

Robusta mättekniker on-line för optimerad biogasproduktion

Åke Nordberg
Mikael Hansson
Mija Kanerot
Anatol Krozer
Björn Löfving
Eskil Sahlin

Robusta mättekniker on-line för optimerad biogasproduktion

Robust on-line monitoring of biogas processes

Åke Nordberg
Mikael Hansson
Mija Kanerot
Anatol Krozer
Björn Löfving
Eskil Sahlin

Projektnummer WR-11
År: 2010

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

Förord

Projektet ”Robusta mättekniker on-line för optimerad biogasproduktion” (WR11) har genomförts inom ramen för Waste Refinery under perioden 2008-03-01–2010-02-26. Projektorganisationen har bestått av en projektgrupp med huvudsakliga utförare samt en referensgrupp från industri och avnämare. Åke Nordberg, JTI, har varit projektledare.

Projektgruppens deltagare och huvudsakliga ansvarsområden har varit:

Borås Energi och Miljö AB (BEMAB) har ansvarat för produktionsanläggningens drift och modifiering för anpassning av on-linemätningar, införskaffande av mätutrustning till anläggningen samt övergripande uppföljning och rutinanalyser. Deltagare: Mija Kanerot, Ulf Martinsson (t.o.m. februari 2009) och Anna-Karin Schön (fr.o.m. mars 2009).

JTI – Institutet för jordbruks- och miljöteknik har ansvarat för NIR-mätningar av substratblandningar, drift och analys av laboratorieprocess samt utvärdering av FT-NIR vid produktionsanläggningen. Deltagare: Åke Nordberg och Mikael Hansson.

SP, Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, Kemi- och materialteknik har ansvarat för kompletterande analyser av substratblandningar och rötkammarinnehåll vid produktionsanläggningen. Deltagare: Eskil Sahlin.

Imego AB har ansvarat för identifiering av kommersiella on-line metoder, kontakter med teknikleverantörer, kravspecifikationer samt har deltagit vid implementering vid produktionsanläggningen. Deltagare: Anatol Krozer och Björn Löfving (t.o.m. oktober 2009).

Referensgruppen har deltagit i diskussioner, gett synpunkter och förmedlat kontakter samt bidragit till och granskat slutrapporten. Referensgruppen har bestått av:

Biogas Väst – Lars Gunnar Johansson. Biogas Väst är ett regionalt samverkansprojekt inom området biogas för fordon med deltagare från privatägda och offentligt ägda företag, organisationer, myndigheter och kommuner. Biogas Väst är medlem i Waste Refinery.

Läckeby Water/Purac – Sören Gotthardsson och Daniel Ling. Läckeby Water/Purac har utformat och byggt BEMABs biogasanläggning och är medlem i Waste Refinery.

ABB Corporate Research – Bertil Nygren. ABB har levererat styrsystemet vid BEMABs biogasanläggning och samverkar med företag som levererar mätteknik.

Informationskontakt med andra anläggningar har skett via den processingenjörsgrupp inom Avfall Sverige där Mija Kanerot deltar från BEMAB tillsammans med bl.a. Skövde, Kalmar (båda termofila processer) och Linköping. Vidare har kunskapsspridning skett via bl.a. press, externa och interna workshops/seminarier anordnade av Waste Refinery.

Projektmöten har hållits fysiskt vid anläggning och hos övriga projektgruppsmedlemmar samt via täta telefonmöten för att upprätthålla dialog och avstämning av aktiviteter.

Sammanfattning

De svenska samrötningsanläggningarna är inte belastade till sin fulla kapacitet. Samtidigt är efterfrågan på biometan större än tillgången. Stora ansträngningar bör därför göras att öka belastningen och säkerställa stabil drift samt hög tillgänglighet på anläggningarna. Kommersiell mätteknik för tillämpning on-line vid biogasanläggningar saknas i stor utsträckning, och ett generellt problem är att den aggressiva miljön (korrosion och slitage) och materialets karakteristik kräver robusta och tåliga applikationer. Syftet med projektet var att identifiera och undersöka olika mätmetoder med potential att tillämpas on-line, dels för substratet (bufferttanken) och dels för röt-kammaren. Utifrån förutsättningar och önskemål vid BEMABs biogasanläggning har problembild, mätvariabler och tänkbara angreppssätt identifierats och prioriterats.

Substratblandningarna är trögflytande och inhomogena med varierande sammansättning, vilket kräver ytterligare homogenisering, spädning och filtrering för noggrann analys med s.k. direkta metoder. Försök med mekanisk sönderdelning (mixrar och kvarnar) lyckades inte nå den finfördelning som krävdes (800 μm) för att tillämpa COD-mätning on-line. Med s.k. indirekta mättekniker kan homogeniseringsproblematiken undvikas och laboratorieförsök med NIR (near-infrared spectroscopy) visade att VS kan predikteras ($R^2=0,78$) i intervallet 2-9 % VS. Impedans kan ge mått på lösliga ämnen, men bedöms inte vara tillräckligt känslig för att ge mått på den totala TS-halten. Mikrovågsteknik installerades i produktionsskala vid BEMABs anläggning och reagerade snabbare på förändringar i TS-halt än den TS-sensor som fanns installerad sedan tidigare, men tekniska problem gjorde att tekniken endast kunde utvärderas under en begränsad tid av tio dygn. BEMAB bedömer tekniken intressant och avser att fortsätta uppföljning och utvärdering. Projektet har vidare visat att pH-justering med Na_3PO_4 kan vara en väg att kompensera för förluster av lättflyktiga ämnen (upp till 20 % av VS), som sker med standardiserade referensmetoder för TS- och VS-analys. Fortsatta insatser krävs för att lösa detta fundamentala problem.

I försök med NIR on-line i en laboratorierötkammare erhöles en god korrelation med halten propionat ($R^2=0,92$; RMSEP 0,39 g/L) i intervallet 0-5 g/L, vilket är relevant för instabilitet (gränsvärde ca 3 g/L). Försök utfördes därefter vid BEMABs produktionsanläggning med ett inhyrt kommersiellt instrument för FT-NIR. På grund av driftstörningar drogs belastningen ned under utvärderingstiden varvid dynamiken i processförändringar inte var i den omfattning som krävs för att kunna korrelera mätdata mot t.ex. propionat. Uppföljning och utvärdering avses fortsätta efter projektets slut. Utvärdering av en potentiometrisk sensor för ammonium, som kan appliceras on-line, visade att den inte var stabil och behövde kalibreras regelbundet med två-punktskalibrering. Därmed uppfyller den inte de krav på den prestanda som efterfrågades.

Trots en omfattande och komplex problembild, har vi kunnat visa på tekniker med förutsättning att fungera i produktionsskala för att ge bättre beslutsunderlag för drift. Kunskapen om implementering on-line har ökat, insikten om referensmetoders begränsning och substrategenskaper har ökat. Leverantörer av mätteknik har generellt en begränsad kännedom om förutsättningarna vid röttningsanläggningar och bedömer risken som alltför hög att själva bedriva utvecklingsinsatser, vilket visar på vikten av denna typ av WR-finansierade projekt för utveckling av on-line mätning i biogasprocessen.

Nyckelord: biogasprocess, on-line övervakning, substrat, röt-kammare

Summary

Although demand for biomethane in Sweden is higher than ever, many Swedish co-digestion plants are presently operated below their designed capacity. Efforts must be taken to increase the loading rate and guarantee stable operation and high availability of the plants. There are currently no commercial systems for on-line monitoring, and due to the characteristics of the material, including corrosion and tearing, robust applications have to be developed. The objective of this project was to identify and study different monitoring technologies with potential for on-line monitoring of both substrate mixtures and anaerobic digester content. Based on the prerequisites and demands at Borås Energi och Miljö AB's (BEMAB, the municipal energy and waste utility in the city of Borås, Sweden) biogas plant, the extent of the problems, measurement variables and possible ways of managing these issues have been identified and prioritized.

The substrate mixtures in question have a high viscosity and are inhomogeneous with variation in composition, which calls for further homogenization, dilution and filtration to achieve high precision in the necessary analyses. Studies of using different mixers and mills showed that the particle size (800 μm) needed for on-line COD measurement could not be achieved. The problem of homogenization can be avoided if indirect measurement methods are used. Laboratory tests with NIR (near-infra red spectroscopy) showed that VS can be predicted ($R^2=0,78$) in the interval of 2-9% VS. Furthermore, impedance can give a measurement of soluble components. However, impedance is not sensitive enough to give a good measurement of total TS. Microwave technology was installed at the production plant and showed a faster response to changes in TS than the existing TS-sensor. However, due to technical problems, the evaluation only could be done during a limited period of ten days. BEMAB will continue the measurements and evaluation of the instrument. The project showed that pH-adjustment with Na_3PO_4 can be a way of compensating for the losses of volatile compounds (up to 20% of VS), which occurs when standardized reference methods are used. This is a fundamental problem and requires further research.

Monitoring of a laboratory-scale anaerobic digester with NIR showed that a previously developed multivariate model could predict propionate concentrations ($R^2= 0,92$; RMSEP 0,39 g/L) in the interval 0-5 g/L, which is a relevant interval for inhibition (limit ca 3 g/L). A commercial FT-NIR instrument was subsequently installed at the production plant. However, the organic loading was decreased during the evaluation period due to process disturbances, at which the dynamic of the process was not in the range needed for prediction of e.g. propionate. Measurements and evaluation will continue during normal conditions after the completion of this project. Evaluation of a potentiometric sensor for ammonia with potential for on-line application showed low stability and a need for daily calibration, which therefore did not fulfill the requested demand.

The project has demonstrated technologies with significant potential for on-line monitoring at production scale facilities, thus improving the knowledge base for making important decisions. Knowledge about on-line implementation has increased, and important insights into the limitations of standardized reference methods and substrate characteristics have been achieved. Instrument suppliers have in general a limited insight in the conditions at a biogas plant, which suggests that this type of WR-financed project is important for development in the area.

Keywords: anaerobic digestion, on-line monitoring, substrate, digester content

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	PROBLEMDISKUSSION	1
1.2	PROBLEMFORMULERING OCH MÅL	2
1.3	AVGRÄNSNINGAR	2
2	BAKGRUND	3
3	GENOMFÖRANDE	5
3.1	SAMORDNING AV EXISTERANDE INFORMATION OCH PLANERING AV INGÅENDE AKTIVITETER	5
3.2	BUFFERTTANK – PROBLEMBILD, MÄTPARAMETRAR OCH ANGREPPSSÄTT	5
3.3	RÖTKAMMARE – PROBLEMBILD, MÄTPARAMETRAR OCH ANGREPPSSÄTT	8
4	METODIK OCH MÄTTEKNIKER	12
4.1	BUFFERTTANK	12
4.2	RÖTKAMMARE	15
5	RESULTATREDOVISNING	18
5.1	BUFFERTTANK	18
5.2	RÖTKAMMARE	25
6	RESULTATANALYS	28
6.1	BUFFERTTANK	28
6.2	RÖTKAMMARE	31
6.3	SAMMANFATTNING AV MÄTTEKNIKERNAS FÖR- OCH NACKDELAR	33
7	SLUTSATSER	34
8	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	36
9	LITTERATURREFERENSER	38

Bilagor

A	BIOGASANLÄGGNINGEN VID SOBACKEN	41
B	KONTAKTER MED FÖRETAG SOM LEVERERAR EFTERFRÅGAD MÄTTEKNIK	49
C	BESTÄMNING AV TORRSUBSTANSHALT (TS) OCH GLÖDFÖRLUST (VS) FÖR SUBSTRATBLANDNINGAR MED PH-JUSTERING	53
D	KARAKTERISERING AV SUBSTRATBLANDNING I BUFFERTTANKEN	66
E	HOMOGENISERING OCH COD ON-LINE	74
F	IMPEDANSMÄTNING PÅ SUBSTRAT FRÅN BUFFERTTANKEN	81
G	HF-SENSOR – MÄTNING OCH INSTALLATION	86
H	UTVÄRDERING AV EN POTENTIOMETRISK AMMONIUMSENSOR FÖR BESTÄMNING AV AMMONIUM I RÖTKAMMARE	97
I	PREDIKTION AV PROPIONAT OCH AMMONIUMKVÄVE MED NIR I LABORATORIEPROCESS	102
J	ÖVERVAKNING AV PROCESSTILLSTÅND MED FT-NIR I PRODUKTIONSSKALA	118

1 Inledning

1.1 Problemdiskussion

Biologisk avfallsbehandling i Sverige har under de senaste åren ökat och uppgick enligt Avfall Sverige [1] till närmare 600 000 ton under 2008, vilket utgör 12,6 % av hushållsavfallet. Separat insamling av matavfall för central behandling finns i 133 kommuner och ytterligare ca 90 kommuner har planer på att införa system för utökad källsortering av hushållsavfall och ett flertal kommuner planerar att införa insamling av utsorterat matavfall. Deponering av biologiskt nedbrytbart avfall är sedan 2005 förbjuden och ett nationellt miljömål inom ”God bebyggd miljö”, prop. 2002/03:117, är att 35 % av matavfallet ska behandlas biologiskt 2010. Enligt Avfall Sveriges beräkningar återvanns ca 20 % av matavfallet under 2008.

Behandling av organiskt avfall genom rötning erbjuder både ett miljövänligt och förnybart bränsle i form av biogas (biometan) och återföring av näringsämnen till åkermark i form av biogödsel. I Sverige fanns 18 samrötningsanläggningar år 2008 för produktion av biogas vilka behandlade ca 406 000 ton organiskt avfall, varav 68 000 ton utgjordes av hushållsavfall [1]. Samrötningsanläggningarna producerar biogas motsvarande drygt 280 GWh och av detta uppgraderas ca 162 GWh till fordonsgas. Under 2008 producerades närmare 390 000 ton biogödsel, av vilket 96 % återfördes till lantbruket. Utbyggnad av existerande anläggningar samt uppförande av nya anläggningar planeras i Sverige, vilket ligger i linje med EU:s biobränsledirektiv [2] att 5,75 % av bensin och diesel ska ersättas fram till 2010.

Av de idag drifttagna samrötningsanläggningarna är ingen belastad till sin fulla kapacitet. Samtidigt är efterfrågan på biometan större än tillgången. Betydande investeringar är nedlagda i anläggningarna, och stora ansträngningar bör därför göras för att öka intaget av substrat och att säkerställa stabil drift och hög tillgänglighet på anläggningarna. Den genomsnittliga volumetriska biogasproduktionen på de svenska biogasanläggningarna är endast ca 1,5 m³ biogas per m³ rötkammarvolym och dag (egna beräkningar baserat på uppgifter från [3]), och skulle i princip kunna fördubblas genom optimerad drift och ökad substratbelastning [4]. Biogasprocessen är dock på grund av sin biologiska natur känslig för störningar. Skumning är exempel på en typ av störning som utgör ett stort problem och som bl.a. belysts i en rapport (B2007:02) från Avfall Sverige [5]. Störningar leder till att behandlingskapaciteten minskar, och det kan dröja månader innan processen återhämtar sig till normal prestanda. Detta utgör ett stort problem eftersom det leder till avsevärda avbräck i ekonomin och i förtroendet för leverans av gas. Om en regional anläggning inte fungerar kan det innebära minskade intäkter och ökade kostnader omfattande upp mot 100 000 kr om dagen (Ulf Martinsson, personligt meddelande).

För att säkerställa drift och optimera produktionen med högre belastningar krävs bl.a. bättre övervaknings- och mätteknik. Insatserna av provtagning och uppföljning av rötkammarinnehållet skiljer sig mellan anläggningarna i Sverige, men har identifierats som en viktig faktor för framgång vid optimerad biogasproduktion. Den uppföljning som görs idag baseras huvudsakligen på manuella provtagningar och laboratorieanalyser som begränsas till dagtid under arbetsveckan. Vidare blir det dessutom fråga om stickprov i en snabbt föränderlig process. Kommersiell mätteknik för tillämpning on-line vid biogasanläggningar saknas till stor utsträckning i dagsläget. Olika angreppssätt har undersökts i forsknings-

projekt (t.ex. [6]; [7]; [8]), men ofta har de visat sig inte vara fullt tillförlitliga eller klara den långvarigt aggressiva miljön (korrosion och slitage) som biogasprocessen utgör.

1.2 Problemformulering och mål

Mot bakgrund av problemdiskussionen finns det ett behov att identifiera, utveckla och undersöka mättekniker som är robusta och tåliga samt har potential att appliceras on-line vid biogasanläggningar. De flesta forskningsansträngningarna avseende on-linemätning har varit fokuserade på det biologiska tillståndet i processen och flödet av producerad biogas. I dessa fall tar man inte hänsyn till variationen på sammansättningen i det inkommande substratet som också är en viktig variabel för att kunna optimera processen. Genom att on-line mäta dels substratblandningens sammansättning samt egenskaper, dels den biologiska processens tillstånd med avseende på bra indikatorer, skulle förutsättningarna för en väl-fungerande och effektiv drift öka. Projektet stämmer väl överens med WR: s verksamhetsplan och har identifierats som prioriterat inom WR 02 [9].

Vid Borås Energi och Miljös biogasanläggning rötas olika typer av organiskt avfall, vilket gör att sammansättning och mängd varierar över tiden. Målet är att i framtiden kunna tredubbla belastningen, dvs. kunna öka från ca 1,5 till 4,5 kg VS (glödförlust) per m³ och dag, och därmed behandla mer avfall och på så sätt effektivisera driften. För att nå dit behöver olika åtgärder vidtas, bl.a. måste TS- (torrsubstans) och VS-halten i substratbufferttanken ökas samtidigt som man har en bra kontroll på belastning och processens tillstånd.

Med utgångspunkt från BEMABs förutsättningar och önskemål samt tidigare erfarenheter i kombination med nya angreppssätt, var syftet med projektet att identifiera och undersöka olika potentiella robusta mätmetoder on-line. Detta omfattar dels det inkommande materialet från bufferttanken till rötkammaren och dels rötkammarens tillstånd. Målet var att ta fram och tillämpa mätmetoder on-line som kan ge kvantitativ och kvalitativ information om viktiga processvariabler, vilka kan användas som beslutsstöd vid drift av biogasanläggningar. Vidare var målet att samla processdataunderlag för att senare kunna utveckla lämpliga styrstrategier.

