragit till gasproduktionen över tid. Vid användning av modeller, analyseras ibland de substrat som ingår vad det gäller förekomsten av fett, stärkelse, socker lignocellulosa, protein m.m. Via antagna nedbrytningsgrader på respektive ämne kan biogasproduktion beräknas ([2]; [3]). Ibland kalibreras gasutbytena via satsvisa försök.

3 Material och metoder

3.1 Gödselsammansättning

Karaktärisering av gödseln till rötningsförsöket har genomförts via standardanalyser av Belab AB och Agri Lab AB. Gödselblandningens innehåll har beräknats fram baserat på blandningsförhållandet mellan nötflytgödsel (30 % av VS) och kycklinggödsel (70 % av VS). Vidare beräknades att för den gödselblandning som rötades, bidrog kycklinggödseln med ca 75 % både med avseende på kvävet i rötresten samt av total biogasproduktionen.

Analys av lignocellulosa har genomförts av Eurofins via en så kallad NDF-analys (Neutral Detergent Fiber). NDF-mängden anger summan av cellulosa, hemicellulosa, lignin och kutin. Metoden för NDF-bestsämningen är ISO/CD 16472. Eurofins har också genomfört analys av enbart lignininnehållet respektive innehållet av råfett. Det senare har analyserats med metoden 98/64/EG. Mätnoggrannheten på analysen av råfett och NDF är ± 10 .

Tabell 1. Karakteristik för gödselblandningen som rötades vid laboratorieförsöket, samt den nötk- och kyckling-gödsel som gödselblandningen utgjordes av. I tabellen är "N-tot", totalt kväve, "NH₄-N" ammoniumkväve, "P" fosfor och "K" kalium.

Table 1. Description of solid chicken manure ("Kycklinggödsel"), liquid cattle manure ("Nötflytgödsel") and the mixture of the two manures ("Gödselblandning") that was used in the laboratory experiments presented in this report. 70 % of the VS content in the manure mixture comes from chicken manure and 30% from the liquid manure. The units for TS (total solids) and VS (volatile solids) are given as a percentage of wet weight (våtvikt) while all other parameters are presented on the basis of total solids.

	Nöt- flytgödsel	Kyckling- gödsel	Gödsel- blandning	
TS	7,45	65,30	19,1	% av våtvikt
VS	6,18	56,10	16,2	% av våtvikt
C	46,2	42,6	43,7	% av TS
H	5,7	5,7	5,7	% av TS
NDF	61,5	44,9	50,0	% av TS
Lignin	12,8	6,05	8,1	% av TS
Protein ^{x)}	12,5	24,8	21,0	% av TS
Total fetthalt	6,1	3,2	4,1	% av TS
N-tot	3,45	4,58	4,2	% av TS
NH ₄ -N	1,45	0,62	0,9	% av TS
P	0,58	1,3	1,1	% av TS
K	3,89	2,9	3,2	% av TS
S	0,27	0,566	0,5	% av TS
Järn	909	1120	1055	mg/kg TS
Kobolt	0,744	1,28	1,1	mg/kg TS
Molybden	<1	5,2	3,7	mg/kg TS
Nickel	4,6	4,08	4,3	mg/kg TS

x) har beräknats fram. Beräkningen utgår från att innehållet av organiskt kväve är skillnaden mellan N-tot och NH₄-N. Därefter beräknas proteininnehållet genom att multiplicera innehållet av organiskt kväve med 6,25 enligt [12] (se dock kapitel "5.5 Kväveinnehåll i kycklinggödseln")

3.2 Kontinuerliga rötningsförsök i laboratorieskala

3.2.1 Ympning och anpassning till gödselblandningen och definition av vecka 0

Tre semi-kontinuerliga våta totalomblandade (s.k. CSTR-reaktorer) rötningsprocesser med 5 L aktiv volym vardera ympades med slam från Sötåsens gårdsanläggning som då huvudsakligen rötade nötflytgödsel.

De tre rötkamrarna benämns:

- RR: Inledningsvis var detta en **ReferensReaktor**. Rötningstemperaturen har varit 37 °C.
- R37: Även denna process har drivits vid 37 °C.
- R42: Inledningsvis var temperaturen 37 °C men ca 10 månader efter ympningen höjdes denna temperatur gradvis till en processtemperatur på 42 °C under 5 veckor tid.

Rötkamrarna rötade gödselblandningen enligt tabell 1 och matades 6 dagar per vecka med 40 dagar uppehållstid. Processerna drevs parallellt under en 6 månadsperiod då den organiska belastningen gradvis ökades från 1,5 till 3 g VS/L&d (veckobaserat medelvärde) samtidigt som vattenspädning och uppehållstid minskades. Därefter drevs processerna parallellt i 3 månader vid en belastning på 3 g VS/L&d. Detta uppstarts-förfarande medförde en gradvis ökad NH₄-N halt från ca 1,5 g/L till 4,2 g/L där halten planade ut. Under denna period har torrsubstanshalten dubblerats i rötkammaren upp till ca 9,1 %. Efter 9 månaders drift höjdes temperaturen i R42 till 42 °C (Orsaken till att driva denna vid 42 °C var att undersöka om det gick att driva en rötningsprocess, med hög ammoniumhalt, effektivare vid denna rötningstemperatur än den mer traditionella 37 °C). Detta utgjorde en av frågeställningarna i det föregående s.k. ”Sötåsenprojektet”). Temperaturhöjningen genomfördes stegvis under 5 veckor med bibehållen belastning. Inga förändringar sker gällande drifter av rötkamrarna RR och R37 under denna period.

Tidsräkningen kopplat till tabeller och figurer i denna rapport, dvs vecka 0, utgår från när rötningstemperaturen 42°C uppnåddes i R42.

Under försöken från vecka 0 har uppehållstiden varit följande:

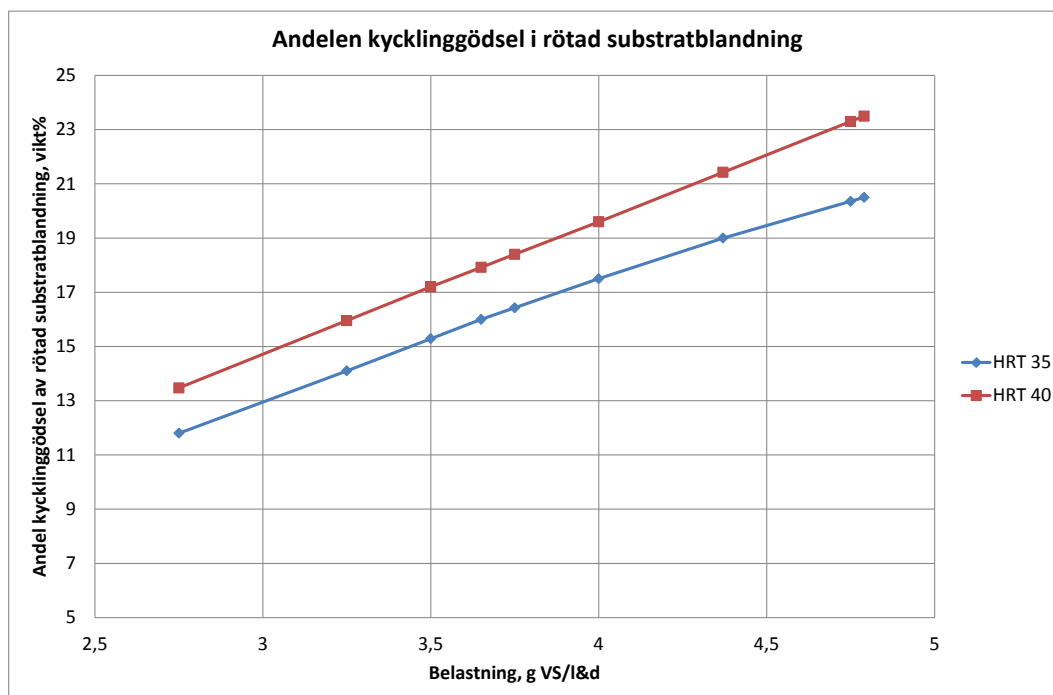
- R37 och R42 har drivits vid 40 dagars uppehållstid fram till vecka 27, därefter har uppehållstiden sänkts till 35 dagar.
- RR har drivits vid 40 dagars uppehållstid fram till vecka 65, därefter har uppehållstiden sänkts till 35 dagar.

Försöken har totalt pågått i 104 veckor och fokus för redovisningen i denna rapport ligger under perioden vecka 39 till vecka 104.

3.2.2 Upphållstid, belastning och vattenspädning

Upphållstiden har under försöken varit frikopplad från den organiska belastningen. Detta innebar att mängden spädvatten som tillfördes gödselblandningen minskade då rötkamrarnas organiska belastning ökade. Till sist medförde detta att vattenspädningen utfasades helt. Figur 1 visar hur andelen kycklinggödsel varierade vid olika belastningar och

uppehållstider. Exempelvis utgjorde kycklinggödseln 19,5 % av substratblandningen som matas in i rötkammaren när belastningen är 4 g VS/L&d och uppehållstiden är 40 dagar.



Figur 1. Kycklinggödselns andel i substratblandningen som funktion av organisk rötkammarbelastning och uppehållstid (baserat på substratinflödet) i rötkammaren.

Figure 1. The share of chicken manure (% of wet weigh) in the substrate mixture ("Andel kycklinggödsel av rötad substratblandning") as a function of organic load ("Belastning"). The hydraulic retention time (HRT) was 35 or 40 days, independent of the organic load. The manure mixture described in table 1 was diluted with water to achieve the defined retention times. The dilution water was gradually phased out as the share of chicken manure was raised to increase organic loading rates while maintaining HRT. To reach organic loading rates between 4.5 -5.0 g VS/L&d the manure mixture had to be digested without any water dilution to obtain the defined HRT.

3.3 Rötrestsammansättning och analyser för driftövervakning

Karaktärisering av rötrest har genomförts via standaranalyser av laboratoriet Agri Lab AB (stallgödselpaket). Uppföljningen av rötningsprocesserna VS, totalkväve och $\text{NH}_4\text{-N}$ analyserades enligt [1], pH med pH-meter (Jenway 3510) och CH_4 -halt i gasen med gaskromatograf [11]. Producerad gasvolym har registrerades med våtgasmätare av fabrikatet Ritter modell TG05/5. Biogasens innehåll av koldioxid har analyserats med en Einhorn's fermentationssackarometer där biogasens CO_2 -innehåll löser sig i 7 M natriumhydroxid. Gasproduktionen normaliserades (0 °C, 1 atm) genom att reducera den uppmätta produktionen med 10 % och normaliserad volym skrivs med ett N följt av ett volymmått i denna rapport.

Innehållet av svavelväte i rötkammaren har mätts med instrumentet BIOGAS 5000 från Geotech. VFA i rötkammarinnehåll analyserades enligt [17].

3.4 Metoder för att öka gasproduktion

Två generella principer testades för att få loss den låsta biogaspotentialen:

- a) Öka förekomsten av vattenlösliga spårmetaller i rötammaren
- b) Öka fettets tillgänglighet för nedbrytning genom att säkerställa att det föreligger i homogeniserad/dispergerad form.

De metoder som testades för att undersöka dess påverkan på hydrolysen av NDF och råfett är:

- 1) tillsats av spårmetaller (test av princip a. ovan)
- 2) tillsats av järnklorid (också test av princip a. ovan)
- 3) värmebehandling av substratblandningen vid ca 65 °C före rötning (test av princip b. ovan).

3.4.1 Tillsatsmedel

Doseringen av järnkloridlösning var 3,8 g till 8,3 g per kg substrat (våtvikt). Doseringens storlek styrdes av biogasens innehåll av svavelväte så att halten var 200-400 ppm. Järnkloriden blandades in i substratet innan det tillfördes rötammaren. Tillsatt järnklorid utgjordes av KEMIRA BDP-820 och innehåller en blandning av järndiklorid, järntriklorid och saltsyra.

Doseringen av spårmetallösning var 3,8 g till 6,4 g per kg substrat (våtvikt). Spårmetallösningen blandades också in i substratet innan det tillfördes rötammaren. Tillsatt spårmetallösning utgjordes av KEMIRA BDP-865 som innehåller metallerna Fe, Co, W, Ni och Se.

Då järnklorid och spårmetaller började tillföras röttningsprocesserna tillfördes en startdos som var viktrelaterad direkt till rötammarens slam. Motsvarande viktrelaterade startdos tillfördes därefter till den substratblandning som rötammaren dagligen matades med. Detta fick alltså den konsekvensen att rötammarna snabbt uppnådde en ny kemisk jämviktsnivå.

3.4.2 Värmebehandling

Värmebehandlingen utfördes i ett system som består av ett vattenbad, en värmekälla och ett slutet kärl med en kylare för att kondensera flyktiga ämnen, vilka därefter fördes tillbaka till förbehandlingskärl. Genom detta förfarande förlorades inga flyktiga ämnen till omgivningen. Temperaturförloppet registrerades med hjälp av en digital termometer.