De förväntade resultaten utgörs av:

- a) Förbättring av existerande och nya on-line mätningar i produktionsskala
- b) Ökad kunskap om hur on-linemätningar implementeras i produktionsskala
- c) Bättre beslutsunderlag för driftspersonalen
- d) Förbättring av biogasprocessens driftsstabilitet, tillgänglighet och prestanda
- e) Ökad kunskap om biogasprocessens dynamik och respons av förändringar

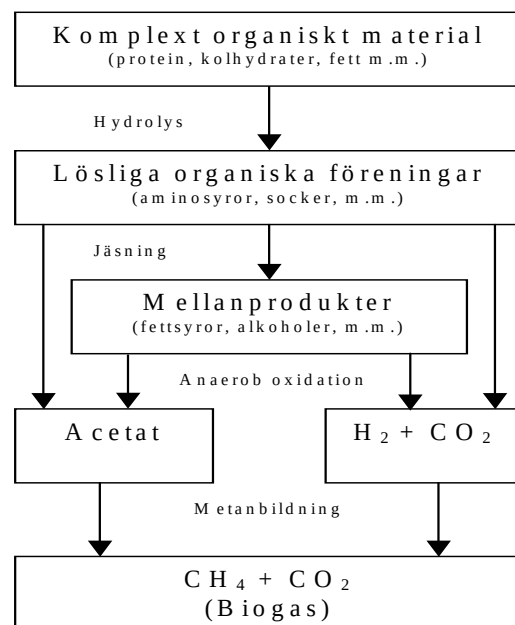
1.3 Avgränsningar

I projektet har fokus legat på att utveckla mättekniker on-line för samrötningsprocesser som behandlar olika typer av organiska avfall där anläggningen i Borås utgjort en fallstudie. Processer baserade på reningsverksslam, gödsel eller energigrödor är inte undersökta. Vidare har mätningar omfattande gasfasen inte inkluderats då den största utmaningen omfattar den fasta/flytande fasen i substratblandning och rötkammarinnehåll.

2 Bakgrund

Biogasproduktion sker genom mikrobiologisk nedbrytning av organiskt material under anaeroba förhållanden. Gasen består av främst metan och koldioxid, och beroende på materialet som rötas så kan metanhalten variera mellan 45 och 85 % samt koldioxidhalten mellan 15 och 45 %. Hur väl nedbrytning och gasproduktion fungerar beror bl.a. på substratsammansättning, temperatur samt mikroorganismfloran och dess tillväxthastighet. Förenklat kan processen beskrivas i olika steg där komplext organiskt material bryts ner med hjälp av mikroorganismer till mindre molekyler i flera steg (Figur 1).

Cellulosa, fett och protein m.m. hydrolyseras till mindre beståndsdelar med hjälp av enzymer som utsöndras av hydrolytiska bakterier. Samma slags bakterier och ytterligare andra fermenterar sedan hydrolysisprodukterna till flyktiga fettsyror (VFA; volatile fatty acids). De flyktiga fettsyrorna omvandlas i sin tur till ättiksyra samt väte och koldioxid av ättiksyrabildare. I det sista nedbrytningssteget, metanbildningen, omvandlas ättiksyra samt väte och koldioxid till slutprodukterna metan och koldioxid av metanbildande mikroorganismer. De hastighetsbegränsande stegen beror av sammansättning och driftsituation och kan antingen vara hydrolys- eller metanbildningssteget. De processtörningar som uppstår beror framförallt på obalans i metanbildningen och är därför det man fokuserar på vid övervakning och kontroll. En förändring av processmiljön kan innebära att processen störs och metanbildningen minskar. En långsam metanbildning innebär risk för ackumulering av flyktiga fettsyror. Om ackumuleringen av flyktiga fettsyror pågår tillräckligt länge sjunker pH, vilket i sin tur kan hämma de metanbildande mikroorganismerna ytterligare.



Figur 1. Schematisk bild över anaerob nedbrytning (efter [10]).

Figure 1. Schematic overview of the anaerobic food chain (after [10]).

Biogasens flöde och sammansättning (metan och koldioxid) har tillsammans med kemiska variabler (t.ex. pH, alkalinitet) traditionellt varit de indikatorer som använts vid studier förknippade med övervakning och kontroll av biogasprocessen [5]. En bra indikator ska vara korrelerad med den mikrobiologiska statusen i processen och kunna mätas med ett instrument som är tillförlitligt, robust och enkelt att använda och helst fungera on-line så att informationen kommer i realtid.

Korta lättflyktiga fettsyror (VFA), t.ex. propionat, har visat sig vara en bra indikator på obalans i biogasprocessen [11], men de mäts ofta off-line, vilket resulterar i långa väntetider innan informationen finns tillgänglig. On-line mätning med gaskromatografi ([12]; [8]) eller nya typer av BOD-sensorer [13] har studerats. TOC-instrument, titreringsensorer, UV och FT-IR spektroskopi har studerats av [14]. Bland de få kommersiella applikationer som marknadsförs för on-line mätning av VFA finns bl.a. produkten Anasense®, (www.applitek.com). Den bygger på on-line mätning av totalhalten korta fettsyror med titrerings och kräver en förfiltrering av provet [15]. Studier och tillämpning av dessa tekniker har huvudsakligen varit inriktade på processer med industriellt avloppsvatten som ofta är mindre komplexa än processer baserade på fasta avfall, t.ex. hushållsavfall. En intressant mätteknik för on-line applikation är NIR (near-infrared spectroscopy; 760-2500 nm). I tidigare studier har mätning med en NIR-probe (mätsond) kunnat korreleras med propionat vid rötning av källsorterat hushållsavfall ([16]; [17]; [18]). Vidare har NIR testats i danska och tyska försök med energigrödor ([19]; [20]) och i gödselbaserade processer med samrötning av glycerol [21].

Avseende on-linemätning av substratblandningar för att fastställa karakteristik och förbättra styrning av belastning är litteraturen begränsad. Vid BEMABs anläggning finns en slamhaltsmätare (SOLITAX sc®) som bygger på mätning av ljusets spridning, men vars tillförlitlighet visat sig vara begränsad. Andra mättekniker som tillämpats för mätning av torrsustanshalt är t.ex. mikrovågor [22]. NIR tillämpas för bestämning av TS, VS, protein, fibrer och fett ([23]; [24]), vilket indikerar att det finns en potential att anpassa denna mätmetodik även till mätning av substrat vid biogasanläggningar. En vidare möjlighet är att mäta COD (Chemical oxygen demand), vilket är ett motsvarande mått på innehåll av organiskt material som VS (volatile solids).

3 Genomförande

Genomförandet har i ansökan övergripande delats upp i följande fyra moment:

1. Samordning av existerande information och planering av ingående aktiviteter
2. Kemiska analyser av substrat och rötkammarinnehåll
3. Försök och utvärdering i laboratorieskala
4. Försök och utvärdering i produktionsskala

Dessa moment har under projektiden pågått parallellt varför dispositionen av rapporten kommer att vara uppdelad i delvis andra rubriker. Projektet har haft ett medvetet brett systematiskt angreppssätt och på grund av projektets omfattning har vi valt att redovisa utförda aktiviteter detaljerat i ett flertal bilagor.

3.1 Samordning av existerande information och planering av ingående aktiviteter

En viktig del i det initiala arbetet var att skapa en gemensam förståelse för förutsättningar och önskemål vid biogasanläggningen i Borås. Biogasanläggningens uppbyggnad och funktion samt analysprogram, driftdata och driftstrategi gick igenom och har sammanställts i Bilaga A.

Utifrån informationen har mätpunkter, problembild, mätvariabler och tänkbara angreppssätt identifierats och prioriterats. De frågeställningar som belysts och aktiviteter som genomförts kan huvudsakligen kopplas till de två mätpunkterna bufferttank för substratblandningen och rötkammare. Beroende på frågeställningarnas karaktär och mognadsgrad har i vissa fall behov av grundläggande undersökningar identifierats som vi genomfört i laboratorieskala. Vidare har kontakter tagits med företag som utgjort potentiella teknikleverantörer (se Bilaga B). Beroende på leverantörernas intresse och förmåga att tillhandahålla lämplig teknik har försök bedrivits i försöks- eller produktionsskala.

3.2 Bufferttank – problembild, mätparametrar och angreppssätt

Vid karakterisering av substratet inför inpumpning är det önskvärt att ha en god bestämning av halten organiskt material för att kunna beräkna och styra den organiska belastningen. Traditionellt uttrycks organiskt material i form av VS (volatile solids = glödförlust) och den organiska belastningen i kg VS/m³ reaktorvolym och dag. Halten av organiskt material förändras med vilken typ av avfall som blandas och kan dessutom snabbt förändras i inflödet till rötkammaren.

Vid BEMABs anläggning används sedan tidigare on-line mätning för TS (torrsubstans)-innehållet i bufferttanken innan inpumpning till rötkammaren. Det finns dock problem med TS-sensorn, bl.a. utsätts den för stort slitage och måste kalibreras så gott som dagligen med laboratorieanalyser. TS mätaren bygger på att ljusspridningen från partiklar mäts och ger ett mått på TS-halten (dvs. en indirekt metod). En förklaring till att sensorns resultat skiljer sig från manuell analys kan vara att lösta organiska substanser inte bidrar till signalen

och att stora partiklar inte går att skilja åt (partikelstorleken i flödet kan uppgå till flera centimeter).

TS definieras som VS + aska, och är därför inte en optimal styrparameter för beräkning och styrning av den organiska belastningen. I de fall som förhållandet mellan VS och TS inte varierar i någon större omfattning kan det dock vara en god vägledning.

Önskemål för kvantitativ och kvalitativ karakterisering av substratblandningen on-line i bufferttanken ledde till följande prioriteringsordning:

- 1) Organiskt material fördelat på fett, protein, kolhydrat samt lösligt organiskt material (t.ex. VFA)
- 2) Organiskt material som COD (Chemical oxygen demand)
- 3) Organiskt material som VS (glödförlust) eller TOC (Total organic carbon)
- 4) Torrsubstans (TS)

Det avfall som kommer in till anläggningen förbehandlas bl.a. med sönderdelning som kan ge upp till centimeterstora partiklar. Innehållet av organiskt material kan vara förhållandevis högt (dvs. över 10 % VS) och innehåller både partiklar och löst material. Om man ska försöka applicera mättekniker on-line kan vissa tekniker komma att kräva en ytterligare homogenisering samt även spädning och filtrering för att erhålla en tillräckligt hög noggrannhet vid mätning. Förfarandet ska dessutom kunna automatiseras.

När det gäller frekvensen på mätning "on-line" av substratblandningen i bufferttanken är det viktigare att korrekt kunna bedöma VS-halten inför varje inpumpning snarare att mäta VS-halten med sekunders upplösning. Detta innebär att tiden för att korrekt bestämma VS-halten kan tillåtas vara upp till ca 4-5 timmar innan inpumpning sker. I och med detta kan tid finnas för att införa provberedning genom t.ex. homogenisering, filtrering, sedimentering etc.

De korrosiva och nötande egenskaperna hos substratblandningen kan orsaka att sensorer som står i kontakt med materialet slits och åldras snabbt. I de fall man kan tillämpa en teknik som inte behöver vara i direkt kontakt med substratblandningen, t.ex. mätning byggd på mikrovågsteknik applicerad på rörledningar, skulle detta kunna undvikas.

3.2.1 Bufferttank – genomförda aktiviteter

Nedan beskrivs genomförda aktiviteter inom projektet kring bufferttankens substratblandning och de identifierade frågeställningar som kopplar till möjligheten att tillämpa on-linemätning. De fyra första aktiviteterna är av grundläggande och laborativ karaktär, medan den sista omfattar applikation av kommersiell teknik i produktionsskala.

3.2.1.1 Korrekt bestämning av TS (torrsubstans) och VS (glödförlust)

TS bestäms standardmässigt genom vägning före och efter torkning vid 105°C, medan VS bestäms i ett efterföljande steg genom vägning före och efter inaskning vid 550°C. Substratblandningen innehåller dock relativt höga halter av flyktiga karboxylsyror (VFA) (som här innefattar ättiksyra (etansyra), propansyra, butansyra och pentansyra). Dessa förångas delvis under torksteget (vid 105°C). VFA som förångats kommer därmed inte att ingå i TS eller i en efterföljande bestämning av VS.

Typiskt för substratblandning vid avfallsanläggningen Sobacken (Borås Energi och Miljö) är att TS-halter är ca 5-10 %, VFA-halter ca 0,5-1,5 % och att VFA utgör ca 15-20 % av TS.

För att bättre kunna kontrollera belastningen är det önskvärt att VFA ingår i både TS- och VS-värdet. En undersökning har därför genomförts med syfte att

- ta reda på hur mycket av VFA som försvinner under torksteget i en traditionell TS- och VS-bestämning
- beskriva kemiskt vad som händer under torksteget och inaskningssteget
- undersöka om man kan få VFA att ingå i TS och VS genom att tillsätta ett överskott av natriumhydroxid (NaOH) eller icke-hydroxidbaserade basiska salter (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 och K_3PO_4)

3.2.1.2 Uppföljning av karakteristik på bufferttankens innehåll

Sammansättningen och karakteristik på substratblandningen i bufferttanken avseende halter samt variation av materialets sammansättning (t.ex. fett, protein och kolhydrat) är viktig information för att kunna styra inpumpning till rötkammare och därmed den organiska belastningen.

I syfte att erhålla en bättre uppfattning om den variation som kan tänkas finnas beroende på att substratblandningen varierar med mängd och sammansättning på inkommande avfall utfördes provtagning med ett utökat analysprogram (fett, protein och kolhydrat) jämfört med det som sker rutinmässigt (TS, VS, ammoniumkväve och VFA) under ca ett driftsår. Vidare mättes motsvarande prover med NIR (near-infrared spectroscopy) i syfte att finna korrelationer med uppmätta parametrar och därmed ge underlag kring huruvida NIR kan användas on-line för substratblandningen.

3.2.1.3 TOC- och COD- bestämningar samt homogenisering av substratblandning

Traditionellt mäts det organiska materialet som VS, men det finns även andra jämförbara mått för detta. TOC (total organic carbon) omfattar det totala organiska kolet och mäts genom antingen katalytisk förbränning eller våtkemisk oxidation till CO_2 . Koldioxiden mäts sedan direkt med infraröd teknik eller genom konvertering till metan som mäts med en flamjonisationsdetektor. Mängden CO_2 eller CH_4 är direkt proportionellt till mängden organiskt material. TOC tillämpas t.ex. vid reningsverk, men är ej beprövat inom avfallssektorn.

COD (chemical oxygen demand; kemisk syreförbrukning) är ett annat mått som ger mängden O_2 som behövs för att fullständigt oxidera det organiska materialet. Analys sker genom våtkemisk oxidering och spektroskopisk detektion eller katalytisk förbränning. COD har fördelen att kunna direkt korreleras till möjlig mängd metan som kan produceras i och med att man kan erhålla 0,35 m^3 metan per kg COD.

Vid analys av TOC eller COD krävs homogena material varför homogenisering blir en mycket viktig faktor vid en on-line applikation tillsammans med provuttag och utspädning av materialet för att nå en tillfredsställande analys.

I syfte att få ett underlag kring halter och korrelationer avseende VS, COD och TOC har en mätserie från BEMABs bufferttank analyserats och bearbetats. Vidare identifierades två företag som bedömdes ha möjlighet att bidra med tekniska lösningar för att möjliggöra on-linemätning.

S::CAN (<http://www.s-can.at/>) är ett österrikiskt företag, som har en metod baserad på UV-NIR spektroskopi parat med en unik databehandling för att bestämma halter av TOC. Prover skickades till företaget för en orienterande analys.

Homogenisering av substratblandningen är direkt nödvändig för flera analyser. Eftersom substratblandningen i bufferttanken är svår att homogenisera och det finns flera olika homogeniseringstekniker att tillgå har företaget WeeDo AB anlåtits för att utvärdera möjligheterna att homogenisera substratblandningen samt att mäta COD med ett instrument från LAR Process Analysers AG som kan appliceras on-line.

3.2.1.4 Impedans

En hittills oprövad möjlighet för on-linemätning är mätning av impedans i substratblandningen som skulle kunna ge ett mått på materialet i substratblandningen och korreleras med TS-halten. Tekniken bygger på mätning av AC ström och AC spänning samt vinkel emellan dessa och kan betraktas som enkel, robust och kräver endast en enkel, billig utrustning. Vidare har den förutsättningar att klara den aggressiva miljö som substratblandningen utgör. IMEGO har erfarenhet från denna mätteknik i andra applikationer.

I syfte att undersöka om denna teknik kan utgöra ett intressant komplement för vidareutveckling har en orienterande studie genomförts inom projektet.

3.2.1.5 TS-mätning med mikrovågor on-line i produktionsskala

Mikrovågor klarar av att mäta små ändringar av en vätskas innehåll beröringsfritt, utan att mät huvudet kommer i kontakt med vätskan. Det är en mycket stor fördel att mät huvudet inte kommer i kontakt med substratet då all åldring p.g.a. av den aggressiva miljön minimeras.

Det tyska företaget *hf sensor GmbH* levererar sådan utrustning för mätning av TS, vilken har tillämpats vid tyska biogasanläggningar. Diskussioner har förts med företaget kring kravspecifikationerna utifrån materialets egenskaper, mätmiljö och affärsmässiga villkor, vilket lett till att ett instrument införskaffats i syfte att undersöka om mätning m.h.a. mikrovågor skulle kunna användas för att följa TS-halter i bufferttanken on-line.

Upplägget med hf-sensor innebar att företaget installerade och grundkalibrerade mätutrustning samt utbildade personal med drifts- och kalibreringsinstruktioner. Under drift har sedan mätarens signal fortgående jämförts och kalibrerats med TS-analyser gjorda enligt referensmetod för att fånga upp variation i sammansättning.

3.3 Rötkammare – problembild, mätparametrar och angreppssätt

I rötkammaren sker den mikrobiologiska omsättningen av organiskt material under anaeroba förhållanden, dvs. i ett slutet utrymme som inte står i kontakt med omgivande

atmosfär. Med en uppehållstid över 20 dagar kan systemet betraktas som relativt trögt avseende förändringar, men om det biologiska systemet är nära instabilitet kan förändringar ske snabbt. Vid BEMABs anläggning finns ett analysprogram (Bilaga A) för rötkammarinnehållet där pH och total VFA (som acetatekvivalenter) mäts 5 gånger per vecka; ammoniumkväve 2 gånger per vecka; TS, VS och alkalinitet (dels som bikarbonat alkalinitet (BA) med syratitrering till 5,4 och dels total alkalinitet (TA) med syratitrering till pH 4,0) 1 gång per vecka samt totalkvävet 1 gång per månad. Samtliga mätningar utförs som manuella analyser och huvuddelen utförs på plats av personal. Någon on-linemätning av processvariabler i rötkammarinnehållet sker alltså inte.