3.5 Beräkning av nedbrytningsgrad

Nedbrytningsgraden för VS, C, NDF, protein och fett beräknades fram genom massbalanskalkyler över de CSTR-processerna. Principen var att:

- Substratinflöde = rötrestutflöde + biogas

Vidare var metodiken att:

1. Substratinflödet karakteriserades med hjälp av analys som redovisas i tabell 1. Inflödet av NDF, fett, protein, kväve, C och VS till rötammaren beräknas utgående av inmatad mängd gödselblandning.

2. Vikten för den dygnsbaserade biogasproduktionen för aktuell period bestämdes via förenklingen att den bara bestod av metan och koldioxid och där vikten för respektive komponent beräknades. Biogasproduktionen och gassammansättningen för aktuell period var ett medelvärde över ca 4 veckor för aktuell period.
3. Densiteten för metan har ansatts till 0,708 g/NL och koldioxid 1,951 g/NL [20].
4. Producerad mängd rötrest och dess ts-halt beräknades fram genom att låta biogasens vikt motsvara den torrsubstansförlust som substratet fick vid rötning.
5. Rötrestens halt av VS, C, NDF, fett, VFA, totalkväve och andelen ammoniumkväve bestämdes via rötrestanalys för aktuellt period (se tabell 6). Mängden organiskt kväve beräknas fram genom att ta skillnaden mellan totalkväve och ammoniumkväve.
6. Mängden protein som finns i rötresten har beräknats genom att mängden organiskt kväve multiplicerats med faktorn 6,25 [12].
7. Med hjälp av de sambanden kopplat till rötresten som beskrivs i ekvationen i detta kapitel kan mängden av NDF, fett, protein, kväve, C och VS som lämnar rötkammaren beräknas fram.
8. Nedbrytningsgraden för varje ämne fås genom att jämföra utflödet av respektive ämne med inflödet.

En förutsättning för att god noggrannhet ska kunna uppnås med denna massbalansbaserade beräkningsmetod är att sammansättningen i rötkammaren inte ändras över tid, dvs att det råder jämnvikt inom det studerade systemet.

Det har också beräknats en metanproduktion baserat på nedbrytningsgraden av NDF, protein och fett (se punkt 8 ovan). Beräkningen bygger på följande antaganden:

- 1 kg nedbruten NDF ger 400 liter metan
- 1 kg nedbruten protein ger 490 liter metan
- 1 kg nedbruten fett ger 900 liter metan

Valda metanutbyten bygger på [4], [14] och [18].

Den beräknade metanproduktionen jämförs med den uppmätta (se tabell 3). Vidare erhålls en fördelning över hur mycket av uppmätta metanproduktionen som kommer från NDF (se figur 8), fett och protein.

3.6 Satsvisa rötningsförsök i laboratorieskala

Satsvisa utrötningar utfördes på slam från rötningsprocesserna i 1 L-flaskor vid 37 °C för de två processer som drevs vid den temperaturen och 42 °C för processer som hade den som processtemperatur. Den angivna biogaspotentialen som fastställs via de satsvisa försöken, utgör ett medelvärde från tre parallella satsvisa utrötningar för varje fraktion som testats.

4 Resultatredovisning

4.1 Drift av rötningsprocesser

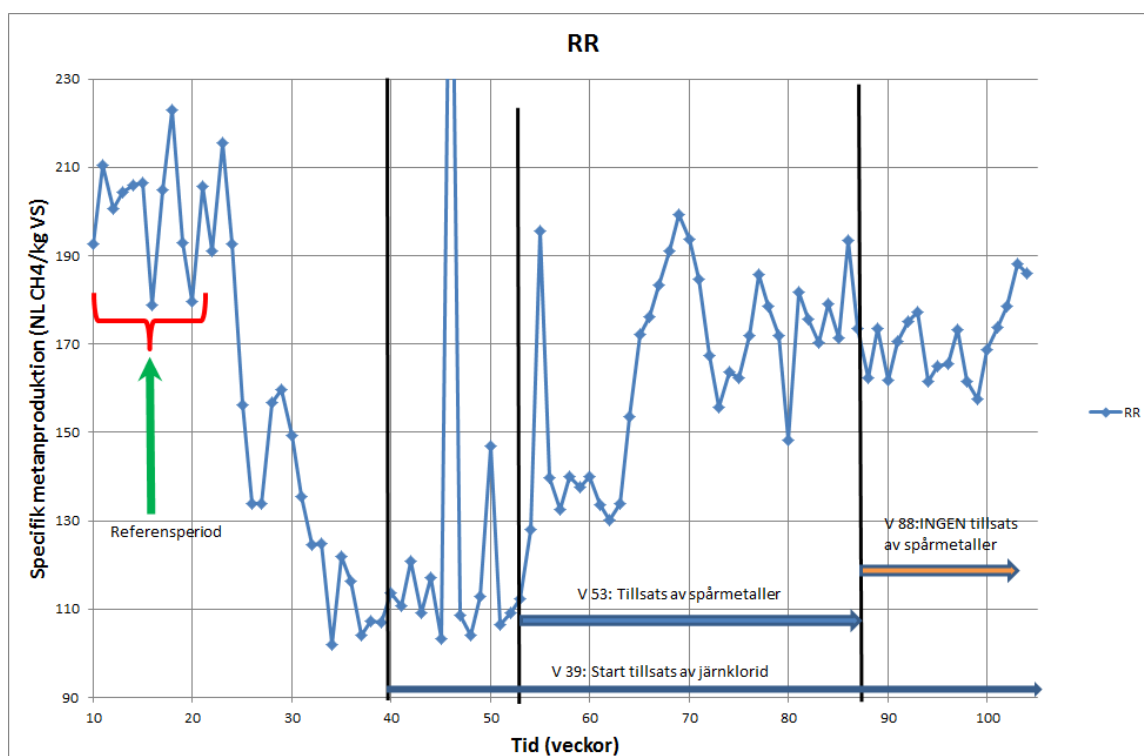
I detta kapitel beskrivs processdata från 3 st. laboratorieprocesser under 80 veckor drift. Fokus i denna rapport ligger på perioden vecka 39-104 för processerna RR och R37. Uppstart och historik till kopplat till driften av dessa rötningsprocesser finns beskrivet i kapitel ”3.1 Kontinuerliga rötningsförsök i laboratorieskala”.

4.1.1 Driften fram till att hämning uppstod

Referensreaktorn RR

Under denna fas av försöket fastställdes att för en väl fungerande rötningsprocess blev den specifika metanproduktionen 200 NL/kg VS och denna period kallas för ”referensperiod” (se figur 2). Detta värde är ett medelvärde baserat på 10 veckors drift med konstant belastning vid 3 g VS/L& d, 40 dagars uppehållstid (baserat på inflöde), ammoniumkvävehalt på drygt 4 g/L och med fettsyrahalter under 1 g/L. Gasutbytet motsvarar 79% av vad som erhöles vid 40 dagars satsvis utrötning av gödselblandningen.

Därefter höjdes belastningen från vecka 22 för RR gradvis upp till 4 g VS/L&d (denna belastning uppnådes vecka 32, se figur 4) med bibehållen uppehållstid på 40 dagar vilket resulterade i att $\text{NH}_4\text{-N}$ ökade till ca 5,5 g/L i rötammaren. RR drevs på detta sätt under ca 8 veckor. Under denna period sjönk det specifika metanutbytet ner till ca 110 NL/kg VS och biogasens koldioxidinnehåll var i medel 36,1% (varierade mellan 34 till 38 %), se tabell 2. Halten av fettsyror steg relativt långsamt till ca 5g/L och pH-värdet var 7,99 (varierade mellan 7,96 till 8,02). Trots den låga specifika metanproduktionen ökade inte de flyktiga fettsyrorna alls i den hastighet som de brukar då det sista steget i nedbrytningskedjan, metanbildningen var begränsande.

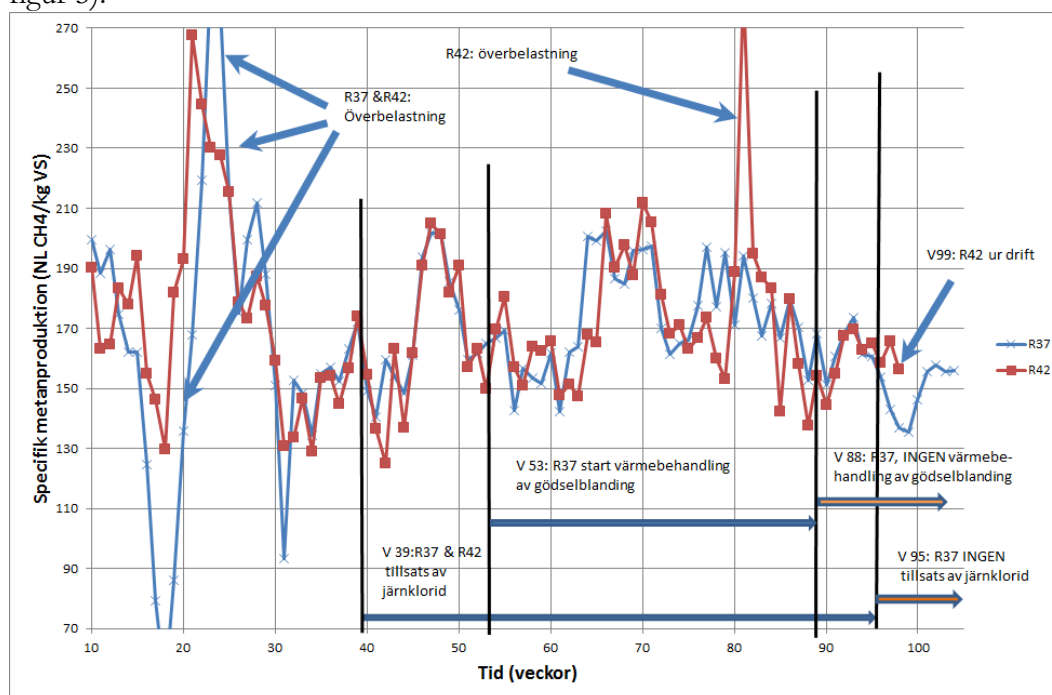


Figur 2. Specifik metanproduktion från vecka 10 till vecka 104 för rötammare RR. De pikar som specifika metanproduktionen uppvisar i diagrammet vecka 46 och vecka 55 är kopplad till att den organiska belastningen minskats. Motivet till att belastningen minskades tillfälligt var att innehållet av koldioxid i biogasen vid dessa tidpunkter uppmättes till ca 45% vilket var några procentenheter högre än vad som normalt uppnåddes vid de vanliga fluktuationerna. De förhöjda halterna av CO_2 tolkades som att processen var på väg att gå sur. Efterföljande VFA-analyser visade dock inte på några ökade halter, varför belastningen åter höjdes tillbaka till 4 g VS/L&d.

Figure 2. Specific methane production in NL $\text{CH}_4/\text{kg VS}$ from week ("veckor") 10 to 104 for digester RR. During week 10 to 20 the average methane production was 200 NL/kg VS at an organic loading rate of 3 g VS/L&d and an $\text{NH}_4^+\text{-N}$ level exceeding 4 g/L in the digester. This period is defined as the reference period ("Referensperiod"). Week 20 the organic load was increased stepwise and by week 32 it reached 4 g VS/L&d while the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ level in the digester had risen to exceed 5 g/l. This resulted in reduced specific methane production down to 110 NL/kg VS. To recover the lost biogas production, ferric chloride ("järnklorid") was added week 39 and further complemented with addition of trace metals ("Spårmetaller") from week 53. After recovering the lost methane yield the addition of trace metals was terminated by week 88. The peaks in specific methane production week 46 and 55 are related to a temporary reduction in organic loading rate as a response to increased levels of CO_2 in the biogas. The increased CO_2 levels were interpreted as early warning signs of the process going sour (accumulation of volatile fatty acids - VFA). When VFA was analysed, no accumulation could be detected and the target organic loading rate was subsequently reinstated.

Reaktor R37 och R42

Belastningen ökades stegvis med start vecka 9 för rötningsprocesserna R37 och R42 tills 4,5 g VS/L&d nåddes vecka 14 (se figur 3). Uppehållstiden hölls konstant under belastningshöjningen vid 40 dagar enligt figur 1. Detta resulterade i att ammoniumhalten ökade i rötkammaren till dryga 4,5 g/L samtidigt som den specifika metanproduktionen sjönk till 60-130 NL/kg VS och båda rötkamrarna ackumulerade snabbt fettsyror. När VFA-halter på 10-14 g/L uppnåts, sänktes belastningen radikalt för båda reaktorerna ner till 2,25 g VS/L&d och drevs vid denna belastning under 8 veckor för att stabilisera rötningsprocesserna. När rötningsprocesserna för R 37 och R42 hade stabiliserats (se vecka 27 figur 5) och belastningen ökades därför vecka 31 till 3,25 g VS/L&d samtidigt som uppehållstiden hade sänkts något till 35 dagar. Reaktorerna drevs på detta fram till vecka 39 och den specifika metanproduktionen för dessa två reaktorer var ca 160 NL/kg VS, ammoniumhalten i rötkamrarna var ca 3,5 g/L och halten av fettsyror var 0,5-2,0 g/L (se figur 5).