Det är som tidigare nämnt känt att VFA, men kanske framför allt specifika VFA som propionat, är en god indikator på driftstörningar. Börvärdet bör vara under 3000 mg total VFA/l. Alkalinitet uttrycker processens buffertkapacitet och kvoten VFA/TA utgör ett uttryck för ”surningsrisken” där börvärdet bör ligga under 0,3. pH är en generell parameter som anses viktig för biologiska system. I processer med en hög alkalinitet (som fallet är i Borås) är dock pH en trubbig variabel eftersom fluktuationer i VFA kan vara mer omfattande än förändringar i pH-värdet. Ammoniumkväve är en viktig indikator speciellt i termofila processer med kväverika substrat (som fallet är i Borås), eftersom ammoniak kan orsaka hämning vid värden över 2500 – 3000 mg/l (värde som inte bör överskridas). Bedömningen är dock att värdena inte fluktuerar i samma omfattning som VFA, vilket gör att frekvensen på analysen inte behöver vara lika hög.

Önskemål för kvantitativ och kvalitativ karakterisering av rötkammarinnehållet on-line gavs därför följande prioriteringsordning:

- 1) Specifika VFA (framför allt propionat)
- 2) Total VFA
- 3) Alkalinitet (vilket kräver pH och automatisk titrering)
- 4) Ammoniumkväve

Utöver dessa kan mätningar av direkt mikrobiologisk aktivitet, t.ex. NADH/NAD-förhållandet [25] vara intressanta mått på processens tillstånd, men dessa metoder kräver en omfattande utveckling och har därför nedprioriterats i detta projekt.

Rötkammarinnehållet har en lägre TS-halt än den substratblandning som pumpas in i rötkammaren eftersom organiskt material omsätts till biogas. Vidare karakteriseras det av en homogenare struktur än substratblandningen. On-line mätning kan utformas på olika sätt beroende på mätteknikens förutsättningar och avkänningsprinciper. I de fall man mäter med integrerande metoder som ger ett direkt svar på koncentrationen av ett specifikt ämne krävs ofta en avancerad provbehandling i form av filtrering och spädning samt automatisering av eventuella tillsatser, t.ex. kemikalier, för att erhålla ett analysvärde. När indirekta metoder används, t.ex. spektroskopiska mätningar, kan man oftast mäta på rötkammarinnehållet utan omfattande provbehandling. Detta kan ske antingen direkt i rötkammaren eller på en slinga (by-pass). Detta innebär dock att mätdata måste korreleras mot en känd referensmetod för att erhålla en god prediktion.

När det gäller frekvensen på mätning “on-line” av rötkammarinnehållet är önskemålet att för parametrar som VFA, pH och alkalinitet erhålla minst 2-3 mätningar per dag medan för ammoniumkväve åtminstone 1 gång per dag. Detta innebär i princip att det finns tid för provberedning genom t.ex. filtrering och spädning.

Med utgångspunkt från behovet av tåliga och robusta tekniker har vi prioriterat metoder som möjliggör on-linemätning utan omfattande provberedning. Vidare har responsen från teknikleverantörer som tillhandahåller sådan teknik varit mest positiv.

3.3.1 Rötkammare – genomförda aktiviteter

Nedan beskrivs genomförda aktiviteter inom projektet kring rötkammaren och de identifierade frågeställningar som kopplar till möjligheten att tillämpa on-linemätning. De två första aktiviteterna är av grundläggande och laborativ karaktär, medan den sista omfattar applikation av kommersiell teknik i produktionsskala.

3.3.1.1 Ammoniumsensor

Jonselektiva elektroder har de senaste åren genomgått en positiv utveckling och finns numera som kommersiella instrument för flertalet joner, t.ex. ammonium. Instrumenteringen och mätprincipen är i huvudsak densamma som för en pH-bestämning med en glaselektrod. För ammoniumbestämningar är de enda egentliga skillnaderna att man använder ett (glas)membran som är känsligt för ammoniumjoner istället för vätejoner (H_3O^+), samt har en innerlösning som innehåller ammoniumjoner.

Jonselektiv elektrod för ammoniumbestämning är en tänkbar applikation för on-linemätning i rötkammare. Problem kan dock finnas vid höga kloridhalter, p.g.a. korrosion och vidare kan interferens ske med kalium. Mätområdet ligger ofta på 1 g/l, vilket innebär att spädning av prov måste ske.

I syfte att utvärdera robustheten hos en kommersiell ammoniumelektrod har tester utförts i laboratoriemiljö med prov från BEMABs rötkammare.

3.3.1.2 Prediktion av propionat och ammoniumkväve med NIR i laboratorieprocess

NIR (near-infrared spectroscopy) är en mätteknik med förutsättningar att appliceras on-line utan behov av speciell provberedning. Bland fördelarna med NIR kan nämnas möjligheten att analysera prover med hög ljusspridning och/eller absorption, t.ex. ogenomskinliga lösningar och blandningar av partiklar och lösta ämnen. Mätsonder för mätning av reflektans är tillverkade av rostfritt stål och safirglas och klarar därför av den korrosiva miljön. Insamlat spektra kan korreleras med flera olika ämnen samtidigt och analysvar erhålls inom loppet av en minut. Eftersom NIR är en indirekt mätmetod, dvs. NIR-spektrat som erhålls ger inte direkt information om halter av de ämnen man önskar bestämma måste en kalibrering ske med prover analyserade med referensmetoder. Referensanalysunderlaget måste vara omfattande för en god prediktion, vilket kan vara tidsödande.

Syftet med studien var att i en laboratorieprocess med ymp och substrat från BEMABs anläggning undersöka möjligheten att korrelera enskilda VFA (t.ex. acetat och propionat) samt ammonium med NIR-spektra samt att därigenom erhålla ett underlag för de mätningar som planerats med FT-NIR i produktionsskala (se 3.3.1.3). Vidare var syftet att undersöka hur dynamik i belastning ger respons i VFA och om driften i laboratoriet kan jämföras med driften vid produktionsanläggningen.

3.3.1.3 Övervakning av processtillstånd med FT-NIR i produktionsskala

Fourier transform spektroskopi (FT) arbetar på ett liknande sätt som NIR, men istället för att använda sig av monokromt ljus så sänder man ljus av ett flertal våglängder genom provet och mäter hur mycket av det ljuset som har absorberats. Därefter modifieras ljusstrålen och ljus med en annan uppsättning våglängder som sänds genom provet och dokumenteras. Detta upprepas ett antal gånger för olika våglängdskombinationer. De olika våglängdssammansättningarna uppnås genom att bredspektrumljus sänds mellan speglar vars avstånd varieras, varvid vissa våglängdsområden släcks ut genom interferens. Avslutningsvis så bearbetas resultaten med hjälp av matematisk Fourier Transform teori.

Fördelen med FT spektroskopi över den klassiska gitterbaserade spektroskopin är att upplösningen blir mycket större då den matematiska behandlingen utesluter en rad med tekniska och fysikaliska felkällor.

Det danska företaget Q-interline (www.q-interline.com) levererar olika industriella applikationer för spektroskopiska mätningar och har viss erfarenhet från biogasprocesser. Diskussioner har förts med företaget vilket lett till att ett instrument hyrts in för mätning i produktionsskala.

Syftet med studien var att undersöka hur processen i produktionsskala kan övervakas med FT-NIR för att beskriva processtillståndet och om det går att finna korrelation mellan spektra och propionat i enlighet med de resultat som erhöles från laboratorieförsöken med NIR.

4 Metodik och mättekniker

4.1 Bufferttank

4.1.1 Korrekt bestämning av TS (torrsubstans) och VS (glödförlust)

TS bestämdes genom att manuellt väga provet före och efter torkning vid 105 °C. VS bestämdes sedan i ett efterföljande steg genom att manuellt väga provet efter att det inaskats vid 550 °C. I syfte att försöka automatisera TS- och VS-bestämningar har TS och VS även bestämts med TGA (termogravimetrisk analys), vilket innebär att provet vägs automatiskt upprepade gånger inne i en ugn under tork- och inaskningssteget.

För att hålla kvar VFA under torksteget har olika försöks gjorts där man har justerat pH till basiska pH genom att sätta till olika baser (natriumhydroxid, natriumkarbonat, natriumfosfat och kaliumfosfat). Se Bilaga C för detaljerad redovisning.

4.1.2 Uppföljning av karakteristik på bufferttankens innehåll

Totalt har 95 representativa prover tagits huvudsakligen tisdagar och fredagar under ungefär ett driftår (vecka 18, 2008 till vecka 13, 2009) och frysts in i väntan på analys. 60 prover har sedan analyserats med avseende på analyser i tabell 1.

Tabell 1. Summering av analyser för att karaktärisera bufferttankens innehåll

Table 1. Summary of analyses performed to characterise the content in the buffer reservoir

Analys	Metod ¹	Kortfattad metodbeskrivning	Analys-laboratorium
Halt av flyktiga fettsyror (VFA)	Hach Lange	Spektrofotometriskt efter esterifiering	BEMAB
Halt av ammoniumkväve (NH ₄ -N)	Hach Lange	Spektrofotometriskt med färgreagens	BEMAB
Vattenhalt	NMKL 23-3	Gravimetrisk bestämning efter torkning vid 102-105 °C i 16-18 h	AK-lab (Borås)
Torrsubstanshalt (TS)	-	Beräkning från vattenhalt	-
Askhalt	NMKL 23-3	Gravimetrisk bestämning efter inaskning vid 550 °C.	AK-lab (Borås)
Glödförlust (VS)	-	Beräkning från askhalt och torrsubstanshalt	-
Fetthalt	NMKL 131	Surgörning med saltsyra, tillsats av etanol, extraktion med dietyleter och petroleumeter, indunstning och sedan gravimetrisk bestämning	AK-lab (Borås)
Kvävehalt	SS-EN 25663/NMKL 6-3	Kjeldahlanalys	AK-lab (Borås)
Proteinhalt	Beräknas från halt kväve	(Halt av kväve – halt av ammoniumkväve) × 6,25	-
Kolhydrathalt	Beräknas	TS – askhalt – fetthalt – proteinhalt	-

1) NMKL-metoder är metoder från Nordisk Metodikkomité for Næringsmidler (NMKL)

Vidare har proverna analyserats med ett NIR-instrument från Foss Tecator (NIRsystem 6500®, Silver Spring, MD) med en skannande monokromator i våglängdsintervallet 400 - 2500 nm utrustad med en reflektansprobe.

Mätningen har skett i tempererat rum (37°C), vilket motsvarar ungefärlig temperatur i bufferttank 1. Vidare har mätningarna skett utan ljusinsläpp för att förhindra interferens.

Multivariat dataanalys användes för behandling av erhållna spektra. Datasetet med NIR-spektra och kemiska variabler korrelerades med PLSR (partial least square regression) av NIR och de kemiska variablerna. En detaljerad beskrivning av material och mättekniker redovisas i Bilaga D.

4.1.3 TOC- och COD- bestämningar samt homogenisering av substratblandning

4.1.3.1 TOC- och COD-bestämning

Tjugo prover av substratblandningar (insamlade under perioden juni 2008-februari 2009 vid Sobacken) skickades till ett kommersiellt laboratorium (AL-control) för bestämning av TOC enligt SS-EN 1484 och COD (Cr) enligt Hach Langes ampullmetod samt glödförlust (VS) enligt SS 028113-1.

4.1.3.2 S::CAN

S::CANs instrument för UV-VIS/NIR-spektroskopi använder NIR-delen för turbiditetsmätningar och UV-området för lösta ämnen. Liksom andra liknande instrument baserade på spektroskopi kräver även S::CANs instrument ett omfattande kalibreringsunderlag för att uppnå tillförlitliga resultat. Som ett led av teknikens utprovning har 2st substratprov från bufferttanken och ett från röt-kammaren skickats till företaget för TOC-analys. Den mätsond som användes hade en ljusgång på 5 cm och provet späddes 50 gånger. Mjukvaran som användes för prediktion bl.a. av TOC har sitt ursprung från mätningar i avloppsvatten.

4.1.3.3 Homogenisering och COD on-line

Tre prover från BEMABs bufferttank användes för homogeniseringsförsök hos WeeDo. Proven späddes med vatten (1, 4 respektive 20 delar). För att efterlikna en tänkt utformning med sedimentationssteg av tunga partiklar (hög andel sand och andra inerta material) skedde de en sedimentation i imhofftratt. Därefter homogeniserades respektive prov med hjälp av mixrar och kvarn, enskilt eller i kombination. Som ett slutsteg utfördes filtrering av slammet genom ett 800 μ m filter. Vidare utfördes filtrering av ett prov utspätt med två delar vatten i tre steg (2000 μ m, 1000 μ m och 800 μ m). En spädningsserie omfattande 5 spädningar skickades sedan till LAR GmbH i Berlin där COD analyser (i trippletter) utfördes med COD-analysator (Elox 100) som bygger på katalytisk förbränning. Detaljerad beskrivning återfinns i Bilaga E.

4.1.4 Impedans

Principen för impedansmätning är att följa ändringar av dielektricitetskonstanten, ϵ , och av resistiviteten, ρ , som funktion av substratförändringar vid låga frekvenser, vanligtvis < 1 MHz. I dess allra enklaste form bestäms dessa parametrar genom att mäta resistansen, R , och kapacitansen, C , hos provvätskan mellan 2 st plana elektroder som sänks i substratet (se Bilaga F, Figur 1). Två elektroder på 4x4 cm med avstånd 9 mm har använts vid frekvensskanning från 0,1 Hz till 1 MHz, vilket tar ca 3 minuter.

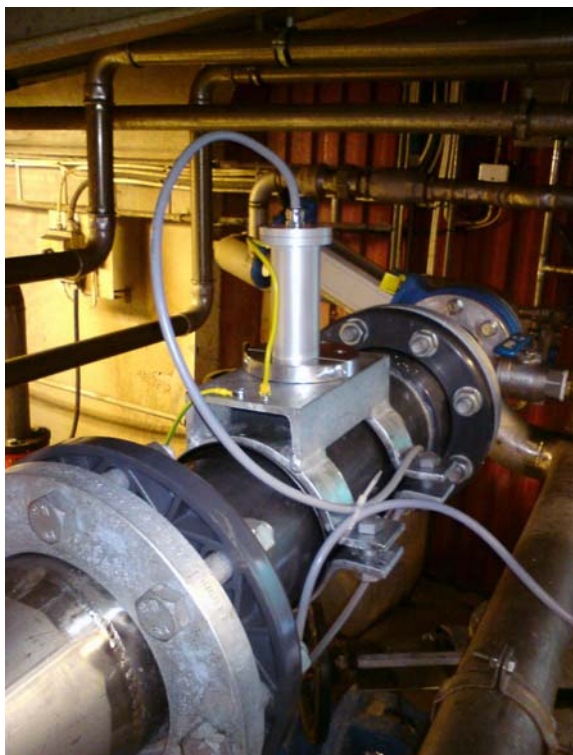
Två mätserier har genomförts för prover från substratbufferttanken med 8,2 respektive 8,4 % TS där R och C uppmätts. Eftersom TS-halten hos de två prover som vi fick från BEMAB låg väldigt nära varandra och kunde inte upplösas m.h.a. impedansmätning har vi

också undersökt ändringar av R och C då provet med 8,4 % TS späddes ut med vatten (0, 2, 4 och 8 gångers spädning). Vidare har mätningar utförts på motsvarande prover som fått sedimentera i 30 minuter för att undersöka partiklars respektive lösta substansers inverkan på impedansen.

4.1.5 TS-mätning med mikrovågor on-line i produktionsskala

Instrument baserade på mikrovågor mäter egentligen inte TS-halten i sig, utan en effektiv permittivitet, ϵ_{eff} , vilket ofta sker vid en enda frekvens. Instrumentet som *hf sensor GmbH* levererar mäter t.ex. vid en frekvens kring 3GHz. Då vattnets ϵ är $\gg$ än ϵ för partikulära och lösta ämnen så kan man hävda att vi egentligen mäter halten av vatten i substratet, dvs. ”inversen” av TS. Principen för mikrovågsmätning samt dess implementering för att on-line följa ändringar av TS-halten i bufferttanken framgår ur Bilaga G.

Måthuvudet från hf-sensor applicerades på en by-passledning som konstruerats speciellt för ändamålet (Figur 2). I anslutning till slingan var även den befintliga TS-mätaren (SOLITAX) installerad.



Figur 2. Måthuvud för mikrovågsmätning applicerad på by-passledningen från bufferttanken.

Figure 2. The microwave transducer mounted on the by-pass line and ready for on-line measurements.

Instrument kalibrerades med prover med känd TS-halt (analyserad enligt referensmetod). Kalibreringen sker genom att välja en optimal frekvens inom ett relativt snävt frekvensintervall. Grundkalibreringen gjordes i ett separat rör (motsvarande det på slingan)

där 15 prover med varierande TS-halt och sammansättning cirkulerades samtidigt som mätning skedde. Efter att grundkalibreringen skett installerades mät huvudet på bypassningen från bufferttanken. Under drift har sedan mätarens signal fortgående jämförts och kalibrerats med TS-analyser gjorda enligt referensmetod för att fånga upp variation i sammansättning.

4.2 Rötkammare

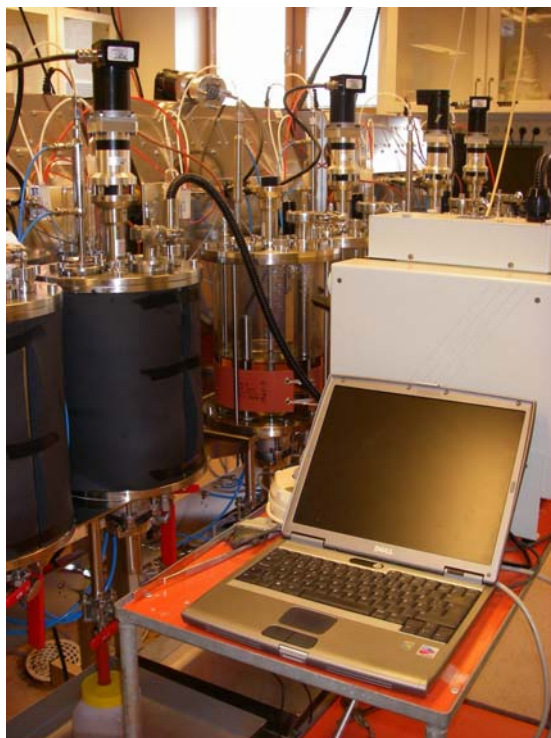
4.2.1 Ammoniumsensor

Ammoniumsensor som har utvärderats är AmmoLyt 700 IQ från Christian Berner AB, Mölndal. Sensorn är en potentiometrisk sensor och det finns möjlighet att kompensera för interferens från kaliumjoner. Ammoniumhalter har också bestämts med Hach Lange-testkit på Sobacken. Experimentella betingelser och metodik beskrivs vidare i Bilaga H.

4.2.2 Prediktion av propionat och ammoniumkväve med NIR i laboratorieprocess

En 5-L (aktiv volym) totalomblandad laboratorierötkammare ympades med rötkammarinnehåll från BEMABs anläggning och beskickades därefter med substrat från BEMABs anläggning vid en drifttemperatur på 55 °C. Processen övervakades med traditionella variabler för gas- och slurryfas med manuell provtagning. Prov för analys av VFA togs enligt två regimer; en lågfrekvent för att insamla information för korrelation med NIR spektrum och en intensiv provtagning där ett flertal prov togs under en dag för att undersöka dynamiken vid matning.

NIR-spektra erhöles med samma instrument och mätsond som beskrivs i 4.1.2. Sonden var nedsänkt i rötkammaren (Figur 3). Datainsamling skedde via mjukvaran Vision, som tillhandahölls med instrumentet och multivariat dataanalys (bl.a. partial least square regression, PLSR) genomfördes för behandling av erhållna spektra (Unscrambler software package, CAMO A/S, Trondheim, Norge) och skapa regressioner för korrelation med propionat och ammoniumkväve.



Figur 3. NIR mättes med reflektanssond som var nedsänkt i laboratorierötkammaren.

Figure 3. NIR was measured with a reflectance probe immersed in the laboratory digester.

Detaljerad beskrivning redovisas i Bilaga I.

4.2.3 Övervakning av processtillstånd med FT-NIR i produktionsskala

FT-NIR instrumentet (FTPA2000-263) som hyrts in och installerats är en demonstrationsutrustning som detekterar spektra i våglängdsintervallet 710 – 2600 nm. Den är utrustad med en enhet med bl.a. detektor och dator med mjukvara. En reflektanssond är kopplad till instrumentet via en fiberoptisk kabel på 10 m och är placerad i ett vertikalt rör med uppflöde på cirkulationsslingan för rötkammaren (Figur 4).

Reflektanssonden (QIA 2050) är konstruerad i rostfritt stål med ett safirglas och har sitt mätområde inom 830 – 2500 nm. Processen har analyserats med avseende på det analysprogram som tillämpas på BEMAB.

Datainsamling skedde via mjukvaran FTSW 100, som tillhandahölls med instrumentet och multivariat dataanalys (bl.a. principal komponentanalys, PCR och partial least square regression, PLSR) genomfördes för behandling av erhållna spektra (Unscrambler software package, CAMO A/S, Trondheim, Norge) och skapa regressioner för korrelation med propionat.

Detaljerad beskrivning redovisas i Bilaga J.



Figur 4. Reflektanssondens placering i det vertikala röret på rötkammarens cirkulationsslinga.

Figure 4. The reflectance probe placed in the vertical pipe for the circulation of digester content.

5 Resultatredovisning

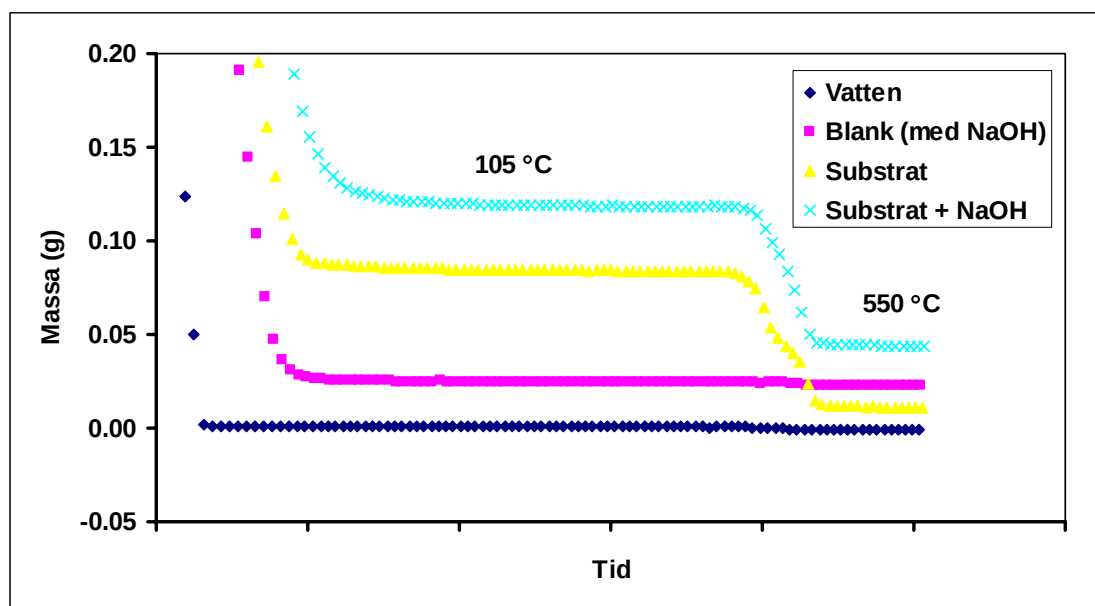
5.1 Bufferttank

5.1.1 Korrekt bestämning av TS (torrsubstans) och VS (glödförlust)

Några huvudsakliga resultat som kan redovisas från denna undersökning är att:

- Vid det pH som en substratblandning har, försvinner en relativt stor andel VFA från artificiella prover under torkning vid 105 °C
- Genom att tillsätta NaOH eller icke-hydroxidbaserade basiska salter till provet (i överskott så att VFA deprotoneras helt) innan torksteget kan man minska förångningen av VFA. Man kan dock inte få ett TS-värde som helt inkluderar VFA. Detta diskuteras mer i bilaga C.
- Bestämning av TS- och VS-värden i prover med flyktiga komponenter där deras flyktighet är pH-beroende ger delvis svårtolkade resultat där det är svårt att veta vad som egentligen ingår i TS- och VS-värdena. Detta diskuteras mer i bilaga C.
- All ammoniak (närvarande som NH_3 och NH_4^+) avgår från substratblandningen under torkning vid 105 °C.

Några utvalda TGA-kurvor redovisas i Figur 5 nedan för att illustrera hur man kan följa viktsförändringen under tork- och inaskningssteget med TGA.



Figur 5. Viktsförändring av prov under termogravimetrisk analys (TGA).

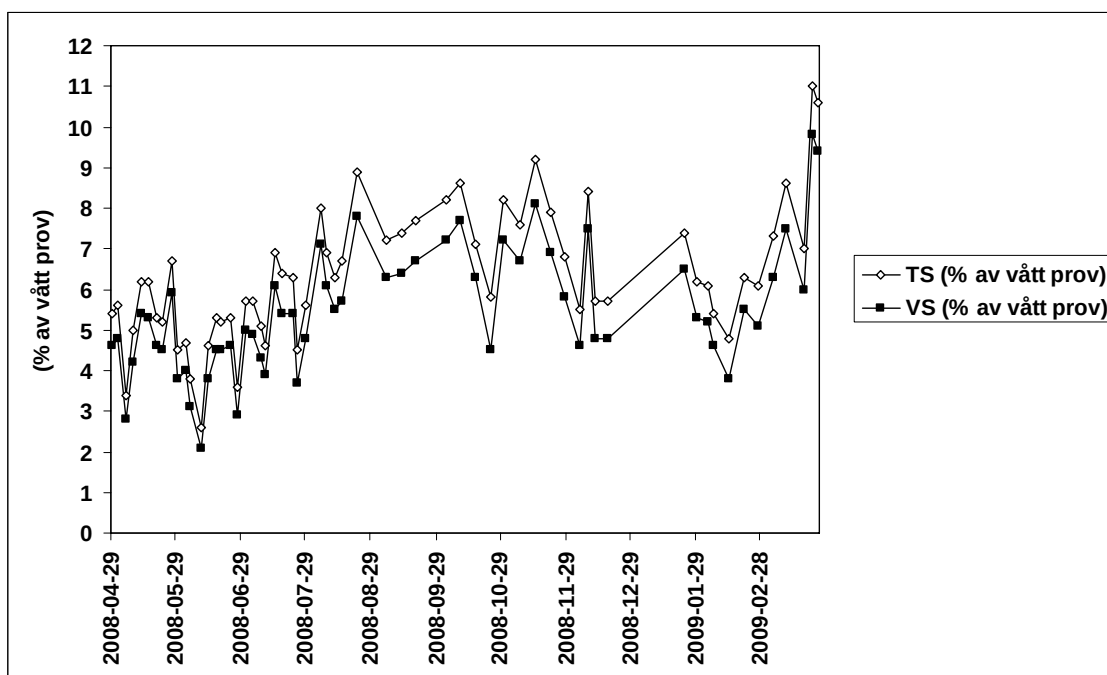
Figure 5. Mass change of sample during thermogravimetric analysis (TGA).

Under torksteget vid 105 °C minskar vikten på provet till en början relativt snabbt då vatten och andra relativt flyktiga ämnen avgår från provet. När dessa ämnen har lämnat

provet blir vikten relativt konstant. När det efterföljande inaskningssteget påbörjas och temperaturen höjs till 550 °C kommer vikten åter att minska relativt snabbt till en början eftersom organiska föreningar förbränns och olika ämnen förångas. När detta har skett kommer vikten återigen att bli relativt konstant. Resultaten redovisas i detalj i Bilaga C.

5.1.2 Uppföljning av karakteristik på bufferttankens innehåll

TS har varierat mellan 2,6 och 11,0 % (av vått prov). Medelvärdet för TS under perioden blev 6,3 %. VS har varierat mellan 2,1 och 9,8 % (av vått prov) med ett medelvärde lika med 5,5 %. Andelen VS av TS har i medeltal varit 86 % och har varierat mellan 78 och 90 %. Figur 6 nedan visar hur TS och VS har varierat under tidsperioden.



Figur 6. Variation av TS och VS i de 60 prover som har analyserats.

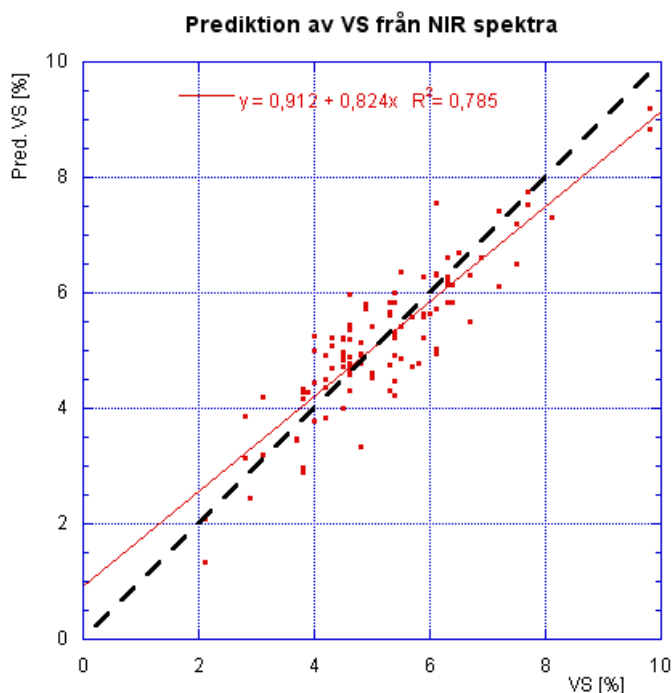
Figure 6. Variation of TS and VS in the 60 samples that have been analysed.

Under de första tre månaderna, maj 2008 - juli 2008, har TS legat relativt konstant kring ca 5 % (av vått prov). TS har sedan ökat något och har under hösten och början på vintern (augusti 2008 - januari 2009) legat kring 7 % (av vått prov). Under början på våren 2009 (februari 2009 - mars 2009) har sedan TS ökat relativt snabbt upp till ca 11 % (av vått prov), vilket har varit en medveten strategi för att öka belastningen. Eftersom VS utgör en stor del av TS är trenden för VS snarlik trenden för TS.

Sammansättningen på substratblandningarna visade att fetthalten är hög och varierar mellan ca 15 och 50 % (av VS) med ett medeltal på 34 % (av VS). Proteinhalten har också varierat mycket mellan ca 15 och 45 % (av VS) med ett medeltal på 28 % (av VS). Kolhydrathalten (som antas utgöra den resterande delen av VS) har i medeltal legat på 38 % (av VS) och har varierat mellan ca 25 och 55 %.

Resultaten diskuteras mer ingående i Bilaga D. Problematiken med att en del av VFA avgår under torksteget vid TS- och VS-bestämningar och vilken påverkan detta får på resultaten diskuteras också.

En NIR-regression för prediktion av VS (figur 4) visar på en acceptabel korrelationsfaktor ($R^2=0,78$) vilket tolkas som att modellen beskriver 78 % av variansen hos provpopulationen. Vidare var RMSEP (root mean squared error of prediction, dvs. ett mått på modellens prediktiva förmåga) 0,63% av våtvikt. Dock finns det hos modellen en tendens till okänslighet, lutningen mindre än 1 visar på att höga halter av VS underpredikteras och att låga halter överskattas. Försök gjordes att använda VFA mätningarna från BEMAB för att justera VS halterna, men rön te ringa framgång, förmodligen för att det behövs mer differentierade analyser med fokus på acetathalter för att det ska vara en framkomlig väg. Vidare så undersöktes om kolhydrater, protein och fett kunde predikteras med hjälp av NIR men inga tillfredställande resultat kunde nås, med största sannolikhet på grund av osäkerheterna i analysen av dessa ämnen (se bilaga D).



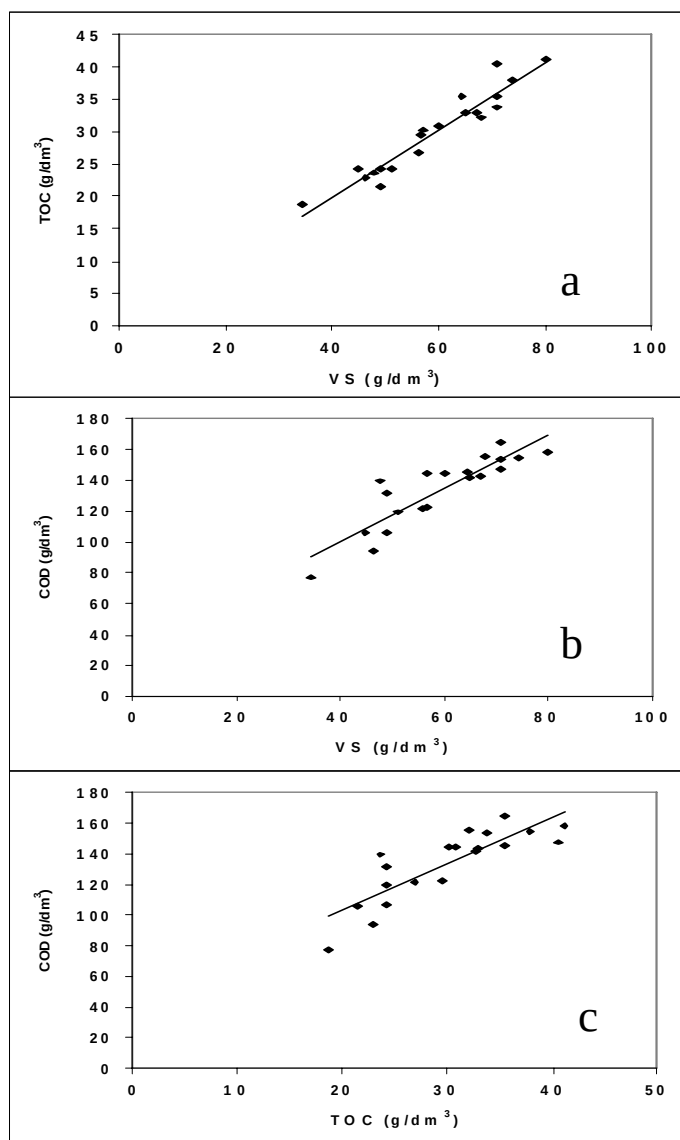
Figur 7. NIR-prediktionsmodell för VS i substratblandningar från bufferttanken ($R^2 = 0,78$; RMSEP = 0,63 % av våtvikt).

Figure 7. NIR-prediction model for VS in substrate mixtures from the buffer tank ($R^2 = 0,78$; RMSEP = 0,63 % of wet weight).

5.1.3 TOC- och COD- bestämningar samt homogenisering av substratblandning

5.1.3.1 TOC- och COD-bestämningar

Förhållandet mellan TOC, COD och VS visas i Figur 8 a-c. Kvadraten på korrelationskoefficienten (R^2) är lika med 0,918 för VS mot TOC, 0,707 för VS mot COD och 0,552 för TOC mot COD.



Figur 8. Förhållandet mellan TOC och VS (a), COD och VS (b), COD och TOC (c) för tjugo substratblandningar (insamlade perioden juni 2008-februari 2009 vid Sobacken).

Figure 8. Relationship between TOC vs VS (a), COD vs VS (b), COD vs VS (c) for twenty substrate mixtures (collected between June 2008 and February 2009 at Sobacken).

5.1.3.2 S::CAN

Resultaten från S::CANs mätning redovisas i tabell 2.

Tabell 2. Resultat från test med S::CANs instrument att bestämma TOC och DOC (dissolved organic carbon).

Table 2. Results from the test with S::CANs instrument for measurement of TOC and DOC (dissolved organic carbon)

		TOC (mg/l)	DOC (mg/l)
Rötkammare	2008-10-31	1803	685
Bufferttank 1	2008-11-12	6497	768
Bufferttank 1	2008-11-12	5202	1168

Det är svårt att se rimliga nivåer på erhållen mätdata. TOC i bufferttank visar högre värden än i rötkammaren, men ligger över 5 gånger lägre än de värden som erhöles från AL-control. Den stora skillnaden mellan de två proverna från bufferttanken är svår att förklara.

5.1.3.3 Homogenisering och COD on-line

Sammansättning på de tre prover som homogeniserades samt det prov som filtrerades i tre steg presenteras i tabell 3.