Figur 3. Specifik metanproduktion från vecka 10 till vecka 105 för rötkammare R37 och R42. De piken som specifika metanproduktionen uppvisar i diagrammet veckorna 21, 23 och 81 är kopplade till att den organiska belastningen minskats som svar på överbelastning (snabb ackumulering av fettsyror).

Figure 3. Specific methane production in NL CH₄/kg VS from week 10 to 104 for digester R37 and R42 to be compared with figure 2. R37 were run at a digestion temperature of 37 °C and R42 at 42 °C. From week 9 the organic load was increased stepwise and reached 4.5 g VS/L&d with NH₄-N levels in the digester exceeding 4.5 g/L by week 14. This resulted in overload ("Överbelastning") and the organic load had to be reduced to 2.25 g VS/L&d in week 20. Ferric chloride ("järnklorid") was added to both reactors from week 39. In addition, the manure mixture going in to R37 was heat treated ("värmebehandling") at 65 °C for 1 h from week 53. The heat treatment was continued until week 88. In week 95 the addition of ferric chloride was also terminated for digester R37. The peaks in specific methane production week 21, 23 and 81 are related to a temporary reduction in organic loading rate as a response to overloading as indicated by rapidly accumulating VFA:s.

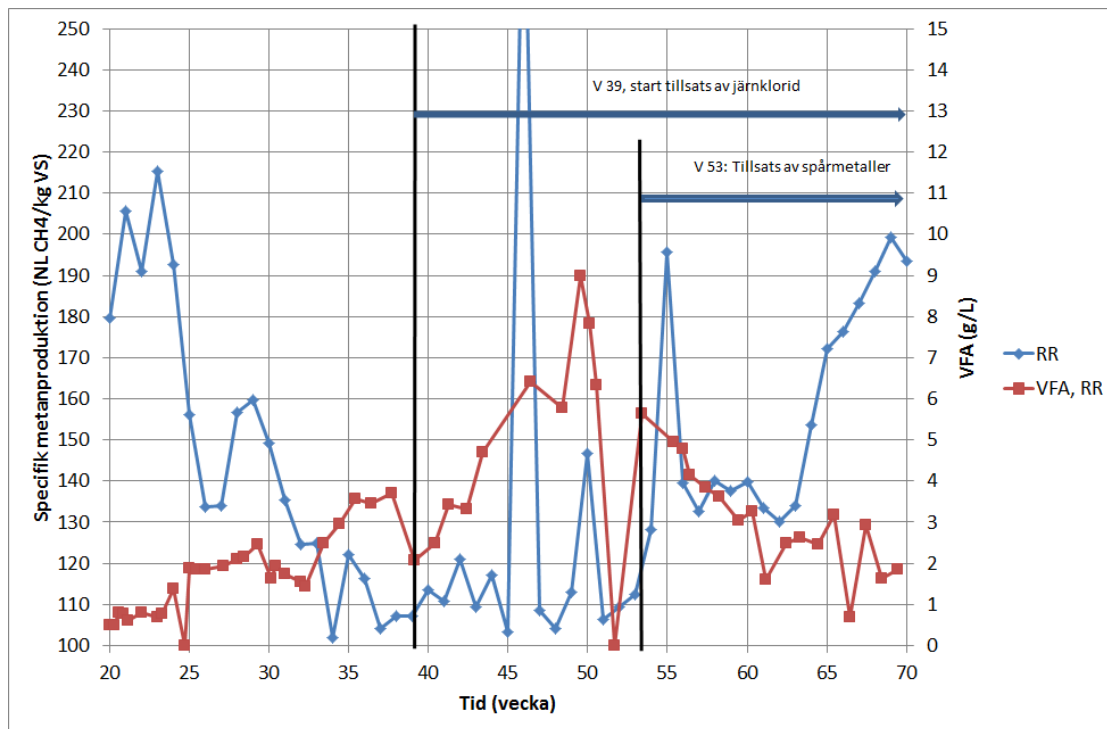
Den specifika metanproduktionen var väsentligt lägre för alla tre rötningsprocesserna än vad RR producerade under referensperioden. Rötningsprocesserna RR hade tappat mest i specifik metanproduktion, i jämförelse mot referensperioden, hela 45 % minskning! R37 och R42 låg ca 20 % under förväntad gasproduktion, se tabell 3 samt figur 4 och 5.

4.1.2 Genomförda åtgärder för att höja gasutbyte

Trots de låga specifika metanutbytena, har det gått att driva dessa rötningsprocesser med hög kvävehalt med relativt god stabilitet utan att mängden korta fettsyror (fettsyror som innehåller 2-6 kolatomer, dvs acetat till kapronat) ökar okontrollerbart. Huvudhypotesen till varför det blev lågt metanutbyte var att det inledande hydrolyssteg i nedbrytningskedjan blev begränsande på grund av brist på vattenlösliga spårmetaller, se kapitel ”3.5 Metoder för att öka gasproduktion”. Därför började det tillföras järnklorid till alla 3 reaktorerna vecka 39. Initialt fortsatte mängden fettsyror uppåt till 9 g/L i rötningsprocessen RR, där ca 70 % utgjordes av acetat och resten propionat. Efter ca 12 veckors drift sågs ingen ökad specifik metanproduktion för reaktor RR, men innehållet av fettsyror hade påtagligt minskat. Däremot hade den specifika metanproduktionen stigit påtagligt för reaktorerna R37 och R42 under veckorna 45-50 veckor för att därefter sjunga ned något igen (se figur 3). Eftersom ”Sötåsenprojektet” var i sitt slutskede bestämdes det under vecka 53 att dels tillföra en spårmetalltillsats till röt-kammare RR, dels att värmebehandla den gödselblandning som R37 rötade.

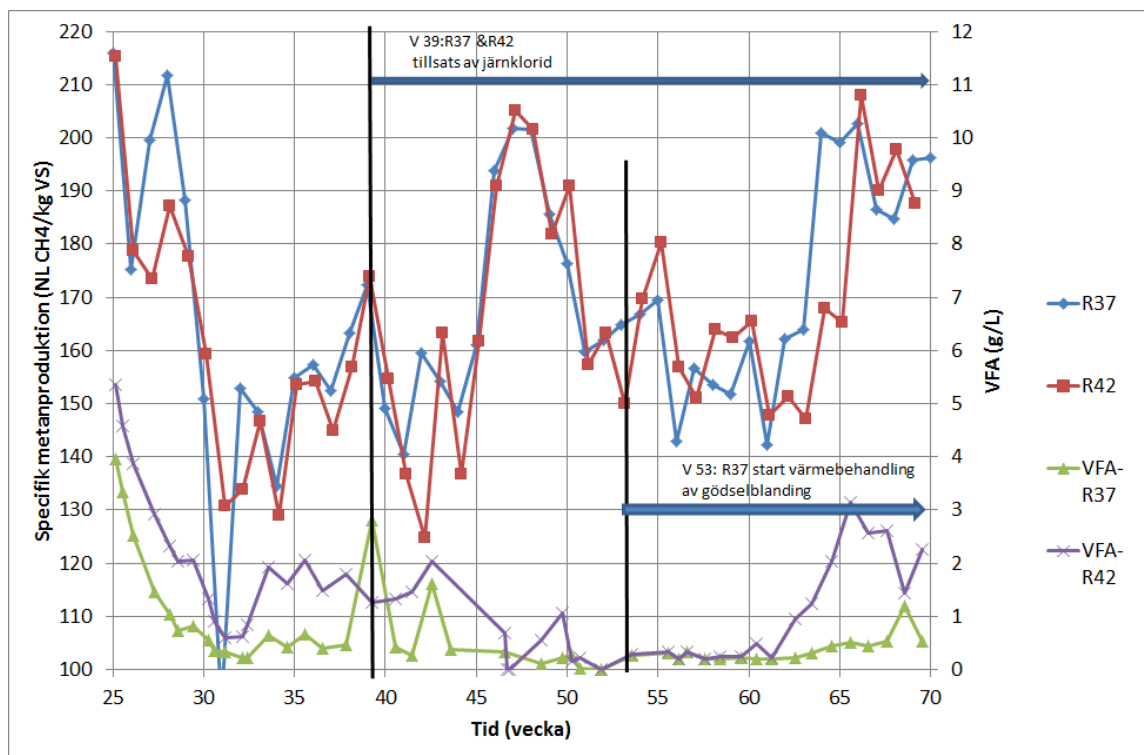
Mängden flyktiga fettsyror i rötningsprocessen RR fortsatte nedåt efter detta, se figur 4. Först efter 10 veckors spårmetalltillsats, började den specifika metanproduktionen att öka. Eftersom RR också fick en järnklorid-tillsats kan inga säkra slutsatser dras angående vilken av åtgärderna som bidrog till denna förbättring (eller om båda bidrog gemensamt). Värmebehandling av gödselblandningen bidrog inte heller till att signifikant höja specifik metanproduktionen. Den specifika metanproduktionen har varierat mycket över tid vilket kan tyckas vara märkligt med tanke på att sammansättningen på den gödselblandning som rötats varit konstant. Troligen beror detta på att graden av hämning har varierat. Detta medför att det inte tydligt går att se små förändringar i specifik metanproduktion.

Under perioden V60–V70 skedde en påtaglig ökning av den specifika metanproduktionen för alla tre rötningsprocesserna (se figur 4 och 5) och i princip uppnåddes samma specifika metanproduktion som under referensperioden (figur 2).



Figur 4. Specifik metanproduktion och flyktiga syror från vecka 20 till vecka 70 för rötkammare RR. Förloppet som beskrivs är slutet av referensperioden, perioden då hämningar uppstod som resulterar i lägre specifik metanproduktion, åtgärder för att häva hämningen samt period med återhämtning. De pika som specifika metanproduktionen uppvisar i diagrammet vecka 46 och vecka 55 är kopplad till att den organiska belastningen minskats beroende av att innehållet av koldioxid i biogas var ca 45% vilket var några procentenheter högre än vad som normalt uppnåddes vid de vanliga fluktuationerna.

Figure 4. Specific methane production in NL CH₄/kg VS and volatile fatty acids ("VFA") in the digester in g/L from week 20 to 70 for digester RR. From the end of the reference period this diagram show the inhibition period and the period of recovering the specific methane production as a result of addition of ferric chloride and trace metals.



Figur 5. Specifik metanproduktion och flyktiga syror från vecka 20 till vecka 70 för rötkammare R37 och R42. Förloppet som beskrivs är perioden i samband med att hämning uppstod som resulterar i lägre specifik metanproduktion, åtgärder för att häva hämningen samt period med återhämtning.

Figure 5. Specific methane production in NL CH₄/kg VS and volatile fatty acids ("VFA") in the digester in g/L from week 25 to 70 for digester R37 and R42. From the end of the reference period this diagram show the first half of evaluation period with addition of ferric chloride to both reactors and subsequently also the introduction of pasteurisation, as pre-treatment, of the manure mixture going in to reactor R37.

4.1.3 Likställa processbetingelserna

Eftersom de tre reaktorerna drevs vid olika uppehållstider och belastningar var de svåra att jämföra. Därför togs det beslut när "Sötåsenprojektet" var avslutat V65 att driva processerna med samma belastning och uppehållstid enligt:

- 35 dagars HRT
- 4,37 g VS/L&d

En konsekvens av detta blev att ammoniumkvävehalten i R37 och R42 ökade betydligt från ca 3,5 g/L för att så småningom plana ut vid dryga 5 g/L (jämviktskoncentration). Förändringarna i processbetingelser blev mindre för RR och ammoniumhalten i denna reaktor blev oförändrad i jämförelse mot när den drevs med 40 dagars uppehållstid (se tabell 2).

Vecka 73 uppnådes denna belastning och uppehållstid, se figur 2 och 3. Reaktor RR och R37 klarade av denna slutgiltiga belastningsnivå. Däremot blev R42 överbelastad varför belastningen halverades för denna process under vecka 80. Processen återhämtade sig

varför belastningen gradvis höjdes och under vecka 85 uppnåddes åter belastningen 4,37 g VS/L&d. Därefter drevs R42 vid samma belastning och uppehållstid tills försöket avslutades. Innehållet av fettsyror var dock högre för denna process än de 2 andra och låg på ca 3 g/L fram tills avslutningen då de börja sjunka något (figur 5).