Tabell 3. Sammansättning av prover som använts i homogeniseringsstudien samt det prov som skickats till LAR för on-lineanalys av COD.

Table 3. Composition of samples used in the homogenisation study and the sample used for on-line analysis of COD with LARs instrument

	TS	VS	VFA	COD* (AK-lab)	Kommentar
	%	% av TS	g/L	g/L	
Prov "1"	13,7	68,3	16,0	200	Mycket grus
Prov "3"	12,5	86,5	13,9	195	Hög andel hushållsavfall
Prov "5"	10,4	88,8	15,1	220	Inget utmärkande
Prov för LAR	8,8	87	11,5	175	Inget utmärkande

**COD analyserades på AK-lab, medelvärde av analyser på dubbelprover*

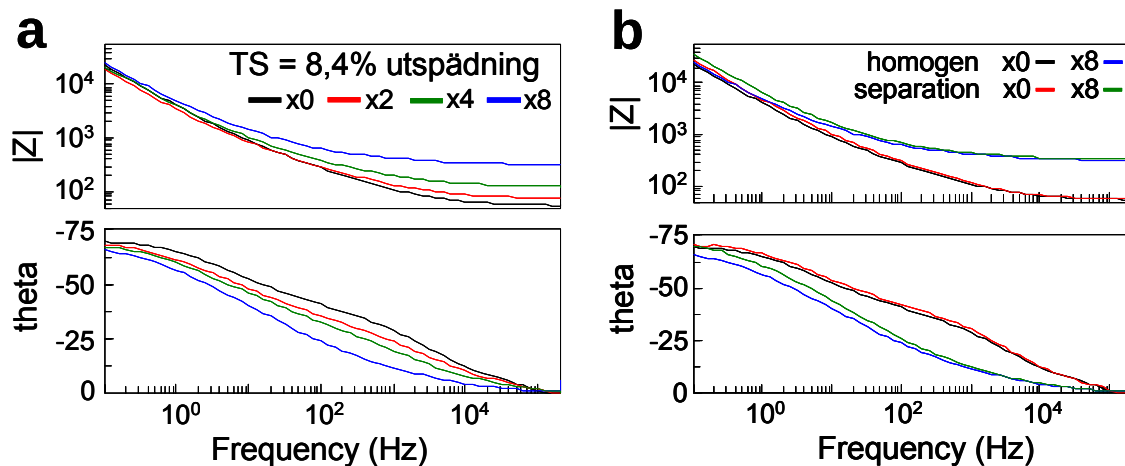
I samtliga fall, oavsett prov, typ av homogenisering eller spädning kunde inte filtrering ske genom 800 µm-filtret. Alla substrat innehöll partiklar >> 1 mm även efter homogenisering. Varje försök resulterade dessutom i förluster av organiskt material som var svåra att kvantifiera. Efter homogenisering fick de utspädda proverna en "smetig" karaktär som orsakade att de snabbt slammade igen filtret. (Bilaga E; Studie I)

Filtrering i tre steg av ett icke-homogeniserat prov resulterade i att det, efter avskiljning av större partiklar, kunde passera 800 µm-filtret. COD-analys på spädningsserien av detta filtrerade prov redovisas i tabell 1 (Bilaga E; Studie II) och visar att det krävs en multiplicering med en faktor på 2,3 för att erhålla samma värde som en laboratorieanalys. COD-värdet för provet var 86 g/L, vilket ska jämföras med den totala COD-analysen på

175 g/l. Detta innebär att ca hälften av COD kan passera 800 μm -filtret. Tidigare analyser på BEMABs substratblandning visade att löst COD (utan partiklar) omfattade ca 30-40 % av totalt COD.

5.1.4 Impedans

I Figur 9 a och b nedan visas impedansändringar hos det prov (8,4 % TS) som späddes 0, 2, 4 respektive 8 ggr.



Figur 9. a) Impedansmätningar på substrat från bufferttanken; x0 = outspädd, x2 = utspädd 2 ggr, x4 = utspädd 4 ggr, x8 = utspädd 8 ggr. b) Inverkan av sedimentering på impedansen: homogent prov = marginell sedimentering; separation = resultat erhållna efter 30 min då de flesta synliga partiklar har sedimenterat till botten och därmed inte ingår i mätningen.

Figure 9. a) Impedance changes upon dilutions of substrate samples from the buffer tank with pure water: x0 = as delivered from BEMAB (no dilution), x2 = 2 times dilution, x4 = four times dilution, x8 = eight times dilutions. b) Influence of sample sedimentation on the impedance measured on two different samples: non-diluted sample and the sample after dilution by x8. "Homogen" denotes sample with marginal sedimentation while "separation" denotes results from the sample after 30 min in the measurement beacon when most of the visible particles sedimented to the bottom, and are not included in the measured impedance.

Resultaten i Figur 9a visar att det grovt går att skilja mellan olika spädningsnivåer av ett substrat, dvs. mellan olika TS-halter.

Substrat från bufferttanken innehåller både lösta ämnen och partiklar av olika storlek. De största sedimenterar snabbt, med en hastighet som beror bl.a. på avståndet mellan elektroder. Vid elektrodavstånd på 9mm och utan omröring tog det ca 15 min för de synliga partiklarna att sedimentera. Impedansen hos lösningar före sedimentering har därför jämförts med impedansen hos lösningar efter 30 minuters sedimentering. Resultaten i Figur 9 b är närmast identiska, vilket tyder på att huvudbidraget till impedansen kommer från lösta ämnen eller möjligtvis kolloidala partiklar vid de experimentella villkor (frekvensintervall och elektrodavstånd) som har använts här.

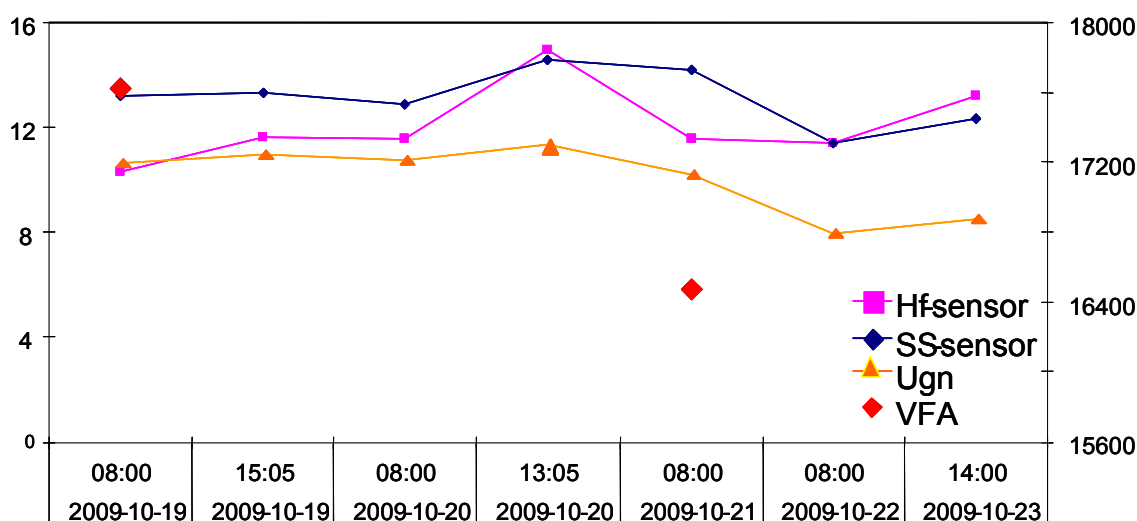
En mera detaljerat försöksredovisning finns att läsa i Bilaga F.

5.1.5 TS-mätning med mikrovågor on-line i produktionsskala

Mäthuvudet installerades av hf-sensors personal och var därefter i funktion i cirka tio dygn. Utvärdering påbörjades där jämförelse gjordes mellan hf-sensorn, den befintliga SS-mätaren och manuella TS-mätningar (enligt referensmetod 105°C). Efter fyra dygn låste sig dock signalen på 14 % TS och utvärderingen avbröts. Fyra dygn är en för kort period för att kunna dra några säkra slutsatser, men graferna i figur 10 indikerar att hf-sensorn generellt ligger närmare resultaten från ugnanalysen än SS-sensorn och reagerar starkare på förändringar än vad den befintliga SS-mätaren och de manuella proverna gör, vilket kräver fortsatta utvärderingar.

BEMAB har haft kontakt med installatörer för att få felet åtgärdat; byte av mjukvara, ändring av Dac intervall samt justerad kalibreringskurva har genomförts telefonledes och per post. Dessa åtgärder ledde till att hf-sensorn fungerade i ytterligare fyra dygn varefter signalen låste sig på TS 15 %. Det kan konstateras att hf-sensors personal behöver göra en ny installation på plats, dock har omständigheter gjort att detta inte varit genomförbart utan kommer att ske utanför projektets tidsram.

Mer information ges i Bilaga G.



Figur 10. Exempel på resultat från den initiala utvärderingen av hf-sensor. SS-sensor är den existerande sensor som BEMAB har sedan tidigare. Ugn betecknar resultat av laboriemätningar av TS-halter medan VFA anger resultat från två VFA analyser från laboriet. Vänster y-axel: % (för Hf-sensor, SS-sensor och ugn). Höger y-axel: mg/L (för VFA).

Figure 10. Example of results from the initial evaluation of hf-sensor. SS-sensor denotes the sensor existing at BEMABs plant before installation of hf-sensor. "Ugn" denotes results from TS analysis in laboratory while "VFA" denotes two samples analysed for VFA in the laboratory. Left y-axis: % (for Hf-sensor, SS-sensor and ugn). Right y-axis: mg/L (for VFA).

5.2 Rötkammare

5.2.1 Ammoniumsensor

Stabiliteten för ammoniumsensorn testades i några olika försök under en treveckorsperiod utan att sensorn kalibrerades om under perioden. Under denna tid förvarades ammoniumsensorn i rötkammarblandning spädd 5 ggr med omrörning och dessutom bestämdes halten i tre olika lösningar vid tre olika tillfällen. Sensorns drift var 10-20 % vid de olika koncentrationerna. Resultaten för ammoniumsensorn redovisas mer utförligt i Bilaga H.

5.2.2 Prediktion av propionat och ammoniumkväve med NIR i laboratorieprocess

Driften av laboratorieprocessen delades in i två perioder; först en initial period från uppstart till stabil drift och därefter en utvärderingsperiod när belastningen ökades till dess att hämning inträdde. Driftdata presenteras sammanfattande i tabell 4.

Tabell 4. Sammanfattande driftdata för laboratorieprocessen under den initiala perioden samt utvärderingsperioden.

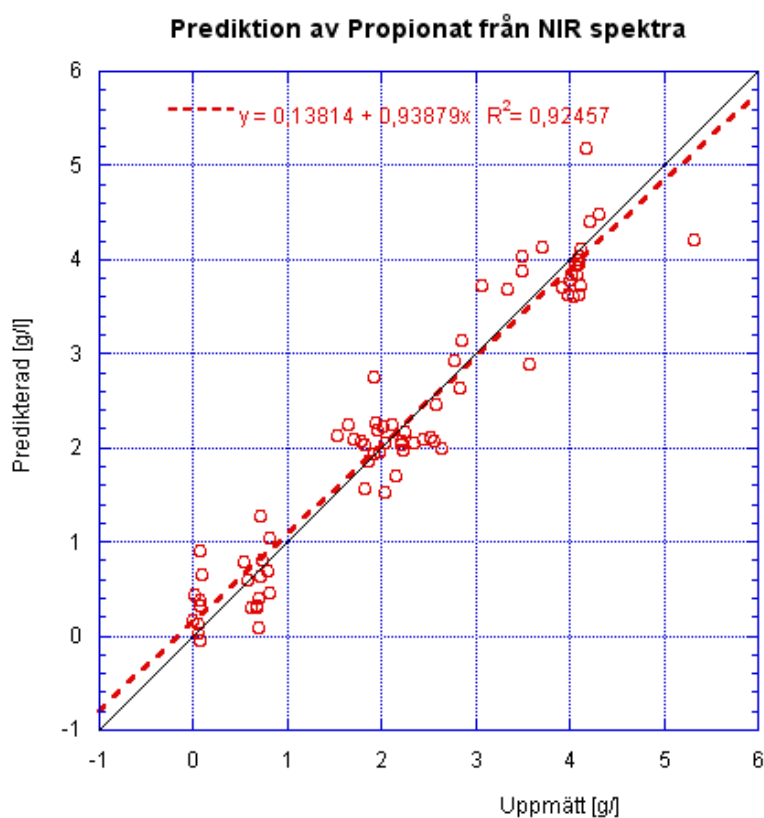
Table 4. Summarised operational data during the initial and evaluation phase

	OLR ¹⁾	HRT ²⁾	Acetat	Propionat	pH	NH ₄ -N	NH ₃ -N	metanutbyte
	gVS/L/d	d	g/L	g/L		g/L	g/L	nL/g VS
Initial period	1,5	25	0→2,2	<1	7,7	3,0	0,4	0,4
Utvärderings-period	1,4→1,9	25	0,5→4,3	0→5,2	7,7→7,4	3,0→3,8	0,7→0,3	0,4→0,3

¹⁾ OLR = organic loading rate = organisk belastning

²⁾ HRT = hydraulic retention time 0 hydraulisk uppehållstid

Inledningsvis utfördes s.k. PLS2 regressioner med samtliga VFA parametrar (total VFA, acetat, propionat, iso-butytrat, butyrat, iso-valerat och valerat), men det var mycket tydligt att endast de lättare syrorna (acetat och propionat) förelåg i sådana halter och i sådan frekvensfördelning att det vidare arbetet koncentrerades till dem. Efter analys av resultaten och vidare bearbetning var det propionat som hade den största prediktiva kraften med ett R²-värde på 0,92 (Figur 11).

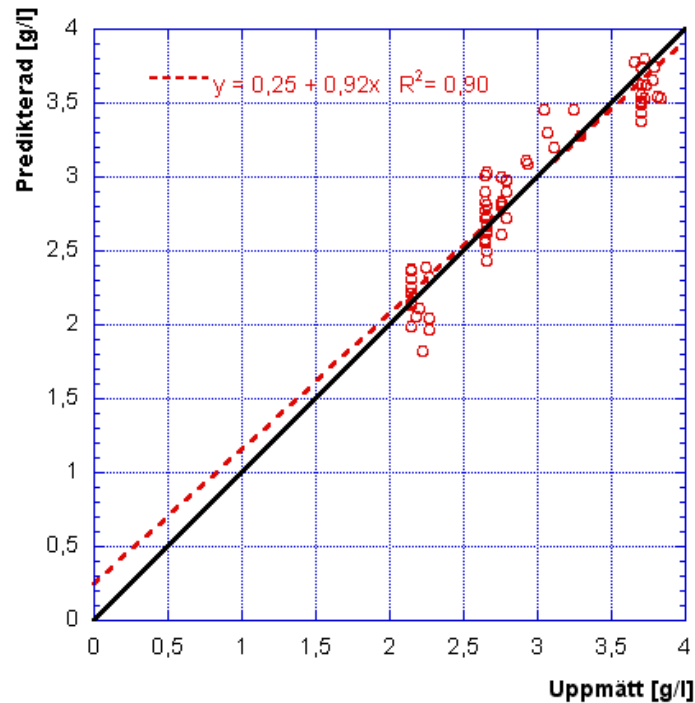


Figur 11. NIR-regression för prediktion av propionat från laborieprocessen.

Figure 11. NIR-regression for prediction of propionate from the laboratory process.

PLS2-regression av ammoniumkväve med NIR-spektra utfördes både med analyserade och interpolerade värden, eftersom ammoniumhalten inte förändras i samma utsträckning som t.ex. VFA och att analysen är mer tidskrävande. Resultatet av regressionen för ammonium uppvisade dock inte samma prediktiva kraft som för propionat. $R^2=0,90$ (Figur 12).

Prediktion av Ammonium från NIR spektra



Figur 12. NIR-regression för prediktion av ammonium från laboratorieprocessen.

Figure 12. NIR-regression for prediction of ammonium from the laboratory process.

5.2.3 Övervakning av processtillstånd med FT-NIR i produktionsskala

Veckan innan utvärderingsperioden påbörjades inträffade en driftstörning beroende på att ett tjockt svämtäcke hade bildats i röt-kammaren, vilket föranledde BEMAB att sänka belastningen. Detta innebar i sin tur att gasproduktionen minskade och att i princip all VFA konsumerades. Endast ett prov innehöll en propionatkoncentration högre än 0,1 g/L. Därmed erhöles inte den önskade variation i propionatkoncentration som behövs för utvärdering av mättekniken med avseende på korrelation mellan spektra och propionat. Försök gjordes även att med principal komponentanalys (PCA) identifiera ett mönster som beskrev processtillståndet. Resultatet visade dock att den förklarade variansen var låg (25 %) och att den spridning som förekom (se bilaga J, figur 7) med största sannolikhet beror på brus i och med att belastningen och därmed processdynamiken var låg.

6 Resultatanalys

6.1 Bufferttank

6.1.1 Korrekt bestämning av TS (torrsubstans) och VS (glödförlust)

Utan pH-justering har man relativt stora förluster av VFA vid bestämning av TS och VS. Det är svårt att uppskatta hur mycket som förloras och andelen som förloras kan troligen bero på t.ex. torktiden och provets ursprungliga pH. Eftersom det salt som tillsätts för att justera pH kommer att bidra till TS måste man göra en blankkorrigering (där blanken består av enbart saltlösningen). Eftersom man har tillsatt en relativt stor mängd salt vid pH-justeringen kommer VS att erhållas från skillnaden mellan två relativt stora massor. Dessutom släpper Na_3PO_4 ca hälften av det vatten som fanns kvar efter torkningen, vilket innebär att även VS måste blankkorrigeras. Det är därför stora problem att också bestämma VS med pH-justering.

Trots detta verkar pH-justering med Na_3PO_4 fungera relativt bra för TS-bestämningar för lösningar av små karboxylsyror. Utbytet för en ”extrem” lösning som 5,0 % ättiksyra är ca 85-90 %. Utbytet för en tillsats av 5,0 % HAC till en substratblandning är däremot lägre, ca 70-75 %. Även om pH-justering med Na_3PO_4 fungera relativt bra är proceduren ganska omständlig och förluster av VFA är inte försumbara. Bestämning av TS och VS med pH-justering kan därför inte rekommenderas för rutinmässig användning utifrån de resultat som erhöles i studien.

För ytterligare information hänvisas till Bilaga C.