4.1.4 Utfasning av tillsatsmedel och värmebehandling

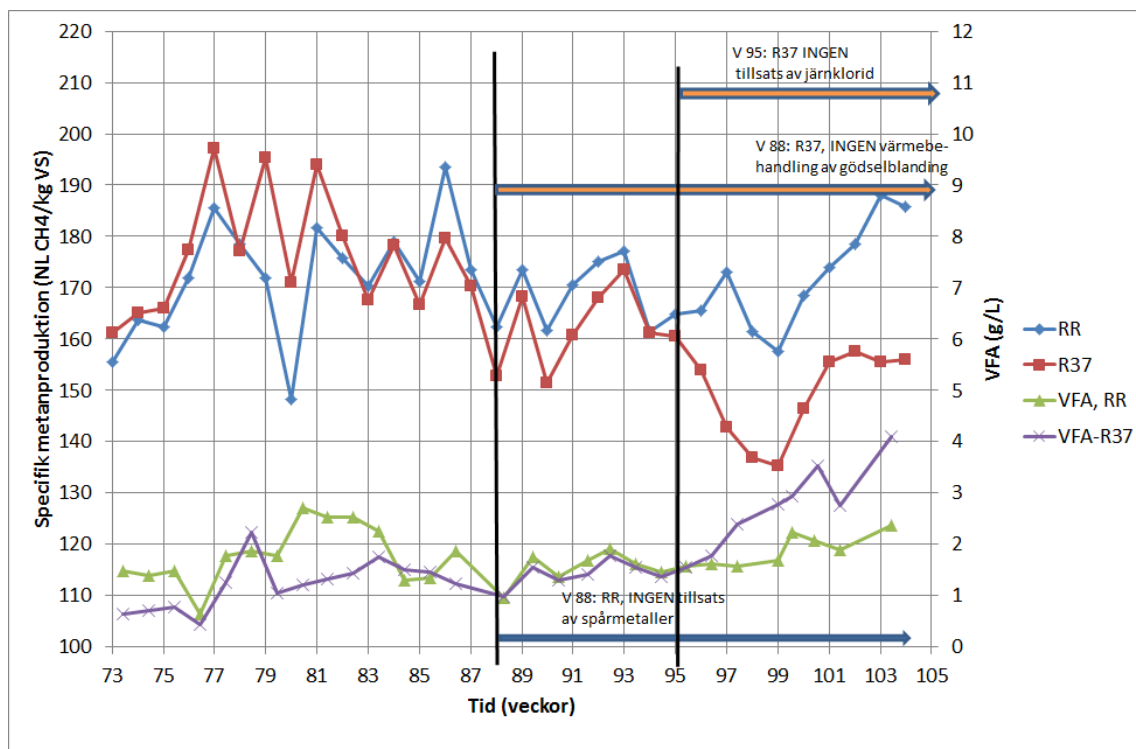
De åtgärder som genomfördes (järnklorid, spårmetaller och värmebehandling) stabiliserade rötningsprocesserna och merparten av den förlorade gasproduktionen återficks. Med de kombinationer av åtgärder som vidtagits gick det inte att fastställa vilken/vilka av åtgärderna som bidragit till stabiliseringen. Därför beslutades det att när rötningsprocesserna stabiliserats vid en belastning på 4,37 g VS/L&d börja fasa ut vidtagna åtgärder. Utfasningen påbörjades vecka 88 och innebar:

- R37 ej längre fick värmebehandlad gödselblandning
- RR ej längre fick spårmetalltillsats
- driften av R42 fortsatte utan några förändringar

Gasproduktion blev därefter något lägre för både RR och R37 men variationerna över tid var lika för reaktorerna (se figur 6). Denna förändring medförde ingen ackumulering av fettsyror.

Trots att ingen åtgärd vidtogs för R42 sjönk gasproduktionen även för denna reaktor (se figur 3). Trots detta ackumulerade inte heller R42 fettsyror (se figur 5). Driften av R42 avslutades vecka 99 vilket var ca 1 månad innan de två övriga processerna avslutades. Anledningen till att R42 avslutades tidigare var att frågeställningarna kopplat till effekter av utfasningen ej berörde denna process.

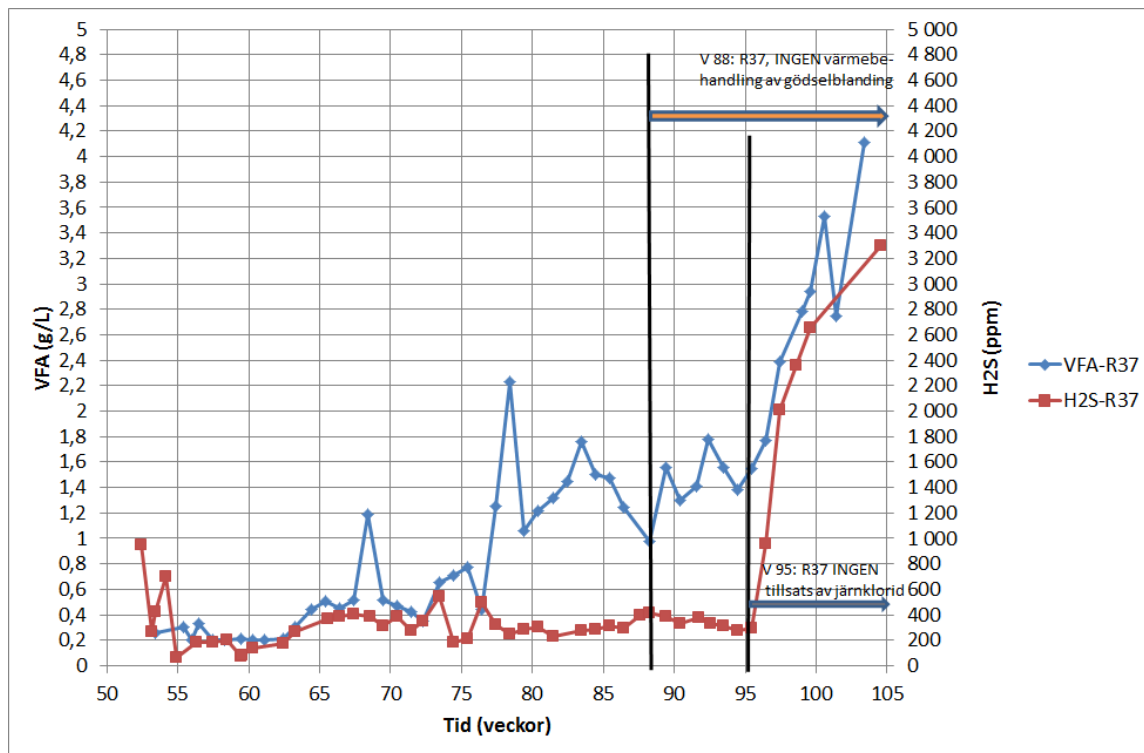
Ett annat utfasningssteg genomfördes vecka 95 för R37 och då utfasades tillförseln av järnklorid (se figur 6). Efter några dagar började gasproduktion sjunka för R37 i relation till RR, se figur 9 i bilaga A. I samband med att järnkloriden fasades ut ökade även innehållet av svavelväte från ca 300 ppm till ca 1000 ppm på en vecka, se figur 7. Svavelvätehalten i reaktor RR låg dock konstant på 250 – 300 ppm, se figur 11 i bilaga A. Under resterande försöksperiod på ca 2 månader innan försöket avslutades var den specifika metanproduktionen 10 – 20 % lägre för R37 än för RR (se figur 2, 3 och 4). Under denna period ökade även innehållet av fettsyror i R37 från ca 1,5 g/L till ca 4 g/L, se figur 10 i bilaga A. Innehållet av svavelväte i biogasen från R37 planade ut kring 3000 ppm, se figur 7.



Figur 6. Specifik metanproduktion och flyktiga syror från vecka 73 till vecka 104 för rötkammare RR och R37 då belastningen låg konstant på 4,37 g VS/L&d och en ammoniumhalt på ca 5 g/L. Förloppet som beskrivs är perioden under och efter att åtgärder fasas ut.

Figure 6. Specific methane production in NL CH₄/kg VS and volatile fatty acids ("VFA") in the digester in g/L from week 25 to 70 for digester R37 and R42. From the end of the reference period this diagram show the first half of evaluation period with addition of ferric chloride to both reactors and subsequently also the introduction of pasteurisation, as pre-treatment, of the manure mixture going in to reactor R37.

Noterbart är att svavelvätehalten började mätas kontinuerligt först vecka 52, strax efter att järnkloriden började tillföras. Det finns någon sporadisk mätning av svavelväte i biogasen innan järnkloriden började tillsättas (vecka 39) och då var halten över 2500 ppm.



Figur 7. VFA- halt i rötkammarlammet och H_2S i biogasen för rötkammare R37 under perioden 52 till 105. Figuren visar effekten av utfasning av åtgärderna värmebehandling och järnklorid tillsats.

Figure 7. Volatile fatty acids ("VFA") in the digester in g/L and hydrogen sulphide (H_2S) in the biogas from week 52 to 105 for digester R37. This diagram shows the effect on VFA and hydrogen sulphide when phasing out the two corrective measures of heat treatment and ferric chloride addition.

4.2 Beräkning av nedbrytningsgrad för organiskt material

Nedbrytningsgraden för VS, kol, fett, NDF och protein har beräknats enligt metod som beskrivs i kapitel "3.6 Beräkning av nedbrytningsgrad".

4.2.1 Tidpunkter för beräkning av nedbrytningsgrad

I tabell 2 redovisas driftdata för de tre röttningsprocesserna vid tidpunkter då prover togs ut för analys av NDF och fett. Observera att angivna tidpunkten i form av veckonummer i tabell 2 snarare skall ses som ett medelvärde för en period ca 4 veckor där angivna veckan i tabellen är den sista veckan i perioden.

Tabell 2. Beskrivning av driftprestanda för laboratoriereaktorerna vid olika tidpunkter. Veckonummer i tabellen är samma som i bilderna 2-7.

Table 2. Description of digestion process parameters for the reactors RR, R42 and R37 at specific weeks during the test ("Tidpunkt"; "V"=week) when the reactor contents were sampled for analysis of the content of fat and NDF (neutral detergent fiber, i.e. lignocellulose) in the digester sludge. Belastn. = Organic loading rate; NH₄⁺-N = ammonia level in digester sludge; Spec CH₄ = Specific methane production; HRT = hydraulic retention time and VFA = volatile fatty acids; Åtgärd = corrective measure; S = trace metals and VG = heat treatment of manure mixture before digestion.

	Tidpunkt	Belastn.	NH ₄ -N	Spec. CH ₄	HRT	VFA	Åtgärd		
		VS/L&d	g/L	NL/kg VS	d	g/L	FeCl _x	S	VG
RR	V22	3,0	4,1	198	40	0,5	Nej	Nej	nej
RR	V39	4,0	5,3	108	40	3,8	Nej	Nej	nej
RR	V49	4,0	5,3	108	40	6,0	Ja	Nej	nej
RR	V79	4,37	5,2	175	35	1,9	Ja	Ja	nej
RR	V88	4,37	5,2	177	35	2,0	Ja	Ja	nej
RR	V104	4,37	5,2	187	35	2,2	Ja	Nej	nej
R37	V39	3,25	3,8	152	35	0,5	Nej	Nej	nej
R37	V49	3,25	3,8	194	35	0,3	Ja	Nej	nej
R37	V79	4,37	5,2	183	35	1,0	Ja	Nej	Ja
R37	V88	4,37	5,2	173	35	1,1	Ja	Nej	Ja
R37	V94	4,37	5,2	167	35	1,5	Ja	Nej	nej
R37	V104	4,37	5,2	156	35	4,1	Nej	Nej	nej
R42	V39	3,25	3,8	148	35	1,5	Nej	Nej	nej
R42	V49	3,25	3,8	192	35	0,5	Ja	Nej	nej
R42	V79	4,37	5,2	157	35	2,0	Ja	Nej	nej
R42	V99	4,37	5,2	161	35	2,5	Ja	Nej	nej

FeCl_x = Järnklorid tillsats, se kapitel "3.4.1 Tillsatsmedel"

S = Spårmetall tillsats, se kapitel "3.4.1 Tillsatsmedel"

VG = Värmebehandlad Gödsel före rötning

4.2.2 Nedbrytningsgrad

I tabell 3 redovisas beräknade nedbrytningsgrader för VS, C, NDF, protein och fett för olika tidpunkter under försöket. Driftdata för angivna tidpunkter finns beskrivna i tabell 2. Nedbrytningsgraden baserar sig på innehållet av dessa komponenter i substratet (tabell 5 i bilaga B) och i den rötade gödseln (tabell 7 i bilaga B).

Utgående från nedbrytningsgraderna av NDF, protein och fett har det också beräknats en metanproduktion och denna har ställts i förhållande till den faktiska uppmätta gasproduktionen. I medel har den beräknade metanproduktionen utgjort 97 % av den uppmätta och variationen har varit mellan 88 % till 109, se tabell 3.

Vidare har mängden av NDF, protein och fett i den rötade gödseln jämförts mot dess innehåll av VS. I medel har den beräknade summan av NDF, protein och fett utgjort 80% av VS-innehållet och variationen har varit mellan 74% till 86, se tabell 3.