6.1.2 Uppföljning av karakteristik på bufferttankens innehåll

Det är problem att tolka resultaten från de kemiska analyserna av substratblandningarna framförallt beroende på att proverna innehåller relativt höga halter av flyktiga fettsyror (VFA) (typiskt 15-20 % av VS). En stor andel av VFA avgår under torkning vid 105 °C och kommer inte att ingå i TS och VS, vilket belysts i kapitel 3.2.1.1, 5.1.1 och 6.1.1. Detta innebär att TS och VS inte fullständigt beskriver det organiska innehållet och kan underskatta det organiska innehållet med upp till ca 20 %. Halten kolhydrater beräknas dessutom genom att subtrahera fetthalt och proteinhalt från VS vilket innebär att kolhydrathalten underskattas. Flera kemiska parametrar liksom metanutbyte uttrycks dessutom i relation till VS vilket innebär att dessa då överskattas. Eftersom det inte är känt hur mycket VFA som förloras under torksteget har vi valt att inte göra några korrigeringar för detta. Det är dock viktigt att känna till problematiken och för att illustrera hur resultaten påverkas har medelvärdet för fett, protein och kolhydrater för de 60 proverna beräknats efter att VFA har adderats till den bestämda ursprungliga VS-halten och dessa värden redovisas i tabell 5.

Tabell 5. Medelvärde för fetthalt, proteinhalt och kolhydrathalt i % av VS för de 60 prover som analyserats utan och med addition av VFA till VS-värdena.

Table 5. Mean value for fat, protein and carbohydrate content in % of VS for the 60 samples that have been analysed without and with addition of VFA to the determined VS-values

	Fett (% av VS)	Protein (% av VS)	Kolhydrater (% av VS)
Medelvärde utan att VFA adderats till de bestämda VS-värdena	34	28	38
Medelvärde med addition av VFA till de bestämda VS-värdena	28	23	49

Eftersom fett, proteiner och kolhydrater bidrar olika mycket till metanutbytet medför VFA-problematiken att det är svårt att uppskatta belastningen och beräkna det teoretiska metanutbytet när parametrarna uttrycks som % av VS och halten kolhydrater beräknas som VS – fetthalt - proteinhalt.

Det är inte möjligt att se några tydliga trender i sammansättningen (m.a.p. fett, protein och kolhydrater) under tidsperioden (se data i Bilaga D) vilket troligen beror på att uppehållstiden i bufferttanken är relativt lång. Detta medför att det är svårt att försöka koppla ihop sammansättningen på substratblandningen med sammansättningen på det inkommande avfallet.

Regressionerna med NIR indikerar att NIR-spektroskopi kan användas för att prediktera VS innehållet i bufferttanken. Förmodligen kan den 78 % beskrivningsgraden förbättras ytterligare genom att felet i referensmetoden för VS minskas.

6.1.3 TOC- och COD- bestämningar samt homogenisering av substratblandning

6.1.3.1 TOC- och COD-bestämningar

Korrelationen mellan VS och TOC var god med ett R²-värde på 0,92. Det är rimligt att det organiska kolet har ett nära samband med det organiska materialet och det visar att TOC-analysen skulle kunna användas för att enkelt konverteras till VS. Lutningen på linjen ger en faktor för de substratblandningar som analyserats, dvs. $\text{TOC} \cdot 1,97 = \text{VS}$. Detta indikerar att om TOC kan appliceras on-line, vilket skulle kräva en god homogenisering, så skulle det vara möjligt att konvertera TOC-halten till VS-halten och därmed underlätta styrning av den organiska belastningen.

Korrelationen mellan VS och COD har ett R²-värde på 0,71, vilket visar på en betydande spridning. När det gäller sambandet VS och COD kan man dock förvänta sig en relativt stor spridning om sammansättningen på substratblandningarna varierar med avseende på fett, protein och kolhydrat. COD-värdet avgörs av kolets oxidationstal som är olika för fett, protein och kolhydrat. Det teoretiska COD-värdet per gram substans för kolhydrat, protein och fett är 1,07; 1,50 respektive 2,91 g COD/g VS. Detta innebär att substratblandningar bör ha värden på ca 1,1–2,9 g COD/g VS. Utförda beräkningar visade att proverna som

analyserades hade en variation på COD/VS-kvoten på 1,17–2,55 (medelvärde 2,24). Detta ligger inom rimlighetens gränser, men indikerar att substratet skulle bestå mest av fett och protein. Vid beräkningar utförda med utgångspunkt från medelvärde av analyserna utförda i Bilaga D (tabell 2: 38 % kolhydrat, 28 % protein och 34 % fett) och med de teoretiska COD-värdena för kolhydrat, protein och fett finner man att medelvärdet på COD/VS-kvoten är 1,82. Denna skillnad (2,24 i jämförelse med 1,82) indikerar att spridningen mellan VS och COD beror dels på en hög mätosäkerhet i COD-analysen och dels osäkerheten i att korrekt bestämma VS (jämför Bilaga C).

6.1.3.2 S::CAN

Resultaten av analyserna från S::CANs spektrofotometer gav TOC-värden för substrattankens innehåll som endast var 6,5 g TOC/L, vilket ska jämföras med de laboratorieanalyser som utfördes av AL-control och som låg på 20–40 g/L. Vidare kunde inte trenderna i TS-halter som mättes upp hos BEMAB reproduceras. S::CAN ansåg att huvudorsaken till detta var brist på tillräckligt referensunderlag. Företaget var dock inte intresserat av vidare samarbete då de ansåg att den kommersiella marknaden för on-line mätningar på liknande prov var liten.

6.1.3.3 Homogenisering och COD on-line

De homogeniseringsförsök som genomfördes på substratblandningar från bufferttanken med valda sönderdelningstekniker (3 st.) kunde inte påvisa att det var möjligt att filtrera proverna i ett 800 µm filter trots avsevärd spädning. Substratets egenskaper med relativt höga fett- och proteinhalter är en del i förklaringen att proverna uppvisade smetande karaktär. För att nå framgång krävs antagligen att andra homogeniseringstekniker testas, t.ex. sonikerande tekniker.

Metoden att filtrera provet från bufferttanken i flera omgångar visade på möjligheten att få fram ett filtrat som kan analyseras med COD-analysator av elektrokemisk typ. Eftersom att partikulärt material avlägsnas blir inte provet representativt för bufferttankens totala innehåll av COD. I det fall det finns en följsamhet i den filtrerade vätskans COD-innehåll mot det totala COD-innehållet kan det vara möjligt att finna en faktor som kompenserar för denna skillnad. Med hänsyn till den variation i substratsammansättning som sker över tid där fördelningen mellan totalt och löst/filtrerat COD varierar är det dock mycket svårt att se att en sådan väg skulle vara framgångsrik.

De COD-analyser som gjordes på den filtrerade vätskan, med olika spädningar, visade att en faktor på 2,3 krävs för att kompensera gentemot referensmätningar av COD. Även denna faktor kommer antagligen att variera beroende på substratets sammansättning och COD-koncentration samt fördelning mellan partikulärt och filtrerat COD. Det krävs en omfattande uppföljning och försökstid för att skapa erfarenhet kring hur denna kompensationsfaktor ska tillämpas.

6.1.4 Impedans

Impedansmätning är en billig och snabb metod som kan anpassas för on-line mätningar. Resultaten indikerar att den kan användas för att mäta olika TS-halter baserat på försök med substrat som späts med vatten. Försöket med att mäta på sedimenterat substrat visade

dock att i huvudsak lösliga ämnen i substratblandningen från bufferttanken bidrar till impedansen. Troligtvis består en stor del av de lösta ämnena i substratblandningen vid BEMABs anläggning av hydrolyserade och fermenterade ämnen där lättflyktiga fettsyror (VFA) är en betydande del. Hypotetiskt skulle metoden kunna användas för att bestämma den totala halten av lättflyktiga fettsyror i substratet från bufferttanken. Däremot bedöms metoden inte tillräckligt känslig för att kunna användas för att kontrollera den totala TS-halten och styra belastningen i rötkammaren.

6.1.5 TS-mätning med mikrovågor on-line i produktionsskala

Hf-sensorn har endast fungerat väl under två korta perioder om sammanlagt ca två veckor sedan installationen som skedde i mitten av oktober månad 2009. BEMAB har haft kontakt med installatören telefonledes och per post för byte av mjukvara, och ändring av Dac intervall. Därefter har justering av kalibreringskurvan genomförts. Dessa åtgärder har dock inte varit tillräckliga, varför kontakt hålls mellan BEMAB och hf-sensor angående en ny uppstart av sensorn. Detta kommer att ske snarast möjligt, varefter en omfattande utvärdering kommer att genomföras. Denna utvärdering kommer att innefatta fler jämförelser med både referensmetod och befintlig mätare. Därutöver är det tänkt att undersöka hur de två mätarna reagerar på olika substratsammansättningar, till exempel med olika halter av fett, lösta ämnen mm samt olika TS-intervall och partikelstorlek. Vidare är driftstabiliteten över tid en mycket intressant faktor att undersöka eftersom ett av de stora problemen med den befintliga mätaren har varit att den "driver" i förhållande till referensmätningarna speciellt när substratets TS-intervall ändras. Målet är att få en on-linemätning av TS som kan utgöra en pålitlig grund för en kontrollerad belastning av rötkammaren.

6.2 Rötkammare

6.2.1 Ammoniumsensor

Sensorns s.k. Nernst-lutning (se Bilaga H, s 98) minskar med tiden i rötkammarblandning, och så småningom blir lutningen så låg att sensorn inte längre fungerar tillfredsställande. (Efter 85 dagar i rötkammarblandning var sensorns lutning långt under vad som är acceptabelt.) Resultatanalys och slutsatser för ammoniumsensorn redovisas mer utförligt i Bilaga H.

6.2.2 Prediktion av propionat och ammoniumkväve med NIR i laboratorieprocess

Propionat uppvisade en bättre regression än ammonium och hade även en jämnare frekvensfördelning i provpopulationen, vilket innebär att det statistiska underlaget är bättre. Resultaten verkar därför lovande för avseende möjligheten att erhålla bra regressioner för prediktion av propionathalten. Mätningarna har utförts i en koncentrationsnivå från 0 till ca. 5 g/L, vilket täcker börvärdet för instabilitet (dvs. 3 g/L; jämför Bilaga A). Det finns dock anledning att kritiskt konstatera att det finns en samvariation mellan både VFA och ammonium med processtillståndet, vilket indikerar att resultatet till en viss del är en prediktion utifrån samverkande parametrar och inte en direkt analys av ämnet som sådant. Trots dessa förbehåll är dock den sammantagna bedömningen att prediktion av propionat

med NIR framstår som en potentiell teknik att fortsatt arbeta med, speciellt med tanke på att det i första hand är intressant att detektera förändringar i propionat (early-warning) snarare än att erhålla ett absolutvärde med en ytterst hög noggrannhet.

Driften av laboratorieprocessen uppvisade svårigheter att nå samma nivå som i produktionsskalan (jämför Bilaga A). Processen belastades tills den uppvisade tecken på att bli överbelastad (pH sjönk dramatiskt, koldioxidhalten ökade), vilket erhöles vid 1,9 g VS/L/d varvid försöket avbröts. Med de mängder av fri ammoniak som finns i processen så ligger de dock markant högre (0,5 g/l) än vad som har rapporterats ge störande effekter på biogasprocessen (0,15 g/l, [26]). Vid dessa nivåer så kan inhibitionseffekten uppskattas till så mycket som 60–90 %, vilket delvis förklarar processens instabilitet.

6.2.3 Övervakning av processtillstånd med FT-NIR i produktionsskala

Driftsproblemen som uppstod strax innan utvärderingsperioden och som ledde till en sänkt belastning resulterade tyvärr i en minskad dynamik i rötkammaren och detta påverkade kraftigt möjligheterna att dokumentera en processdynamik med hjälp av PCA. En viss dynamik kunde urskiljas med hjälp av en översiktlig PCA, men den kunde inte kopplas till någon uppenbar dynamik hos rötkammarens processtillstånd utan misstänks vara ett normalt brus. Även om resultaten uppvisar analytiska problem kan konstateras att mättekniken tekniskt sett fungerat utan problem. De FT-NIR spektra som levererats från on-line instrumentet är analoga med de från NIR-mätning av laboratoriereaktorn och därmed har utrustningen förutsättningar att kunna leverera information för övervakning under normala driftsbetingelser. FT-NIR instrumentet kommer att finnas på plats en tid efter projektets avslutning och följas upp och utvärderas under mer normala driftsbetingelser för att bygga upp en multivariat modell med tillräckligt statistiskt underlag för bedömning av processtillstånd och prediktion av propionathalt.

6.3 Sammanfattning av mätteknikernas för- och nackdelar

I tabell 6 sammanfattas kort de undersökta mätteknikernas för- och nackdelar med utgångspunkt från teknikernas förutsättningar och erhållna resultat.

Tabell 6. Sammanfattning av undersökta mätteknikers för- och nackdelar

Table 6. Summary of advantages and disadvantages of measurement technologies studied

	Fördelar	Nackdelar
Mikrovågor	• Okänslig för korrosion och slitage påverkar, eftersom att mät huvudet inte behöver vara i kontakt med mediet • Inget behov av provberedning • Kommersiellt applicerad på bl.a. gödsel i Tyskland	• Indirekt metod som måste kalibreras • Huvudsakligen tillämpad endast för TS-bestämning
NIR/FT-NIR	• Inget behov av provberedning • Flera variabler kan bestämmas vid en mätning • God korrelation med propionathalt i rötammaren • Lovande korrelation med VS i substrat	• Indirekt metod som måste kalibreras med omfattande statistiskt underlag • Ej hittills applicerad kommersiellt på biogasprocesser
Impedans	• Enkel och robust utrustning • Indikation på att lösta ämnen kan bestämmas	• Indirekt metod som måste kalibreras • Ej kommersiellt tillgänglig, grundläggande utveckling krävs
COD	• Ger mått på kolets oxidationstal och kan direkt korreleras till potentiellt metanutbyte • Instrument för on-lineanalys finns kommersiellt	• Kräver ett mycket finhomogeniserat material, vilket inte hittills erhållits • Kräver omfattande automatiserad spädning och filtrering
Ammonium	• Enkel att applicera • Kommersiellt tillgänglig	• Kräver spädning • Kräver ofta regelbunden omkalibrering • Slits vid kontakt med mediet

7 Slutsatser

En god karakterisering av substratblandningar med mättekniker som kan tillämpas on-line är viktig för att kunna styra belastning och hantera förändring i sammansättning. Ett problem som dock hittills inte uppmärksammats eller undersökts i någon större utsträckning är att referensmetoderna för TS (torrsubstans) och VS (glödförlust)-analys på substratblandningar med höga halter lättflyktiga ämnen (t.ex. VFA) ger en underskattning av det korrekta värdet med upp till 20 % av VS p.g.a. den förångning som sker. Detta får som konsekvens att belastningen underskattas och att metanutbyten eller andra parametrar (t.ex. kolhydrat, protein och fett) som relateras till mängden VS överskattas. Vidare försvårar det kalibrering av on-linemetoder för att uppnå hög mätnoggrannhet. Vi har i projektet visat att pH-justering med Na_3PO_4 kan vara en väg att kompensera för detta. Utbytet när acetat tillsattes en substratblandning och pH-justerades var 70-75 %, vilket visar att det fortfarande sker förluster. Vidare är det en komplicerad procedur som kräver en omsorgsfull beskrivning och förståelse för de kemiska reaktioner som är involverade för att finna kompensationsfaktorer som kan tillämpas för korrekt bestämning av TS och VS.

Alternativa sätt att bestämma det organiska innehållet är TOC (total organic carbon) och COD (chemical oxygen demand). Resultat från projektet visar att TOC korrelerar väl med VS vid analyser i laboratorium. De COD- analyser som utförts i laboratorium på substratblandningar i projektet visar att det finns mätosäkerheter i COD-bestämningen, vilket kan förklaras med att substratblandningarna är relativt inhomogena med fast material i varierande storlek och form och med olika sammansättning (bland annat fett och sand) samt att de är trögflytande med höga koncentrationer av organiskt material. Det visade sig även vara svårt att homogenisera utspädda substratblandningar med mekanisk sönderdelning i sådan omfattning att de kunde användas i on-line metoder för direkt bestämning av COD där det krävs att partiklarna kan passera ett 800 μm filter.

Ett angreppssätt att undvika problematiken med homogenisering är att tillämpa indirekta mättekniker som kan tillämpas utan komplicerad provbehandling, men där erhållen mätdata måste korreleras mot känd halt av den variabel som man önska bestämma. Inom projektet undersöktes tre mättekniker (impedans, near infrared spectroscopy (NIR) och mikrovågor) för bestämning av antingen TS eller VS. Försöken med impedans i laboratorieskala visade att det huvudsakligen var lösta ämnen som bidrog till impedansen, men att metoden inte bedöms vara tillräckligt känslig för att kontrollera den totala TS-halten och därmed styra beskickning av rötkammaren. NIR-analyser på substratblandningar visade att det var möjligt att erhålla korrelation mot VS ($R^2=0,78$), men att spridningen var relativt stor. Det finns dock potential att förbättra den statistiska modellen med fler mätningar, vilket gör NIR till en lovande teknik för VS-bestämning i substratblandningar.

Mikrovågsteknik (hf-sensor) installerades i produktionsskala vid BEMABs anläggning, men tekniska problem gjorde att tekniken endast kunde utvärderas under drygt en vecka. Tekniken uppvisade dock att hf-sensorn reagerar starkare på förändringar än vad den befintliga sensor som fanns installerad sedan tidigare gör. Detta tillsammans med att mättekniken har fördelen att inte behöva vara i kontakt med mediet den mäter på, gör att BEMAB kommer att fortsätta med uppföljning och utvärdering efter projektets slut.