Beräkningen visar tydligt att nedbrytningsgraden av NDF har varit lägre under period med mycket lågt specifikt metanutbyte, se process RR under vecka 39, 51 och 52 i tabell 3. En viss nedgång av NDF-nedbrytningen syns även för process R37 vid vecka 104. Även fettnedbrytningen har varit lägre under dessa perioder, se tabell 3. Vid avslutningen av projektet var det framför allt fettnedbrytningen som var väsentligt lägre för rötningsprocess R37 jämfört mot RR.

Nedbrytningen av protein har beräknats vara 56% och bedöms inte ha varierat mycket under hela försöksperioden. Denna beräkning baserar sig på att kvoten mellan organiskt bundet kväve och totalkväve i rötresten har varierat mellan 33-40% (proteinhalten kan beräknas utgående från mängden organiskt kväve). Med det fel som förknippas med analysmetoden går det inte att fastställa huruvida nedbrytningen av protein varierade.

Tabell 3. Beräknad nedbrytningsgrad i procent av tillförd mängd till röt-kammaren av VS, kol, NDF, protein och fett vid olika tidpunkter för de tre röttningsprocesserna. Metodiken för beräkningen finns redovisad i kapitel "3.6 Beräkning av nedbrytningsgrad". Veckonummer i tabellen är samma som i figur 2-7 samt tabell 2.

Table 3. Calculated degradation of organic compounds during anaerobic digestion for the reactors RR, R42 and R37 at the same specific weeks ("Tidpunkt"; "V"=week) during the test when digested sludge was sampled for analysis of fat and NDF. (See also table 5 - 7). In addition to what is shown in the table, the degradation of protein was also calculated and found to be rather constant at 56 % during the entire test period. Digestion process parameters for the same specific weeks are shown in table 2. The parameters "CH₄-prod" and "VS-jämf" is a control of the calculated results compared to measured methane production and VS-content in the digested sludge. The "CH₄-prod" is the ratio between calculated methane production based on reduction of NDF, fat and protein to measured methane production. The "VS-jämf" is the ratio between measured amount of NDF, fat and protein and volatile fatty acids in the digester sludge to measured amount of volatile solids in the digester sludge. 100% means that measurements and calculation gives the same result. A close result to 100% is an indicator that the used calculation method is in accordance with measurements. VS= Volatile Solids; C = Carbon; NDF = Neutral Detergent Fibre (NDF = sum of content of cellulose, hemicellulose, lignin and cutin); Fett = Fat.

	Tidpunkt	VS	C	NDF	Fett	CH ₄ -prod ^{x)}	VS-jämf ^{z)}
		%	%	%	%	%	%
RR	V22	36	36	43	25	88	75
RR	V39	20	24	19	n.a.	n.a.	n.a.
RR	V51	20	25	7	n.a.	n.a.	n.a.
RR	V52	20	24	21	9	109	81
RR	V79	37	35	37	n.a.	n.a.	n.a.
RR	V86	35	34	41	28	98	77
RR	V88	35	34	36	35	93	81
RR	V104	36	35	31	47	88	86
R37	V39	27	30	27	n.a.	n.a.	n.a.
R37	V49	32	35	35	n.a.	n.a.	n.a.
R37	V79	36	35	37	n.a.	n.a.	n.a.
R37	V86	34	33	42	38	105	74
R37	V88	34	33	35	36	95	80
R37	V94	33	32	42	37	109	74
R37	V104	31	32	28	23	92	86
R42	V39	26	29	30	n.a.	n.a.	n.a.
R42	V49	33	35	33	n.a.	n.a.	n.a.
R42	V79	35	33	42	n.a.	n.a.	n.a.
R42	V99	32	32	28	43	94	84

n.a = data ej tillgängliga

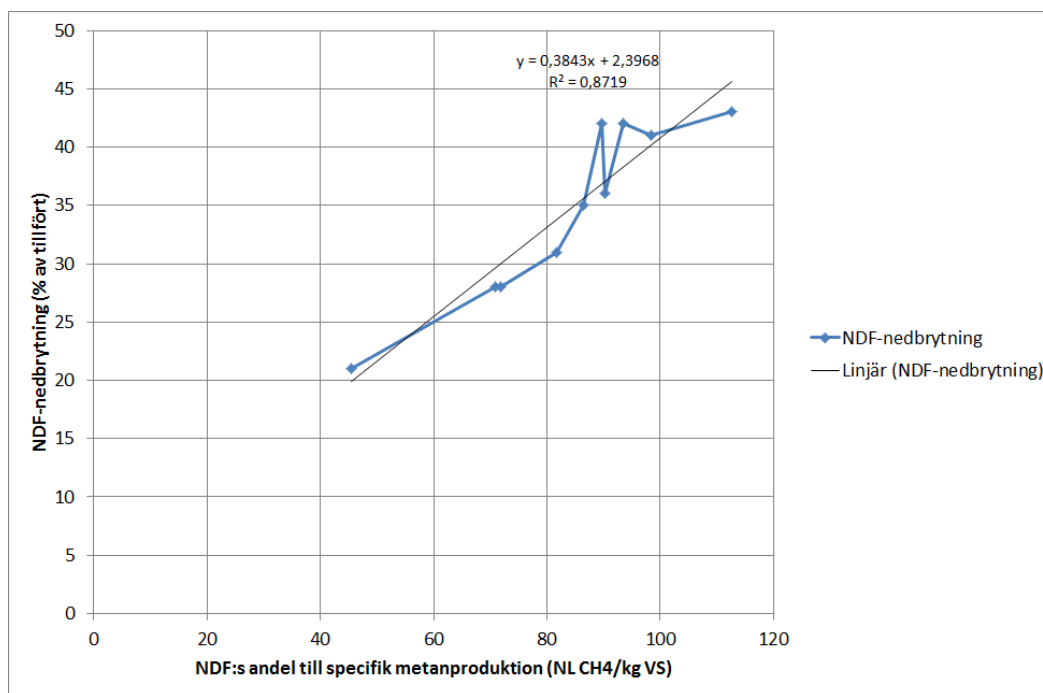
x) kvoten beräknad metanproduktion, baserad på nedbrytning av NDF, protein och fett, i förhållande till uppmätt metanproduktion

z) kvoten av summa NDF, protein och fett i förhållande till innehåll av VS

4.2.3 Samband NDF-nedbrytning och metanproduktion

För att kunna jämföra hur nedbrytningen av NDF påverkar metanproduktionen har den uppmätta specifika metanproduktionen räknats om till NDF:s andel av den specifika metanproduktionen enligt metodiken som redovisas i kapitel ”3.5 Beräkning av nedbrytningsgrad”

Resultat från studien visar att det finns ett linjärt samband mellan nedbrytning av NDF och metanproduktion, se figur 8. Sambandet i sig är väntat, ökad nedbrytning leder till högre gasproduktion. Det intressanta här är att sambandet är bekräftat baserat på de analyser som genomförts för NDF- och fettnedbrytningen enligt kommersiella analysmetoder. Den linjära regressionen som syns i figur 8 indikerar att sambandet mellan NDF-nedbrytning och metanproduktion är direkt proportionerligt och det är ett kvitto på att beräknat samband stämmer med verkligheten (t.ex. om nedbrytningsgraden är 0 % sker det ingen metanproduktion från NDF, osv.). Resultatet kan alltså ses som en validering av att använda metoder för analys av NDF och fett fungerar för att beskriva förändringar av metanproduktionen.



Figur 8. Validering av NDF-nedbrytningen mot dess beräknade bidrag till metanproduktionen via en linjär regression där R^2 har beräknats. Det finns ett linjärt samband mellan NDF-nedbrytning och metanproduktion och detta har bekräftats i denna studie baserat på analyser för nedbrytning av fett och NDF.

Figure 8. To verify the calculation method with degradation of fat, protein and NDF a linear regression have been accomplished. The contribution of methane production from the NDF degradation (“NDF:s andel till specifik metan (NL CH4/kg VS)”) have been plot against the NDF degradation (“NDF-nedbrytning (% av tillfört)”). The correlation coefficient (“ R^2 ”) has been calculated to 0.8719 for how well data points fit a line.

4.3 Satsvis utrötning av slam

Efter att reaktorerna RR, R37 och R42 togs ur drift genomfördes satsvis utrötning av dess innehåll. En satsvis efterrötning under 35 dagar gav för process RR en produktion av metan motsvarande 21 % av denna reaktors produktion medan för process R37 motsvarade denna produktion 39 %, se tabell 4. Motsvarande satsvisa utrötning av slam från process R42 gav ca 23 % mer gas.

Tabell 4. Metanproduktion vid 35 dagars satsvis efterrötning av slam från de tre rötningsprocesserna RR, R37 och R42.

Table 4. Methane production after 35 days of batch wise post digestion ("Efterrötning") of sludge from digester RR, R37 (sample from week 104) and R42 (sample from week 99). The methane production from the continuous digesters RR, R37 and R42 is also shown ("Huvudrötkammare") as NL CH₄/kg digestate for comparison. The production of digestate ("rötrest") is calculated by a mass-balance, reducing inflow weight of substrate with the weight of the produced biogas. The production of methane from batch-wise post-digestion during 35 days is also shown as ratio related to methane production from the continuous reactors RR, R37 and R42 ("Relativ metanproduktion").

	Metanproduktion		Relativ metanproduktion	Tid, satsvis rötning ^{y)}
	Huvudrötning	Efterrötning	Efterrötning	Efterrötning
	NL CH ₄ /kg rötrest ^{x)}	NL CH ₄ /kg rötrest ^{x)}	% av huvudrötningens gasprod.	Dagar
RR	29,4	6,23	21,2	35
R37	25,1	9,7	38,7	35
R42	26,0	5,9	22,7	35

x) Mängd rötrest är ett beräknat värde baserat på inflöde av substrat till kontinuerlig rötningsprocess men avdraget massförlust via biogas. Biogasens vikt motsvarade 5-6% av tillfört substrat vid denna period.

y) Beräknat värde utgående från 33-34 dagars satsvis utrötning.

5 Resultatanalys

5.1 Tidsåtgång för att jämvikt skall inträffa

Det finns en mycket stor tröghet innan förändringar av driftbetingelserna resulterar i förändringar av koncentrationerna i en rötkammare och nya kemiska jämvikter har ställt in sig. Detta gäller i synnerhet för rötningsprocesser som drivs vid lång uppehållstid. En beräkning har genomförts för att exemplifiera detta för en rötningsprocess med 35 dagars uppehållstid. Resultatet blev att efter en genomförd åtgärd så dröjer det:

- 25 dagar innan 50 % av rötkammarens innehåll har bytts ut
- 35 dagar innan 61 % av rötkammarens innehåll har bytts ut
- 70 dagar innan 86 % av rötkammarens innehåll har bytts ut
- 105 dagar innan 95 % av rötkammarens innehåll har bytts ut

Noterbart är också att när spårmetaller/järnklorid har börjat tillföras, har rötningsprocessen fått en initial stor dos av tillsatsmedlet, så att koncentrationen på några dagar har nått upp till en koncentration i närheten av jämviktskoncentrationen. Däremot, när ett tillsatsmedel fasas ut, kommer koncentrationen långsamt att sjunka och det dröjer minst 100 dagar innan processen närmar sig en ny kemisk jämvikt.

Förutom att det tar lång tid för kemiska jämvikter att inställa sig efter en förändring, tar det även lång tid för en nedbrytningsprocess att anpassa sig till en ny miljö i rötkammaren när förändringar av driftbetingelserna har genomförts. I detta försök har principen varit att låta det gå 3 uppehållstider (dvs 105 dagar) innan slutsatser dras om hur en förändring har påverkat rötningsprocessen. På grund av att projekttiden inte räckte till kunde dock processen R37 bara drivas i drygt 60 dagar efter att järnkloriden fasats ut. För att få säkra resultat kopplat till detta hade det varit önskvärt att kunnat driva denna rötningsprocess lika lång tid till.

Slutsatsen av detta är att det inte med stor säkerhet går att koppla en förändring i en rötningsprocessens effektivitet till en enskild åtgärd.

5.2 Vilken åtgärd stabiliserade rötningsprocessen?

Bedömningen är att tillsatsen av järnklorid till rötkammaren var den enskilt största bidraget till att rötningsprocesserna återhämtade sig efter lång period med låg specifik metanproduktion.

Det låga gasutbytet som periodvis har uppmätts under försöket bedöms vara orsakat av att hydrolyssteg i nedbrytningskedjan varit hämmad. Det finns flera möjliga orsaker till denna hämning som:

- hög ammoniumkvävehalt
- brist på vattenlösliga spårmetaller
- hög halt av svavelväte
- hög halt av fettsyror
- användning av antibakteriell koccidiostatika i kycklingfodret

Alla dessa faktorer inverkar i sig negativt på processen, men troligen samverkar också flera av dessa parametrar för att ge en hämning/låg nedbrytningseffektivitet av rötningsprocessen. Eftersom ekosystemet i en rötningsprocess i viss utsträckning har förmåga att anpassa sig till den miljö som finns i en röt-kammare går det inte att helt säkert fastställa vilka åtgärder som de facto var orsaken till att rötningsprocesserna återhämtade sig. Därför behöver inte en driftsituation som begränsar en rötningsprocess effektivitet under tidigare skeden av ett försök vara begränsande under senare skeden. Därför ska tillsats av järnklorid ses som en av flera möjliga åtgärder för att häva en hämning av hydrolysen i rötningsprocesser som drivs vid höga ammoniumhalter, men att det inte finns garantier för att denna åtgärd alltid kommer att vara effektiv.