De indikatorer för driftstörning i rötkammaren som fokuserats på i detta projekt är propionathalt och ammoniumkvävehalt. I försök med NIR on-line i en laboratorierötkammare erhöles en god korrelation med halten propionat ($R^2 = 0,92$; RMSEP (root mean squared error of prediction) 0,39 g/L) i intervallet 0-5 g/L, vilket är inom den koncentrationsnivå som är relevant för instabilitet (ca 3 g/L). Vidare visade tekniken på möjlighet att ta fram regressioner mot ammoniumkväve (R^2 -värde på 0,90 och RMSEP på 0,18 g/L), men där krävs ett större statistiskt underlag. Slutsatsen var att prediktion med propionat framstår som en potentiell teknik att gå vidare med. Försök utfördes därefter vid BEMABs produktionsanläggning med ett inhyrt kommersiellt instrument för FT (Fourier Transform)-NIR. På grund av driftstörning drogs belastningen ned under utvärderingstiden varvid dynamiken i processförändringar inte var i den omfattning som krävs för att kunna korrelera mätdata mot t.ex. propionat. Instrumentet fungerade dock utan tekniska problem, vilket lett till att uppföljning och utvärdering kommer att fortsätta efter projektets slut. Undersökningen av ammoniummätning med en potentiometrisk sensor som kan appliceras on-line visade att den inte var stabil vid mätning under tre veckor. Sensorn behöver kalibreras regelbundet med två-punktskalibrering, vilket är en arbetskrävande åtgärd och därmed uppfyller den inte de krav på den prestanda som efterfrågas.

En ytterligare slutsats från projektet är att det varit svårt att attrahera potentiella leverantörer av mätteknik för att vidareutveckla och applicera deras mätteknik i denna typ av processer. Motivet har varit att man saluför sina instrument inom redan etablerade marknadssegment och att man bedömer risken för hög och marknaden för liten. De företag som anlitas för applikationer på produktionsanläggningen har haft god kännedom om de speciella förutsättningarna som råder på biogasanläggningar och tidigare arbetat med projekt som kopplar till sådan verksamhet.

Trots en omfattande och komplex problembild, har vi kunnat visa på tekniker med förutsättning att fungera i produktionsskala inom ett kort tidsperspektiv för att ge bättre beslutsunderlag för drift. Vidare har vi identifierat och undersökt nya intressanta applikationer som kräver forskning och utveckling i ett längre tidsperspektiv. Kunskapen om implementering on-line har ökat, insikten om referensmetoders begränsning och substrategenskaper har ökat. Vidare har kunskapen om biogasprocessens respons på driftförändringar förstärkts. Den begränsade kännedom om förutsättningarna vid röttningsanläggningar som många teknikleverantörer har visar på vikten av denna typ av WR-finansierade projekt för utveckling av on-line mätning i biogasprocessen.

8 Rekommendationer och användning

Eftersom glödförlust (VS) och torrsbstanshalt (TS) är grundläggande variabler som används i stor utsträckning vid biogasanläggningar borde problematiken med förlust av höga halter av flyktiga fettsyror (VFA) vid användning av referensmetoden få en hög prioritet i fortsatta utvecklingsprojekt. Det är nödvändigt att, om möjligt, modifiera existerande metoder för att bestämma VS och TS till att inkludera VFA. I denna rapport har det prövats att justera pH i substratblandningen till relativt höga pH för att hålla kvar VFA under torksteget vid 105 °C men detta har inte fungerat tillfredsställande. Eftersom man har relativt höga krav på att erhålla låg mätosäkerhet för många kemiska analyser av substratblandningar från bufferttanken och det är relativt stora problem med att analysera substratblandningar är det motiverat att uppskatta mätosäkerheten samt identifiera de olika bidragen till mätosäkerheten för de olika analyserna för just denna typ av prover. Det bör påpekas att detta är ett generellt problem då bufferttankar är vanligt förekommande vid biogasanläggningar.

Det framstår som att de gängse mekaniska metoderna för homogenisering inte klarar att sönderdela substratblandningar från bufferttanken i tillräckligt hög omfattning. För att kunna tillämpa direkta metoder, t.ex. COD (chemical oxygen demand), med hög noggrannhet är dock homogeniseringsbehovet mycket stort. Vidare gör en god homogenisering med partiklar <1mm det möjligt att tillämpa ett flertal olika mätmetoder. I fortsatta studier bör mindre konventionella metoder övervägas, som t.ex. sonikerande metoder eller mikrovågor. COD-mätning är relevant då COD-halter kan relateras direkt till ett övre mått på mängd metan som kan utvinnas, och skulle därför kunna vara en god styrparameter vid on-line övervakning för styrning av belastning. De tester som utfördes med mätningar av COD visade en oacceptabel resultatspridning mellan proven. Resultatet från mätningen med LARs COD-instrument indikerade dock en liten spridning, vilket pekar på att det kan vara en analysmetod att överväga om homogeniseringsproblematiken kan lösas. Därför rekommenderar vi att närmare undersöka TS/VS-TOC (total organic carbon)-COD korrelationer samt under vilka betingelser spridningen i analysresultaten kan minskas.

De indirekta metoderna som utvärderats för substratblandningar visar på att detta angreppssätt för mätning kan vara möjligt trots att omfattande kalibreringar krävs. BEMAB anser att mikrovågstekniken har potential. BEMAB's intention är att fortsätta utvärderingen av sensorn även efter projektets slut. Den fortsatta utvärderingen av mikrovågsteknik vid BEMAB är av nationellt intresse inom branschen eftersom det är det enda mikrovågsinstrument som installerats på en biogasanläggning. Speciellt den robusta applikationen där mät huvudet inte behöver ha kontakt med mediet gör den extra intressant. Då impedans är relativt snabb och väldigt enkel och billig kan den fungera som en "grov" indikator på lösta ämnen. Detta motiverar vidare försök med syfte att utreda mätmetodens noggrannhet och känslighet, först på modellsystem, exempelvis vätskor med varierande och kända VFA-halter, och sedan på välkarakteriserade substratblandningar. NIR-regressionsmodellen för prediktion av VS visade på en viss spridning, men med större statistiskt underlag kommer bättre och robustare modeller att kunna tas fram. NIR har även potential att användas för bestämning av det organiska materialet med högre upplösning, dvs. protein, fett och kolhydrat, men det som rekommenderas är att i första hand fokusera på VS i och med att det utgör grunden för styrning av belastningen.

Den indikator för driftstörning i rötkammaren som man kan nå en bra prediktion av med NIR var propionat, medan resultaten indikerade sämre resultat för ammonium. Liksom för andra indirekta mätmetoder krävs ett större statistiskt underlag för att erhålla goda prediktionsmodeller. Eftersom driftstörning inträffade på produktionsanläggningen i samband med utvärderingen av det kommersiella FT-NIR instrumentet kom propionathalten att ligga på knappt detekterbara nivåer, vilket omöjliggjorde att testa modellen som togs fram i laboratoriemiljö. För god utvärdering bör propionathalten naturligt variera i intervall mellan 0 och 5 g/L. Fortsatt utvärdering framstår som mycket intressant, vilket även kommer att ske vid BEMABs anläggning, då även FT-NIR instrumentet är det första som testats vid en svensk produktionsanläggning. Avseende on-linemätning av ammoniumhalten bör den få en något lägre prioritet eftersom frekvensen på analysdata är lägre än propionat.

Sammanfattningsvis kan sägas att resultaten från projektet visar på att det inte finns några klara on-linetekniker att ”plocka från hyllan” som fungerar oproblematiskt vid applikation på biogasanläggningar där sammansättning och egenskaper på material varierar i stor omfattning. Det finns dock goda möjligheter i de demonstrerade teknikerna, men det kommer att krävas resurser, ett mycket stort engagemang och stor närvaro från biogasanläggningarna samt flera samverkande kompetenser för att nå framåt inom området. Behovet av on-linetekniker kommer med en växande biogasmarknad att vara fortsatt stort och potential att minska arbetsintensiva analyser och ge ett förbättrat underlag för driftpersonal fortsatt viktigt.

9 Litteraturreferenser

- [1] Svensk Avfallshantering (2009). Avfall Sverige. <http://www.avfallsverige.se/>
- [2] DIRECTIVE 2003/30/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0042:EN:PDF>
- [3] ER 2007:05, 2007. Produktion och användning av biogas år 2005, Statens Energimyndighet och Svenska biogasföreningen.
- [4] Nordberg, Å., Jarvis, Å., Mathisen, B. and Svensson, B. (1999). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted municipal solid waste. In: ORBIT 99 Part 1 (Eds.) Bildingmaier, W., de Bertoldi, M., Diaz, L.F. and Papadimitriou, E.K., Rhombos Verlag, Berlin. pp. 271-276.
- [5] Avfall Sverige, 2007. Skumning vid svenska samrötningsanläggningar. Rapport B2007:02. ISSN 1103-4092.
- [6] Ahring, B.K. and Angelidaki, I. (1997). "Monitoring and controlling the biogas process". In: Preprints of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Vol.1, pp. 40–50.
- [7] Kujawski, O., Wiese, J., König, R. and Häck, M. (2007). Instrumentation, Control and Automation for Agricultural and Co-digestion Biogas Plants – Yesterday, Today and Tomorrow. In: Proceedings of 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, 23-27 September 2007, Brisbane, Australia.
- [8] Boe, K., Steyer, J-P., Angelidaki, I. (2007). Monitoring and control of the biogas process based on propionate concentration using online VFA measurement. In: Proceedings of 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, 23-27 September 2007, Brisbane, Australia.
- [9] Nordberg, Å., Sarvari-Horvath, I., Ekendahl, S. och Lindblad, C. (2007). Långsiktiga mål för det biologiska delområdet i Waste Refinery – kommunikation och fokusering. Slutrapport Waste Refinery WR02.
- [10] Zinder, S.H. (1984). Microbiology of anaerobic conversion of organic wastes to methane: recent developments. ASM News 50: 294-298.
- [11] Ahring, B.K., Sandberg, M. and Angelidaki, I. (1995). "Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters". Applied microbiology and biotechnology. 43 (3), pp 559-565.
- [12] Pind, P.F., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (2003). "A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems", Biotech. and Bioeng. Vol 82 (1), 54-61.

- [13] Liu, J., Olsson, G. and Mattiasson, B. (2004). Control of an anaerobic reactor towards maximum biogas production. *Water Science Technology* 50 (11), 189-198.
- [14] Steyer, J-P., Bernard, O. & Batstone, D. (2005). Lessons learnt from 15 years of ICA on anaerobic digestion processes, 2nd IWA-ICA 2005, Busan, South Korea, Proceedings, pp 267-277.
- [15] Lantz, M. (2007). Ökat utnyttjande av befintliga biogasanläggningar. Rapport nr 63, September 2007, Lunds Tekniska högskola.
- [16] Nordberg, Å., Hansson, M., Sundh, I., Nordkvist, E., Carlsson, H. and Mathisen, B. (2000). "Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR)". *Water Sci. and Tech.*, 41 (3), 1-8.
- [17] Hansson M, Nordberg A, Sundh I, Mathisen B., (2002), "Early warning of disturbances in a laboratory-scale MSW biogas process" *Water Science and Technology*, 45 (10), 255-260
- [18] Hansson, M., Nordberg, A. and Mathisen B. (2003). On-line NIR monitoring during anaerobic treatment of municipal solid waste. *Water Science and Technology*, 48 (4), 9-13.
- [19] Lomborg, C.J., Holm-Nielsen, J.B., Oleskowicz-Popiel, P. and Ebsensen, K.H. (2009). Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology* 100, 1711-1719
- [20] Jacobi, H.F., Moschner, C.R. & Hartung, E. (2009). Monitoring of the biogas process by NIRS. *Landtechnik* 64 (2), 119-122.
- [21] Holm-Nielsen, J.B., Andree, H., Lindorfer, H. & Esbensen, K.H. (2007). Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15, 123-135.
- [22] Gülzower Fachgespräche, Band 27. Messen, steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
- [23] Ozaki, Y., McClure, W.F. and Christy, A.A. (Eds.) (2006). *Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*, ISBN 978-0-471-6701-2, Wiley
- [24] Dould, M., Andree, H. and Hügler, T. (2005). Continuous Analysis of liquid pig manure with near-infrared spectroscopy (NIRS).
http://ltnet.lv-h.de/en/volltext/Lt20051/LT20051E_032_033.pdf
- [25] Peck, M.W. and Chynoweth, D.P. (1992). On-line Fluorescence-Monitoring of the Methanogenic Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 39, 1151-1160.
- [26] Sung, S., Liu, T. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion, *Chemosphere*, Vol 53, Issue 1, 43-52.

[27] Lay, J., Li, Y., Noike, T.(1998). The influence of pH and Ammonia Concentration on the Methane Production in High-Solids Digestion Processes, Water Environment Research, Vol. 70, No 5 (Jul. – Aug), 1075-1082.

Personliga meddelanden:
Ulf Martinsson, BEMAB

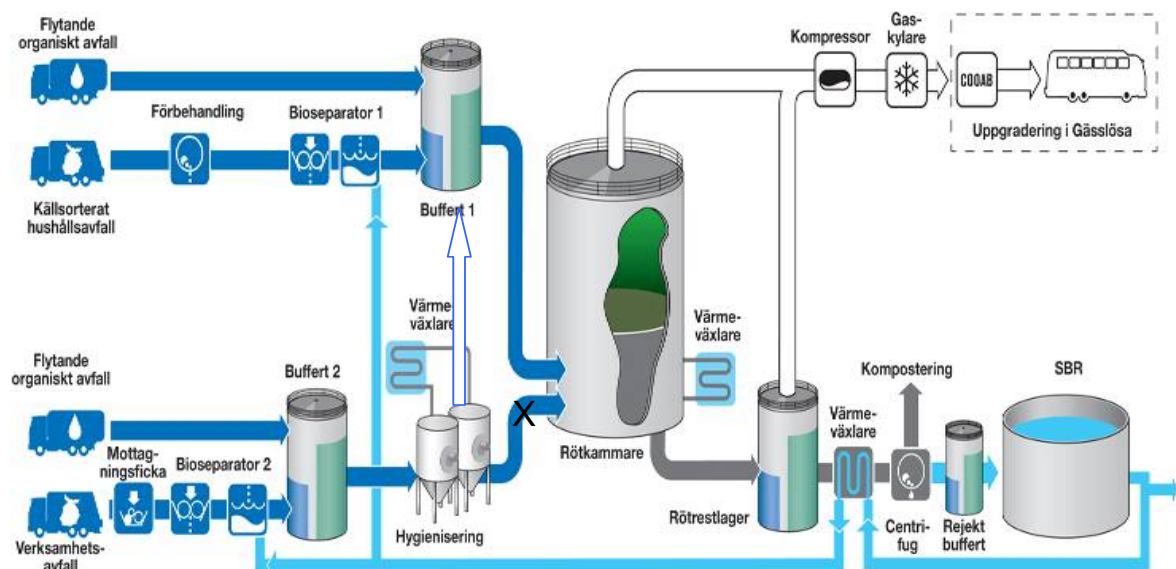
A Biogasanläggningen vid Sobacken

Mija Kanerot, BEMAB

A.1 Inledning

Borås Energi och Miljö's biogasanläggning vid Sobacken är dimensionerad för att kunna ta emot 30 000 ton organiskt avfall per år inkluderat hushållsavfall från ca 150 000 invånare. Förutom källsorterat hushållsavfall behandlas även både flytande och fast industriellt organiskt avfall (t.ex. slakteriavfall, produktionsspill från livsmedelsindustrin och överblivna livsmedel från butiker). En mindre del av producerad biogas används till uppvärmning av anläggningen medan den största delen uppgraderas till fordonskvalitet och används till renhållningsfordon, stadsbussar och personbilar. Rötresten avvattnas och komposteras för användning som jordförbättringsmedel medan processvätskan renas från kväve och återanvänds i processen. Överskott leds till reningsverket.

Ett övergripande processchema presenteras i Figur A1.



Figur A1. Processchema för Sobackens biogasanläggning.

Figure A1. Out-line of the anaerobic digestion process at Sobacken, Borås.

A.2 Byte av hygieniseringsmetod

Tidigare leddes allt material innehållande animaliska biprodukter till bufferttank 2 för att hygieniseras genom uppvärmning till minst 70°C under minst en timme varefter det blandades med övrigt material i bufferttank 1. Under våren 2009, dvs. under projektets gång skedde ett byte av hygieniseringsmetod. Nu sker all hygienisering i rötkammaren där varje partikel måste uppehållas minst tio timmar vid minst 52°C med en hydraulisk uppehållstid på minst 7 dygn. Med nuvarande metod finns en större flexibilitet i utnyttjandet av buffertvolymerna som medger en mer kontrollerbar beskickning av rötningsprocessen. Hygieniseringstankarna kan användas till uppvärmning efter behov.

A.3 Inkommande material

Avfallet som tas emot på biogasanläggningen behandlas på olika sätt innan det rötas. Hushållsavfallet från Borås sorteras i svarta plastpåsar och skiljs ut i en optisk sorteringsanläggning och blandas därefter med annat utsorterat hushållsavfall, varefter det leds till en förbehandling bestående av ett blandningskärl och en skruvpress. I skruvpressen avskiljs oönskat material varvid en organisk pressvätska återstår som pumpas till bufferttank 1 med volymen 650 m³.

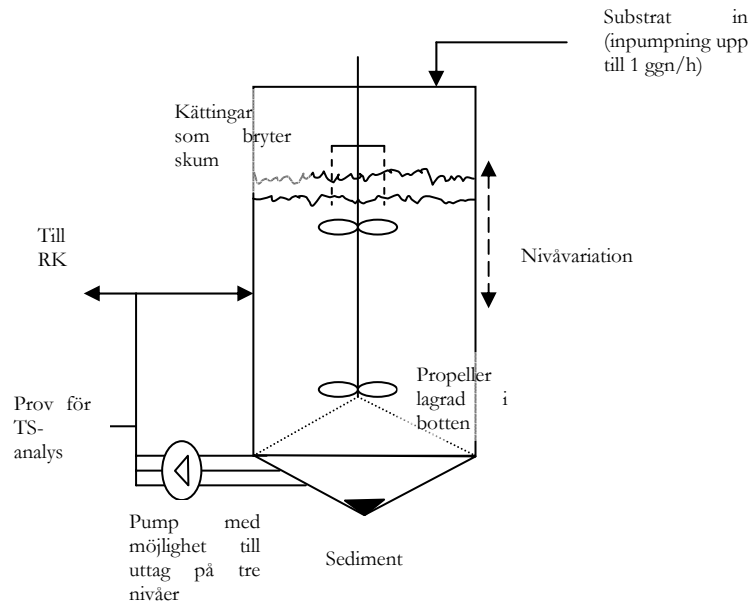
Det fasta materialet som kan bestå av t.ex. förpackat livsmedel och hundfoder går till en mottagningsficka som är utrustad med mixerskruvar i botten. Skruvarna krossar och blandar materialet som sedan transporteras upp till en kvarn och bioseparator där oönskat material frånsepareras. Slurryn transporteras därefter vanligtvis till bufferttank 2 med en volym på 200 m³. Det finns även möjlighet att pumpa till bufferttank 1. Allt inkommande material som är flytande pumpas direkt till någon av bufferttankarna vilket ger en flexibilitet i systemet.