En svaghet med testet var att en dokumenterad positiv effekt av järnkloriden enbart kunde fastställas när tillsatsen av detta ämne fasades ut från R37. Den positiva effekten av enbart järnklorid-tillsats kunde inte med säkerhet fastställas i samband med att den började tillföras till rötningsprocessen RR, vars specifika metanproduktion sjönk mest under hämningen.

5.3 Nedbrytningsgrad av organiskt material

Den valda metodiken att beräkna nedbrytningsgrad för NDF, protein och fett bygger på en beräknad TS-halt för den rötade gödseln utgående från den massförlust som kan härledas till den producerade biogasen. Detta är en indirekt metod som ger TS-halten för en rötningsprocess i jämvikt.

Det går även att beräkna fram nedbrytningsgrad baserat på ett analyserat TS-innehåll i rötresten. Troligen ger detta ett osäkrare resultat då det finns flera osäkerheter kopplat till detta som att:

1. fler felkällor introduceras dels kopplat till uttag av rötrestprov, dels det fel som kan kopplas till analysmetoden.
2. trögheten i att nya jämvikter inställer sig i röt-kammaren (se kapitel 5.1).
3. fel kopplat till att torrsustans kan ackumuleras i sediment och svämtäcke i röt-kammaren

Att enbart karakterisera gödseln och den rötade gödselns innehåll av VS i komponenterna NDF, protein och fett är en förenkling som genererar ett fel. För att göra en komplett beskrivning av VS-innehållet bör även innehållet av pektin, stärkelse och socker analyseras. Orsaken till att socker och stärkelse inte har analyserats i denna studie är att det har bedömts att fodrets innehåll av dessa lättomsättbara fraktioner i hög grad har omsatts av djuren i deras mag- och tarmsystem. Däremot kan de foderrester, som också kan finnas i gödseln, innehålla en del stärkelse/socker.

Till skillnad mot gödsel kan organiskt avfall och energigrödor som rötas innehålla höga halter av pektin, stärkelse och socker. Om den beräkningsmetod, som beskrivs i denna rapport, ska användas för att bestämma hydrolysens effektivitet måste även dessa organiska delkomponenter analyseras. Dessutom kan förekomsten av flyktiga fettsyror och etanol vara hög i en del avfall varför det från fall till fall också måste övervägas att analysera dessa komponenter.

5.4 Substratet

Den kycklinggödsel som ingick i röttningsföroket hämtades i december 2010 i samband med att ett stall tömdes på gödsel efter att fåglarna skickats till slakt. I den gödselblandning som rötades bidrog kycklinggödseln till ca $\frac{3}{4}$ -delar av biogasproduktionen liksom kvävetillförseln till rötkammaren. Kycklinggödseln förvarades i lådor med lock i ett kyllager med temperatur på ca 5 °C under hela försöksperioden, dvs närmare 3 år. Även om temperaturen i lagret var låg liksom vattenhalten i kycklinggödseln torde biologisk aktivitet ha påverkat dess förmåga att producera biogas. Detta kan ha påverkat den redovisade specifika metanproduktionen nedåt för de senare perioderna av detta försök. Möjligen är detta förklaringen till att processen RR hade ett specifikt metanutbyte på 200 N liter metan/kg VS under referensperioden medan specifika metanutbytet i slutet av försöket var ca 180 N liter metan/kg VS.

Flytgödseln som användes kom från samma gård men eftersom tiden för försöksrötningarna utvidgades, hämtades ny flytgödsel vid ca 5 olika tillfällen. Även denna flytgödsel har kyllagrats i väntan på användning och även här kan biologisk aktivitet ha påverkat dess förmåga att producera biogas.

5.5 Kväveinnehåll i kycklinggödsel

När kycklinggödseln (och flytgödseln) sammansättning karaktiserades genomfördes analys av ammoniumkväve och totalkväve. Ur ett röttningsperspektiv är detta analysförfarande fullt tillräckligt.

Mängden organiskt bundet kväve har beräknats som differensen mellan totalkväve och ammoniumkväve. Vid beräkning av mängden protein som finns i gödseln har mängden organiskt kväve multiplicerats med faktorn 6,25 vilket är en standardmetod då proteininnehåll i foder skall beräknas. Men när nedbrytningsgrader för protein börjar beräknas och vilken gasproduktion som genereras från det nedbrutna proteinet, kan detta vara en felkälla eftersom kycklingar utsöndrar en hel del urinsyra via sin träck.

Urinsyra är en organisk kväveförening som är relativt lättnedbrytbar i kycklinggödsel [19]. Nedbrytningen är driven av mikroorganismer och slutprodukten blir koldioxid och ammoniak. Temperatur mellan 20-35 °C, pH-värde omkring 9 och vattenhalt mellan 40-60 % främjar nedbrytningen. I samband med ett växtodlingsförsök med kycklinggödsel rapporterar [6] att innehållet av urinsyra utgjorde 34-41 % av det totala kväveinnehållet och ammoniumkvävet utgjorde 17-25 %.

Under försökets gång observerades det att ammoniumkvävehalten i:

- långtidslagrade kycklinggödseln ökade något, jämfört mot vad som redovisas i tabell 1 i denna rapport.
- korttidslagrad gödselblandning mellan kycklinggödsel och flytgödsel har utgjort ca 40 % av totalkvävet och detta är ca dubbelt så hög halt som den beräknade ammoniumkvävehalten (21 %) för gödselblandningen som redovisas i tabell 1.

I detta arbete har analyser av innehållet av urinsyra i kycklinggödseln inte genomförts. Det ökade innehållet av ammoniumkväve i gödselblandningen kan med stor sannorlikhet förklaras av att urinsyra med tiden övergår till ammoniumkväve. Konsekvensen av detta är att mängden kväve i form av protein har överskattats i den gödselblandning som har rötats.

Detta medför att den beräknade proteinnedbrytningen i kapitel ”4.2.2 Nedbrytningsgrad” på 56 % också något är överskattad.

Nedan beskrivs ungefärliga konsekvenser för de resultat som redovisas i kapitel ”4.2.2 Nedbrytningsgrad” av att gödselblandningens ammoniuminnehåll som rötades var 40 % istället för beräknade 21 %:

1. Proteinnedbrytningen blir 41 % istället för 56 %.
2. Den mängd av metanproduktionen som kan förklaras av nedbrytning av lignocellulosa, fett och protein sjunker från 97 % till ca 80 %.
3. Andelen av VS i gödselblandningen som kan härledas till innehållet av lignocellulosa, fett och protein sjunker från 88 % till ca 82 %.

I princip kommer redovisade data i tabell 3 att påverkas lika mycket av resonemanget i ovan tre angivna punkter. Inga av de slutsatser som dras i denna rapport påverkas av denna osäkerhet kopplat till proteinbestämningen i gödselblandningen. Snarare pekar det på att den använda metoden också bör kompletteras med att också analysera socker, stärkelse och vattenlösliga organiska ämnen som också bidrar till metanproduktionen för att ge en mer komplett bild över metanbildningens ursprung.

6 Slutsatser

Sammanfattningsvis visade projektet att stabil samrötning av nötflytgödsel (30 % av VS) och kycklinggödsel (70 % av VS) vid höga halter av ammoniumkväve (5g/L) är möjlig och ger ett specifikt metanutbyte på ca 200 NL/kg VS i en CSTR vid 40 dagars uppehållstid. En förutsättning för stabil drift vid dessa förhållanden var tillförsel av järnklorid. Utan tillsatsmedel låg den specifika metanproduktionen 20-45 % under det förväntade värdet, dvs 110 - 150 NL/kg VS, samtidigt som processen med lägst specifik metanproduktion uppvisade instabilitet med ökande halter av flyktiga fettsyror upp till 7-9 g/L.

Under försöket utvärderades både värmebehandling av gödsel, tillsats av spårmetaller och järn samt tillsats av endast järn, men endast järnkloriden ansågs vara av betydelse för processens effektivitet och stabilitet. Möjligtvis var spårmetallerna av betydelse för en snabbare nedbrytning av flyktiga fettsyror i jämförelse med enbart tillsats av järn. Tillsatsen av järnklorid till gödselblandningen hade också en mycket tydlig effekt på gaskvaliteten och fick svavelvätehalten att minska från ca 2500 ppm till ca 300 ppm. Den positiva effekten av tillsatsen av järn och spårämnen studerades under en period på ca 6 månader varför resultaten kan anses som mycket tillförlitliga. Slutsatsen stärktes också av resultaten från en utfasningsperiod i slutet av experimentet. När järnkloriden togs bort ökade halten av svavelväte relativt snabbt för att efter 5 veckor åter ligga på halter över 2500 ppm. I samband med utfasningen av järnkloriden sjönk också successivt den specifika metanproduktionen och en ackumulering av flyktiga fettsyror skedde. Utfasning av spårmetaller uppvisade ingen effekt på metanproduktionen.

Den ökade stabiliteten som erhöles i samband med tillsatsen av järnklorid och spårmetaller tillät att öka den organiska belastningen med ca 10 % (slutlig belastning 4,37 g VS/L, dag) vilket innebar att processerna totalt producerade 73 % mer metan per volymenhet rötkammare jämför med den initiala fasen av försöket då inga tillsatser gjordes. I samband med ökad belastning ökade TS-halten i kammaren till ca 13 %, men detta ledde inte till några problem med omblandning eller processens prestanda.

I försöket fastställdes att nedbrytningen av NDF, dvs lignocellulosa, var låg under perioden med låg specifik metanproduktion, men ökade när processen var mer effektiv. När processen fungerade normalt bröts ca 40 % av tillförd NDF ned i rötkammaren och beräknas då bidra med ca 55 % av den totala metanproduktionen från gödselblandningen. Under den period då den specifika metanproduktionen var som lägst och processen inte fick spårämnen eller järn, halverades nedbrytningen av NDF. Det fastställdes även att nedbrytningen av fett följde detta mönster. Vid normal funktion var nedbrytningsgraden för fett 30 - 40 %, medan under perioden då den specifika metanproduktionen var som lägst minskade nedbrytningen till ca 10 %. När det gäller nedbrytningen av protein kunde ingen skillnad fastställas mellan perioder då röttningsprocesserna fungerade väl och perioder med låg nedbrytningseffektivitet.

Analysen av NDF, protein och fett skedde med samma metoder som används för foderanalys. Metoden bedöms vara ett bra sätt att utvärdera effektiviteten av hydrolyssteg och kan vara ett bra komplement till de mer traditionella TS- och VS-analyser på substrat samt på rötrest. Eventuella hämningar i hydrolysen kan identifieras med denna metod under förutsättning att det även genomförts motsvarande analyser när röttningsprocessen

inte var hämmad. Dessutom kan detta ge en bättre kunskap om vilka organiska ämnen som genererar biogasen. Denna metod bedöms vara tillämpbar för biogasanläggningar som rötar substratblandningar som innehåller en betydande andel lignocellulosa och fett. Exempel på sådana substrat, förutom gödsel, är gräs, helsädesensilage, halm, fisk- och slakteriavfall, frityrfett, drank samt avloppslam.

Det genomfördes satsvisa utrötningar (s.k. efterrötning) på slam från röttningsprocesserna i samband med att försöket avslutades. Efter 35 dagar satsvis efterrötning gick det att utvinna motsvarande 21 % av metanproduktionen från den reaktor som hade högst specifik metanproduktion. För den reaktor som hade lägst specifik metanproduktion och som inte längre fick någon järnkloridtillsats, gick det att utvinna hela 39 % mer gas via den satsvisa efterrötningen under 35 dagar.

7 Rekommendationer och användning

Vid rötningsprocesser som är hämmade av sulfid och ammoniak, kan en järnklorid tillsats till den substratblandning som rötas vara en alternativ åtgärd till att tillföra spårmetaller, för att stabilisera rötningsprocessen. Framför allt bör denna åtgärd övervägas för hämmade processer som rötar substrat med förhållandevis höga halter av spårmetaller, som exempelvis gödsel. Åtminstone kan detta vara en metod att använda om det är hydrolysen i rötningsprocessen som är hämmad. En trolig orsak till den positiva effekten med järnklorid tillsats är att järnet faller ut med sulfid och därmed kommer inte de spårmetaller som finns i substratblandningen att lösas upp av sulfider utan finnas vattenlösliga och därmed tillgängliga för att bygga upp nya anaeroba mikroorganismer som ansvarar för nedbrytningen av organiskt material och produktion av biogas. Som sidoeffekt kommer även biogasens innehåll av svavelväte att minska och detta är det vanligaste användningsområdet för järnklorid i biogasanläggningar. Det finns alternativa avsvavlingsmetoder, som reducerar svavelvätehalten i rötkammarens gasfas, men dessa påverkar inte svavelvätehalterna i slammet i reaktorn. Det skall dock noteras att järnklorid är frätande och starkt korrosivt! Därför skall den inte komma i direktkontakt med hud, ögon, luftvägar eller mun. Den skall inte heller komma i direktkontakt med metall. Instruktioner på produktblad skall följas! Förslagsvis sker en försiktig inblandning i den substratblandning som skall rötas under omrörning, innan biomassan pumpas in i rötkammaren.

Om det misstänks att den specifika metanproduktionen för en rötningsprocess har sjunkit på grund av att processen är hämmad, bör det övervägas att både tillföra järnklorid och spårmetaller för att möjliggöra snabbast möjliga återhämtning. Därefter kan man prova att fasa ut ett av de två tillsatsmedlen under det att rötningsprocessen övervakas noggrant. Om specifika metanproduktionen börjar sjunka igen bör man återuppta tillförseln. När processen åter går som den ska kan man prova att fasa ut det andra av de två tillsatsmedlen med fortsatt noggrann uppföljning.

Projektet har visat att det går att fastställa om hydrolysens effektivitet är begränsad för en rötningsprocess genom att beräkna nedbrytningsgraden av lignocellulosa (som NDF) och fett, genom att använda standardanalys som kommersiella laboratorier genomför åt lantbrukare när de vill karakterisera fodersammansättning. Detta är en direkt metod som kan användas för att fastställa om orsaken till ett oförklarbart bortfall av gasproduktion beror av begränsningar kopplat till hydrolysens effektivitet.

8 Litteraturreferenser

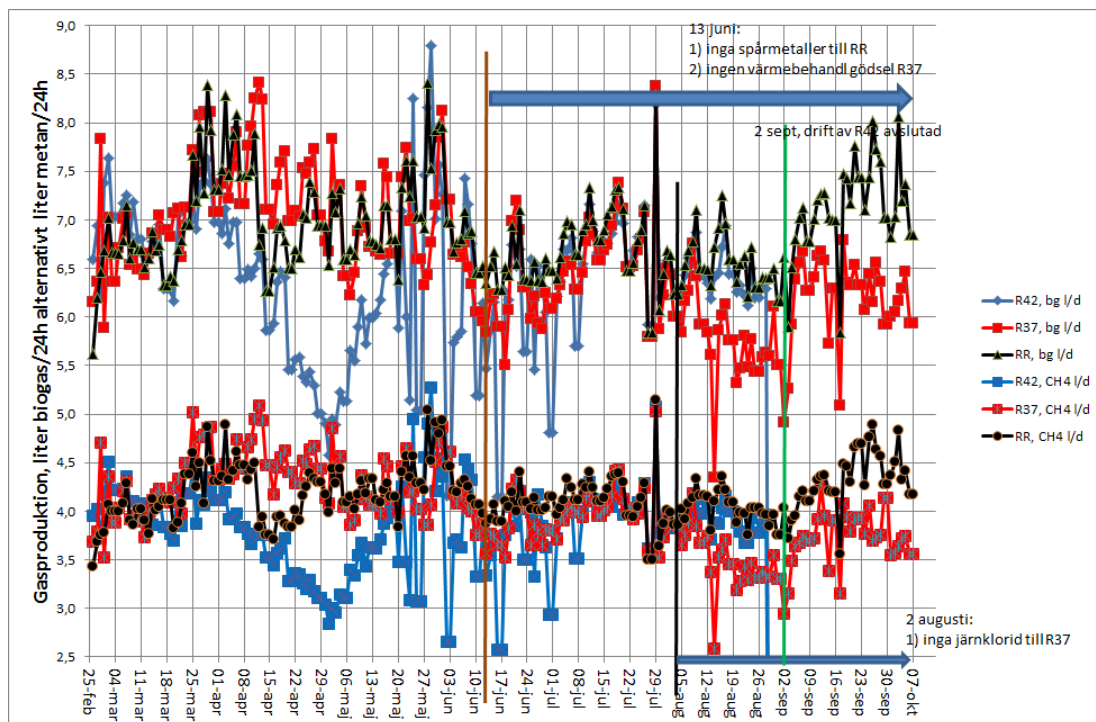
- [1] APHA; Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 19th edn, Am. Public Health Assoc., Washington DC, USA, 1995
- [2] Amon T.; Amon B.; Kryvoruchko V.; Zollitsch W.; Mayer K.; Gruber L.; Biogas production from maize and dairy cattle manure – Influence of biomass composition on methane yield, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118: 173-182, Elsevier, 2007
- [3] Carlsson M.; Holmström D.; Lagerkvist A.; Bisailon M.; Förbehandling av biogassubstrat i systemanalys, *Waste Refinery*, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, WR 49, 2013
- [4] Carlsson M.; Uldal M.; Substrathandbok för biogasproduktion, Svenskt Gastekniskt Center, Rapport SGC 200, februari 2009
- [5] Chen Y.; Cheng J. J.; Creamer K. S.; Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99: 4044 – 4064, Elsevier, March 2007
- [6] Delin S.; Kväve mineraliseringsförlopp och inverkan på skörd efter gödsling med fjäderfågödsel; Stiftelsen Lantbruksforskning, Stockholm, 2008
- [7] Demirel B.; Scherer P.; Trace element requirements in agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, *Biomass and bioenergy* 35, 992-998, 2011
- [8] Edström M.; Ascue J., Olsson H., Rogstrand G.; Castillo M. d. P.; Nordberg Å.; Schnürer A.; Persson P.-O.; Andersson L.; Bobeck S.; Assarsson A.; Benjaminsson A.; Jansson A.; Alexandersson L.; Rötning av fastgödsel vid Sötåsens gårdsanläggning, Stiftelsen Lantbruksforskning, Stockholm, 2013
- [9] Edström M.; Nordberg Å.; Thyselius L.; Anaerobic treatment of animal by-products from slaughterhouses in laboratory- and pilot scale, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109, issue 1-3, pps. 127-138, 2003
- [10] Jarvis Å.; Nordberg Å.; Jarlsvik T.; Mathisen B.; Svensson B.H.; Improvement of grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt. *Biomass Bioenergy*, 12, 1997
- [11] Jarvis Å.; Nordberg Å.; Mathisen B.; Svensson B.H.; Stimulation of conversion rates and bacterial activity in a silage-fed two-phase biogas process by initiating liquid recirculation, *Antonie van Leeuwenhoek* 68, pp 317–327, 1995
- [12] Johansen S.; Utfodra svinen rätt! - mindre kväve i fodret spar miljön; SLU Info/Redaktionen, Fakta - Husdjur nr 13, ISSN 0280-7130, Uppsala, 1995
- [13] Karlsson A.; Einarsson P.; Schnürer A.; Ejlertsson J.; Svensson B.H.; Impact of trace elements addition on degradation efficiency of volatile fatty acids, oleic acid and phenyl acetate and microbial populations in a biogas digester, *J Biosci. Bioeng.*, (2012). Doi: 10.1016/j.jbiosc.2012.05.010. Epub 2012 Jun 9.
- [14] Leitfaden Biogas, Von der Gewinnung zur Nutzung, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow, 2010
- [15] Nordberg Å.; Edström M.; Optimering av biogasprocess för lantbruksrelaterade biomassor, JTI-rapport, Kretslopp & Avfall nr 11, Uppsala, 1997
- [16] Schnürer A.; Jarvis Å.; Mikrobiologisk handbok för biogasanläggningar; Avfall Sverige Utveckling, Malmö, U2009:03, ISSN 1103-4092

- [17] Schnürer A.; Nordberg Å.; Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature, *Wat. Sci. & Technol.*, vol 57, no 5, 735-740, 2008
- [18] Seadi T. A.; Rutz D.; Prassel H.; Köttner M.; Finsterwalder T.; Volk S.; Janssen R; *Biogas Handbook*; University of Southern Denmark, Esbjerg, October 2008
- [19] Stintzing A. R.; Åkerhielm H.; Fjäderfågödsel, en kunskapssammanställning, JTI-rapport, Lantbruk & Industri nr 283, Uppsala, 2001
- [20] Wester, L.; Ångtabell och diagramsamling, Institutionen för termisk energiteknologi, KTH, Stockholm, December 1983
- [21] Zhnag Y.; Zhnag Z.; Suzuki K.; Mackawa T.; Uptake and mass balance of trace metals for methane producing bacteria, *Biomass and Bioenergy* 25: 427-433, 2003

A Kompletterande information om rötningsprocesserna

A.1 Gasproduktion och fettsyror

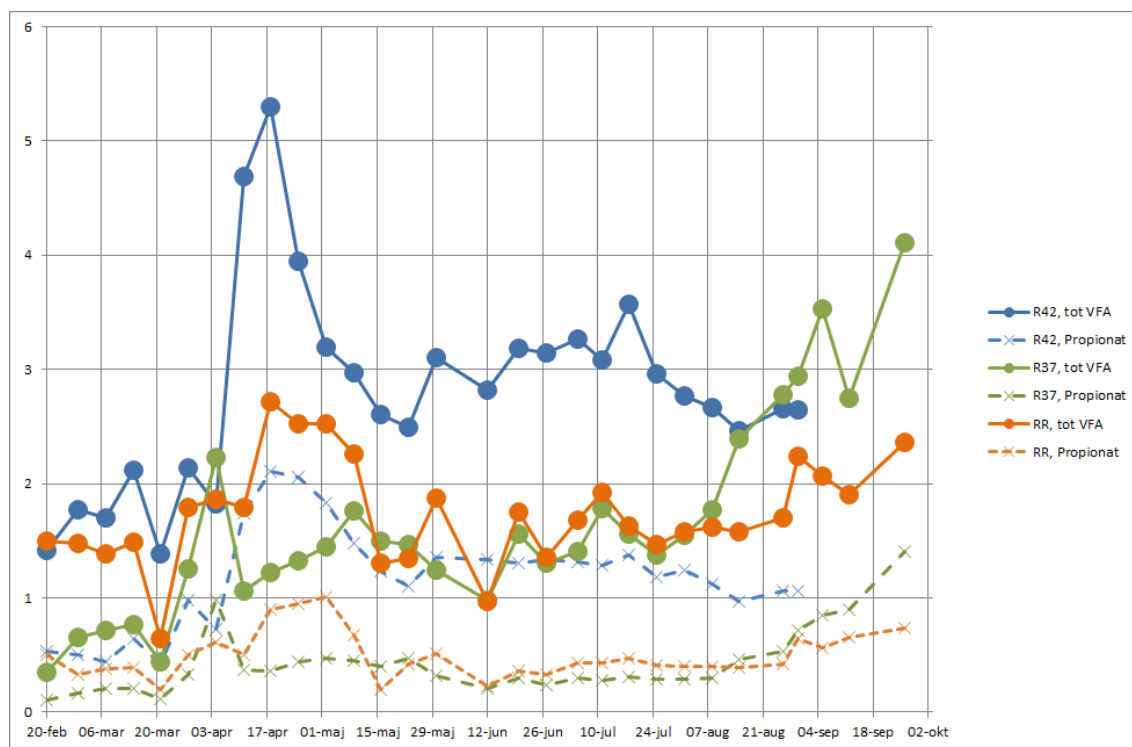
Den dagliga gasproduktionen under perioden vecka 73 till vecka 104 finns redovisade i figur 9



Figur 9. Dygnsbaserad biogas- och metanproduktion från vecka 73 (25 februari 2013) till vecka 105 (7 oktober 2013) för de tre rötkamrarna. Observera dels att gasproduktionen ej är normaliserad, dels att om den tid som har löpt mellan två gasavläsningar inte utgör ett helt dygn (dvs 24 timmar) så genomförs en justering av gasproduktion så att mer korrekt dygnsvärde erhåll.

Figure 9. Diagram of biogas and methane production based on daily measurements from week 73 (February 25) to week 105 (October 7) for the three digestion processes RR, R37 and R42. Please observe that the gas production is not normalized. Another important fact to note is that the measured gas production is adjusted mathematically to represent a more correct daily value in cases where less than 24 h passes between two readings.

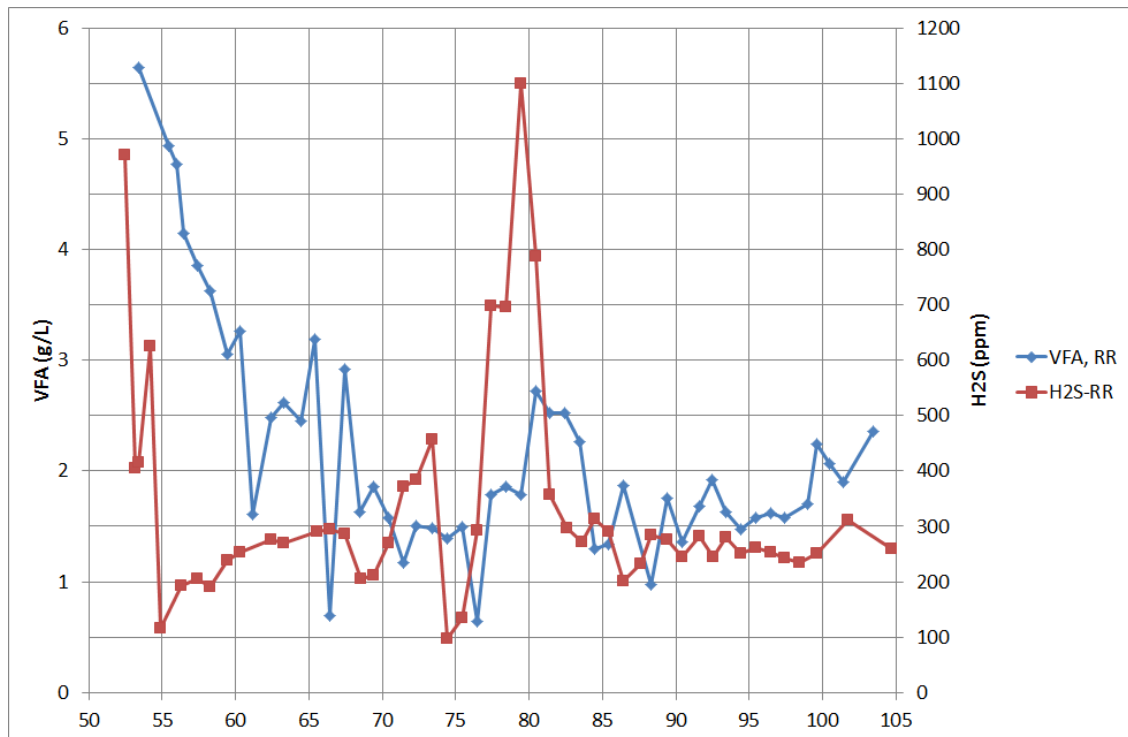
VFA i RR, R37 och R42 fördelat på acetat och propionat under perioden 73 till vecka 104 finns redovisade i figur 10.



Figur 10. Innehåll av total mängd fettsyror samt andelen acetat för de tre rötningsprocesserna från vecka 72 (20 februari 2003) till vecka 104 (2 oktober 2013).

Figure 10. Diagram of total concentration of volatile fatty acids (VFA) as well as the concentration of the VFA-subcomponent Propionate from week 73 (February 25) to week 105 (October 7) for the three digestion processes RR, R37 and R42.

H₂S och VFA i RR under perioden 50 till vecka 104 finns redovisade i figur 11.



Figur 11. Total mängd fettsyror (VFA) och biogasens innehåll av svavelväte (H₂S) för rötkammare RR.

Figure 11. Total concentration of VFA as well as hydrogen sulfide content of the biogas produced from digestion process RR.

B Underlag till beräkning av nedbrytningsgrad

B.1 Inflöde till rötammaren

I tabell 5 redovisas det beräknade dagliga inflödet av VS, kol, NDF, protein via gödselblandningen till röttningsprocesserna RR, R37 och R42.

Tabell 5. Inflöde av VS, kol, NDF, protein och fett till laboratorieprocesserna vid olika tidpunkter. Veckonummer i tabellen är samma som i figurerna 2-7.

Table 5. Calculated inflow of organic compounds in digested substrate for the reactors RR, R42 and R37 at a specific weeks during the test ("Tidpunkt"; "V"=week). The amount of organic compounds is based on chemical characterisation shown in table 1. VS= Volatile Solids; C = Carbon; NDF = Neutral Detergent Fibre (NDF = sum of content of cellulose, hemicellulose, lignin and cutin); Fett = Fat. The numbering used for the specific week are the same as are used in figures 2-7.

			VS	C	NDF	Protein	Fett
			g/d	g/d	g/d	g/d	g/d
RR	1	V22	15,0	7,7	8,8	3,7	0,7
RR	2	V39	20,0	10,27	11,8	4,9	n.a.
RR	3:1	V51	20,0	10,27	11,8	4,9	n.a.
RR	3:2	V52	20,0	10,27	11,8	4,9	1,0
RR	5	V79	21,9	11,25	12,8	5,4	n.a.
RR	6:1	V86	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
RR	6:3	V88	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
RR	7	V104	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
R37	13	V39	16,3	8,4	9,6	4,0	n.a.
R37	14	V49	16,3	8,4	9,6	4,0	n.a.
R37	17	V79	21,9	11,25	12,9	5,4	n.a.
R37	18:1	V86	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
R37	18:3	V88	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
R37	19	V94	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
R37	20	V104	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1
R42	8	V39	16,3	8,4	9,6	4,0	n.a.
R42	9	V49	16,3	8,4	9,6	4,0	n.a.
R42	11	V79	21,9	11,25	12,9	5,4	n.a.
R42	12	V99	21,9	11,25	12,8	5,4	1,1

B.2 Utflöde från rötkammaren

I tabell 6 redovisas genomförda analyser av kol, NDF och fett i den rötade gödselblandningen för rötningsprocesserna RR, R37 och R42.

Tabell 6. Resultat från analyser av NDF och fett samt beräknad torrsubstanshalt i gödsel som rötats och på rötresten i rötkammaren.

Table 6. Analysis of organic compounds in digestate sludge and calculated dry matter content in substrate and digested sludge. Calculated dry matter content in substrate ("TS-in"; see table 1) also includes water dilution for the reactors RR, R42 and R37. The dry matter content in the digester ("TS-ut") was also calculated by mass-balances reducing dry matter content in the substrate inflow by the weight of the produced biogas. C = carbon; NDF = Neutral Detergent Fibre (NDF = sum of content of cellulose, hemicellulose, lignin and cutin); Fett = Fat. The numbering used for the specific week are the same as are used in figures 2-7 and table 5.

	Tidpunkt	TS-in	TS-ut	C	NDF	Fett
		%	%	g/kg ts	g/kg ts	% av ts
RR	V22	14,1	10,2	400	411	44
RR	V39	18,8	16,1	400	489	n.a.
RR	V51	18,8	16,2	400	559	n.a.
RR	V52	18,8	16,1	400	473	45
RR	V79	18,0	13,1	412	461	n.a.
RR	V86	18,0	13,3	412	428	42
RR	V88	18,0	13,4	412	469	38
RR	V104	18,0	13,3	410	506	31
R37	V39	13,4	10,7	399	475	n.a.
R37	V49	13,4	10,1	399	445	n.a.
R37	V79	18,0	13,2	407	459	n.a.
R37	V86	18,0	13,5	410	422	36
R37	V88	18,0	13,5	410	474	37
R37	V94	18,0	13,7	410	422	36
R37	V104	18,0	13,9	406	522	43
R42	V39	13,4	10,7	399	450	n.a.
R42	V49	13,4	10,0	399	467	n.a.
R42	V79	18,0	13,6	410	422	n.a.
R42	V99	18,0	13,8	411	521	32

I tabell 7 redovisas det beräknade dagliga utflödet av VS, kol, NDF, protein och fett via uttagen rötrest från rötningsprocesserna RR, R37 och R42.

Tabell 7. Utflöde av VS, kol, NDF, protein och fett från laboratorieprocesserna vid olika tidpunkter. Veckonummer i tabell är samma som i figurerna 2-7.

Table 7. Calculated outflow of organic compounds in digested sludge for the reactors RR, R42 and R37 at a specific week during the test ("Tidpunkt"; "V"=week) when samples were taken for analysis (see table 6). The dry matter content in the digester was calculated by mass-balances reducing dry matter content in the substrate inflow by the weight of the produced biogas. The amount of organic compounds is based on chemical characterisation shown in table 6. VS= Volatile Solids; C = Carbon; NDF = Neutral Detergent Fibre (NDF = sum of content of cellulose, hemicellulose, lignin and cutin); Fett = Fat.

		VS	C	NDF	Protein	Fett
		g/d	g/d	g/d	g/d	g/d
RR	V22	9,6	4,9	5,0	1,6	0,5
RR	V39	16,0	7,8	9,5	2,2	n.a.
RR	V51	16,1	7,7	10,9	2,2	n.a.
RR	V52	16,0	7,8	9,2	2,2	0,9
RR	V79	13,7	7,3	8,1	2,4	n.a.
RR	V86	14,2	7,4	7,5	2,4	0,8
RR	V88	14,3	7,5	8,2	2,4	0,7
RR	V104	14,0	7,3	8,9	2,4	0,6
R37	V39	11,9	5,9	7,0	1,7	n.a.
R37	V49	11,0	5,4	6,2	1,7	n.a.
R37	V79	14,0	7,3	8,1	2,4	n.a.
R37	V86	14,4	7,5	7,4	2,4	0,7
R37	V88	14,5	7,5	8,3	2,4	0,7
R37	V94	14,7	7,6	7,4	2,4	0,7
R37	V104	15,1	7,7	9,2	2,4	0,8
R42	V39	12,0	5,9	6,7	1,7	n.a.
R42	V49	11,0	5,4	6,4	1,7	n.a.
R42	V79	14,6	7,6	7,4	2,4	n.a.
R42	V99	14,9	7,7	9,2	2,4	0,6

C Använd terminologi

Cellulosa: En långkedjig (polysackarid) kolhydrat som går långsamt att bryta ner i en rötningsprocess. Bygger upp växttråd hos växter tillsammans med hemicellulosa och lignin [16].

CSTR: En förkortning från engelskans Continuously Stirred Tank Reactor. Detta är en rötningsteknik där alla nedbrytningssteg som sker vid anaerob nedbrytning pågår samtidigt i en tank försedd med ett omblandningssystem så att innehållet och temperatur är lika överallt i hela tankvolymen. Rötkammaren matas dagligen med nytt substrat och motsvarande mängd slam tas ut från rötkammaren.

Hemicellulosa: En långkedjig (polysackarid) kolhydrat som går långsamt att bryta ner i en rötningsprocess. Bygger upp växttråd hos växter tillsammans med cellulosa och lignin[16].

Hydrolys: Hydrolysen är det första nedbrytningssteget i biogasprocessen. Här omvandlas socker, fetter och proteiner till mindre organiska ämnen som till exempel aminosyror, enkla sockerarter, fettsyror och vissa alkoholer [16].

Kutin: En vattenavstötande polyesterpolymer som bildar en tunn film kring växternas cellmembran och skyddar dem.

LCFA: Förkortning för långkedjiga fettsyror (från engelskans Long Chain Fatty Acids). Kan t.ex utgöras av stearinsyra, palmitinsyra och oljesyra [16].

Lignin: Lignin, som är en aromatisk förening med mycket komplex struktur som inte bryts ner i en biogasprocessen. Bygger upp växttråd hos växter tillsammans med cellulosa och hemicellulosa [16].

NDF: En förkortning av engelskans Neutral Detergent Fiber. En analysmetod som ofta används inom foderbranschen för att bestämma summan av cellulosa, hemicellulosa, lignin och kutin.

Normaliserad gasproduktion (N): Normalisering innebär att uppmätt gasvolym relateras till ett valt standardtryck och temperatur. I denna rapport har det valts att normalisera uppmätt gasproduktion till 1,01325 bar och 0 °C.

Organisk belastning: Ett begrepp som anger hur mycket VS som tillförs en rötkammare per tidsenhet. Oftast anges belastningen i förhållande till en aktiv slamvolym i rötkammaren.

SAO: Förkortning för syntrof acetatoxidation. Alternativ metanbildningsväg från acetat, där acetat först bryts ner av en icke metanbildande bakterie till vätgas och koldioxid. Dessa produkter används sedan av en annan mikroorganism, en hydrogenotrof metanbildare, för bildning av biogas [16].

Satsvis utrötning: Allt material rötas på en gång, det vill säga utan att något material tillsätts eller tas ut [16].

Specifik metanproduktion: Ett mått på hur mycket metan som produceras per mängd tillförd VS till en rötkammare.

TS: Förkortning av torrsubstans. Torrsubstans erhålls genom att torka bort vattnet.

VFA: Förkortning för flyktiga fettsyror (från engelskans volatile fatty acids). VFA utgörs oftast av ättiksyra och propionsyra men ibland längre flyktiga fettsyror förekomma [16].

Upphållstid: Kvoten mellan rötkammarens aktiva röttningsvolym och daglig tillförd substratmängd. För en totalombandad röttningsprocess är detta ett mått på hur lång tid i medel som ett substrat är i rötkammaren. Ibland förekommer också att basera upphållstiden i en rötkammare på dess dagliga utflöde av rötrest.

VS: Förkortning av engelskans volatile solids. Är en benämning av halten organiskt material som finns i ett substrat. En annan benämning som ibland används istället för VS är glödförlust.



WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
wasterefinery@sp.se
www.wasterefinery.se