Från bufferttank 2 går materialet till bufferttank 1 via satsvis matning till två före detta hygieniseringstankar där materialet kan värmas till önskad temperatur (kapacitet 70 °C) under valfri tid. Värmeväxlare utnyttjas för att hålla rätt temperatur. Från bufferttank 1 pumpas därefter materialet till rötkammaren.

A.4 Bufferttank 1 (BT 1)

Allt substrat blandas slutligen i Bufferttank 1. Bufferttanken har en volym på 650 m³ och den ungefärliga uppehållstiden är 5-7 dagar med en temperatur på 35-43°C, (dvs. i princip en mesofil hydrolysprocess). Torrsubstansen är ca 10 % och andelen organiskt material, VS (volatile solids) är ca 86 % av TS. pH-värdet är ca 5-6 och halten VFA (Volatile Fatty Acids) i substrattanken kan vara upp till ca 17 g/l. Detta innebär att vid en VS-halt på 10 % av våtvikt i BT1 kommer VFA att motsvara ca 17 % av VS-innehållet.

Bufferttanken har modifierats för att erhålla en bättre omblandning och därmed homogenare substrat (Figur A2). Nedre propellern har lagrats i botten för att kunna köras åt båda hållen. Det finns möjligheter till uttag på tre nivåer.

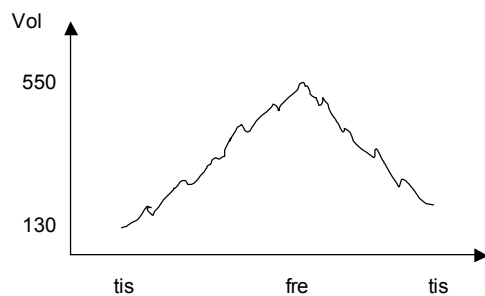


Figur A2. Bufferttank 1.

Figure A2. Buffer tank 1.

Bufferttank 1 fylls på kontinuerligt under arbetstid och material från bufferttank 2 pumpas via uppvärmningstankarna dygnet runt eller vad som krävs för logistiken, vilket innebär att utpumpning till RK kan ske samtidigt som BT1 fylls på. Inpumpningstiden till BT 1 begränsas av att en dygncykel ska rymma inpumpning, hygieniseringsfas (dvs. minst 10 timmars uppehållstid vid minst 52°C) samt utpumpning. Pumpkapaciteten regleras efter materialets TS-halt så att rätt mängd VS matas in i röt-kammaren vid varje tillfälle. Utpumpning av substrat från BT1 sker 1 gång/dygn med ett flöde på ca 10 m³/h under en period av ca 11 timmar.

Bufferttankens minsta fyllnadsvolym är ca 130 m³ och maximala fyllnadsvolym ca 550 m³. Nivåvariationen i tanken uppvisar ett veckovis mönster med den lägsta nivån på tisdag (Figur A3). Därefter kommer tanken att gradvis öka upp till 550 m³ samtidigt som inpumpning till röt-kammaren sker. På fredag nås maximal volym och under helgen fram till tisdag sker en gradvis minskning eftersom att röt-kammaren matas utan att bufferttanken fylls på.

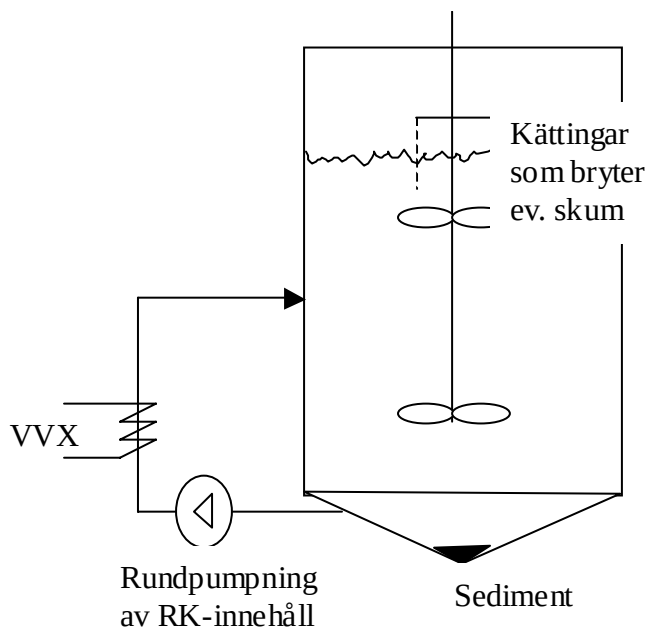


Figur A3. Principskiss på den veckovisa variationen av volymen substrat i bufferttank 1.

Figure A3. Principle figure of variation of substrate volume in buffer tank 1 during one week.

A.5 Rötkammare (RK)

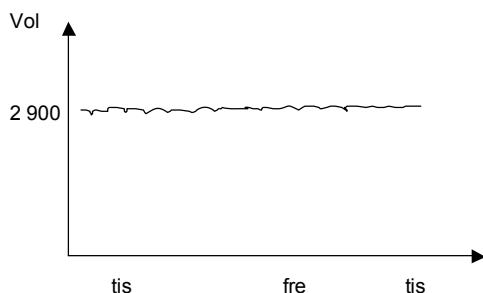
Rötkammaren har en totalvolym på 3 100 m³ (effektiv våtvolum 2 900 m³) och drivs vid börtemperatur 53 °C. Uppvärmning sker med värmeväxlare på slinga för rundpumpning (Figur A4). Omblandning sker med propellrar, rundpumpning samt via den gasproduktion som sker. Innehållet är relativt homogent och omblandning bedöms fungera bra. En eventuell flytfas är svårt att upptäcka då det inte finns något fönster. Troligtvis sker sedimentation av en del tungt, inert material. I RK sker den mikrobiella omsättningen av organiskt material till gas (huvudsakligen metan och koldioxid samt spårgaser i form av H₂S, H₂, NH₃, N₂). Gasen är vattenmättad, dvs. i gasen finns även H₂O innan torkning sker. Övertrycket i head-space är ca 20 mbar.



Figur A4. Rötkammare.

Figure A4. Anaerobic digester.

Vid inpumpning av substrat (35-43 °C) varierar nivån en dryg halvmeter i RK. (Figur A5). Inpumpning sker 1 gång/dygn strax efter att motsvarande volym tömts ut ur rötkammaren.



Figur A5. Principskiss på volymen i rötkammaren.

Figure A5. Principle figure of volume in the anaerobic digester.

A.6 Analysprogram och mätningar vid Sobackens biogasanläggning

Analysen görs på anläggningen enligt ett omfattande analysprogram som innefattar egenkontroll, hygienkontroll, certifieringskontroll mm. De specifika drift- och styrparametrar som mäts är listade i tabell A1-A3.

Tabell A1. Analyser på innehållet i BT1.

Table A1. Analyses of the content in BT1

Bufferttank 1			
Parameter	Frekvens	Analysmetod	Kommentar
TS	Kontinuerligt	Online	
TS	5 ggr/v	Torkugn	
VS	1 gång/v	Brännugn	
VFA	2 ggr/v	Spektrofotometer	
Ammoniumkväve	2 ggr/v	Spektrofotometer	
pH	1-2 ggr/v	Manuell pH-mätare	
Temperatur	1-2 ggr/v	Manuell termometer	
Totalkväve	1 gång/mån	FIA	Externt laboratorium
TOC	1 gång/mån	?	Externt laboratorium

Tabell A2. Analyser på rötkammarinnehållet.

Table A2. Analyses of the digester content

Rötkammare			
Parameter	Frekvens	Analysmetod	Kommentar
TS	1 ggr/v	Torkugn	
VS	1 gång/v	Brännugn	
pH	5 ggr/v	Manuell pH-mätare	
Alkalinitet	1 gång/v	manuell titrering	
VFA	5 ggr/v	Spektofotometer	
Ammoniumkväve	2 ggr/v	Spektofotometer	
Totalkväve	1 gång/mån	FIA	Externt laboratorium

Tabell A3. Analyser på inkommande substrat.

Table A3. Analyses of the substrate coming to the plant

Näringsvärdesanalys på specifika inkommande substrat			
Parameter	Frekvens	Analysmetod	Kommentar
TS	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
VS	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Ammoniumkväve	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Proteinhalt	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Kjeldahlkväve	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Fetthalt	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Kolhydrater	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
Energivärde	1-2 ggr/år		Externt laboratorium
COD (Cr)	1-2 ggr/år		Externt laboratorium

A.7 Driftdata

Med utgångspunkt från redovisad driftdata i excelark under perioden 2008-2009, har variation och nuläge, dvs. slutet av 2009 (inom parentes) angetts ungefärligt (Tabell A4).

Tabell A4. Data på anläggning och drift under 2008-2009.

Table A4. Plant and operation data during 2008-2009

			Börvärde	Kommentar
Reaktorvolym	m ³	3100 tot, 2900 våt		
Temp rötkammare	°C	56 - 53		
Temp cirk.slinga	°C	55,5 - 52,5		
Slam in	m ³ /d	ca 60 - 100 (80-90)		(max 250 m ³ /d)
Pumpkapacitet	m ³ /h	ca 7 - 40 (10)		1 inpumpning per dygn
TSin, substrat	%	5 - 13 (10)	> 10	
VSin, substrat	% av TS	ca 86		
Org belastning	kg VS/(m ³ ·d)	0,6 - 3 (2,5)		
HRT	d	20 - 30 (20)		
TS, reaktor	%	1,5 - 2,8 (2)	3	
VS, reaktor	% av TS	55 - 70 (65)		
pH, reaktor		7,7 - 8 (7,8)		
NH ₄ -N, reaktor	g/l	2,2 - 2,6 (2,3)	2,2	
Alk, BA reaktor	mg HCO ₃ /l	6 000 - 8 000 (7 000)		
Alk, TA reaktor	mg HCO ₃ /l	9 000 - 11 000 (10 000)		
BA/TA		0,6 - 0,8 (0,7)		
Organiska syror (VFA), reaktor	mg/l (Ac-ekv.)	2 000 - 4 000 (3 000)	3 000	
VFATA		0,45 - 0,60 (0,30)	0,30	
Utrötningsgrad	%	65 - 75 (70)		
Gasproduktion	m ³ /d	4 000 - 8 500 (6 500)		RG1.BF1 (gasmätaren på Sobacken)
Gasproduktion	m ³ / m ³ substrat	50-120 (100)		
Gasproduktion	m ³ /ton VS	550 - 750 (710)		Medräknat VFA in
Gasprod (volumetrisk)	m ³ /(m ³ _r ·d)	1,3 - 2,9 (2,2)		Uträknat: m ³ /d (RG1.BF1) div med RK-volym
CH ₄ -halt	%	62-75 (68)		
Metanproduktion	m ³ /d	2 700 - 5 800 (4 500)		Uträknat: m ³ /d * metanhalt
Metanproduktion	m ³ / m ³ substrat	34 - 80 (68)		Uträknat: m ³ /m ³ substrat * metanhalt
Metanproduktion	m ³ /ton VS	400 - 510 (480)		Medräknat VFA in
Metanprod (volumetrisk)	m ³ /(m ³ _r ·d)	0,88 - 2 (1,5)		Uträknat: m ³ /d (RG1.BF1) div med RK-volym

A.8 Driftstrategi

Intentionen är att öka gasproduktionen till ca 9 500 Nm³/d genom att utnyttja hela rötkammarens kapacitet. Målet är att komma upp i en belastning på 4,2 kgVS/m³/d. Hela processen ses över för att finna områden att optimera, till exempel:

- TS i substratblandningen ökade med ca 5 procentenheter efter att ha bytt ut en del utrustning i förbehandlingsstegen, vilket gör det möjligt att förlänga uppehållstiden i rötkammaren och på så vis få en ökad utrötningsgrad.
- Substratsammansättningen kommer att optimeras för att minska spädvattenmängden som tillsätts rötkammaren för att hålla kvävehalten i rötkammaren på en rimlig nivå.
- Försök med tillsats av spårämnet kobolt påbörjades i december 2009.
- Förhydrolysen i bufferttank 1 ska optimeras.

B Kontakter med företag som levererar efterfrågad mätteknik

Anatol Krozer, IMEGO

Inför samarbetet med företag som levererar mätteknik var strategin att finna de som dels kunde klara av kravspecifikationerna (Tabell B1) och dels hade intresse och förutsättningar att vara med i teknikutveckling och anpassning av instrument och mätmetoder. Biogasanläggningen i Borås kan erbjuda möjlighet till samverkan där kostnaderna fördelas på anläggning och samverkande företag och där företagen kan erbjudas att ta del av resultaten för utveckling av mätteknikerna anpassade för en växande marknad av rötningsanläggningar som rötar komplexa material.

Tabell B1. Sammanfattande kravspecifikationer för on-linemätning.

Table B1. Summarized demand specification for on-line measurement

Parameter to measure	Level	Measurement frequency	Pre-conditioning	Measurement point
COD (BOD - optional)	Very high $\approx$ 15% of VS	0,5h-1h		Buffer tank
Dry matter (DM, TS)	Very high (5%-10% total)	0,5h-1h		Buffer tank
Volatile solids (VS)	Very high $\approx$ 15% total	0,5h-1h		Buffer tank
TOC (optional)		0,5h-1h		Buffer tank
Volatile Fatty Acids (total)	0-20 000 mg/L	Few times/day		Anaerobic digester
Volatile Fatty Acids (2-4 specific acids, optional)	0-20 000 mg/L	Few times/day		Anaerobic digester
NH ₄ – N; ammonia nitrogen	0-6 g/L	Few times/day		Anaerobic digester
pH	4-9	Few times/day		Anaerobic digester

Med detta som utgångspunkt har följande företag kontaktats (Tabell B2).

Tabell B2. Kontaktade företag som bedöms kunna leverera efterfrågad mätteknik.

Table B2. Contacted companies with potential to deliver requested measurement technology

Företag	Företags-information	Webadress/ kontakt person	Mätparametrar	Resultat
Christian Berner group	Omsättning ca 20MSEK/år. Agent för många sensorikföretag	www.cbab.se Mats Moell	Ammonium, pH, K, klorid, filter	Intresse av att delta i utvecklingen
Mettler Toledo	10 000 anställda. Omsättning ca 1MRD US\$/år	http://us.mt.com/ Fredrik Einarsson	TGA	Intresse av att delta i utvecklingen
Hach Lange	2 500 anställda. Del av Danaher Corp., med 400 000 anställda.	www.hach-lange.com ; Per Lundström (PL)	TOC, COD, turbiditet	Efter initialt intresse ville företaget inte ställa upp med instrumentlån
Endress & Hauser		www.se.endress.com Patrick Augustin		Inget intresse; Klarar inte av våra krav
Applitek		www.applitek.com David Laurer	VFA, pH, alkalinitet	Inget intresse
LAR Analytik & Umwelt	30 anställda (Berlin) + 40 distributörer	www.lar.com c/o Lars Åberg, Vattenkvalité AB	COD	Intresse av att delta i utvecklingen
Vattenkvalité AB/WeeDo		Konsult www.weedo.se Magnus Paulsrud	prov-homogenisering	Intresse av att delta i utvecklingen
LECO corp.	1 000 anställda	www.leco.com Bernt Nordenmark	COD, TOC, TGA	Intresse av att delta i utvecklingen (hänvisar till SP)
S ::Can Mässtechnik	Nyetableerad	www.s-can.at Andreas Weigartner	TOC, COD (BOD), kväve, K ⁺ , fCl, pH	Intresse av att delta i utvecklingen. Vill utvärdera deras mätteknik
ITT, Germany	Del av ITT Industries. 40 000 anställda	itt.wedeco.de Joerg Mielcke	COD, BOD, kväve	Inget intresse; Tror inte att de klarar av kraven
Q-interline	Koppling till ABB Bomem FT technology	www.q-interline.com Anders Larsen	FTIR (VFA, ammonium)	Intresse av att delta i utvecklingen
Hf-sensor	ca 30 anställda	www.hf-sensor.de Sebastian Vogelei	Mikrovågor	Tror sig kunna uppfylla BEMABs krav på TS mätning
A-filter AB	ca 25 anställda	www.a-filter.se	Filterelement pumpar	Inget intresse; för komplexa prov, för liten marknad för att bära upp utvecklingskostnader

Av de redovisade företagskontakterna valde vi ut ett antal som bedömdes ha ett seriöst intresse för frågeställningarna och antingen kunde visa på kommersiella referenser eller kunde ställa upp med instrument för utvärdering av prover från BEMAB. Företagen redovisas i tabell B3.

Vi har valt leverantörer vars instrument utnyttjat två olika, och kompletterande, avkänningsprinciper:

De som tillhandahåller spektroskopiska mätningar. Dessa ger indirekt information om vilka ämnen som provet innehåller, men ger inget direkt svar om vad de totala (integrerade) koncentrationen är. Detta innebär att mätvärdena måste korreleras mot kända referensmetoder.

De som tillhandahåller integrerande metoder som ger ett direkt svar på vad den totala koncentrationen är, t.ex. bygger på att allt organiskt innehåll förbränns (på ett eller annat sätt).

Många instrument och mättekniker uppfyllde inte direkt de mätområdes- eller sammansättningskrav som behövdes för att mäta på prov från BEMABs anläggning. Detta innebär att minst två extra moment krävs innan man kan använda instrumentet:

Homogenisering/finfördelning och eventuell filtrering så att partikelstorleken anpassas till mätinstrumentet.

Provspädning för att nå rätt mät- och analysområde för instrumentet.

Vi valde därför att undersöka möjligheter för provhomogenisering som ett förbehandlingssteg där kontakt har knutits med bl.a. leverantörer av filter och skärande pumpar samt med en konsult WeeDo som utvärderade förbehandlingssteget.

I tabell B3 redovisas även koppling till de olika bilagor där mätteknikerna utvärderats.

Tabell B3. Företag som levererat utrustning eller deltagit inom projektet.

Table B3. Companies delivering instruments or was active in the project

Företag	Mätparametrar	Status/resultat	Webadress/ kontakt person
Christian Berner group	Jonselektiv elektrod för bestämning av ammonium i rötkammaren	Lånat ut instrument för jonselektiv elektrod (ammonium). Se Bilaga H	www.cbab.se Mats Moell
WeeDo	provhomogenisering	Utvärderade prover från BEMAB map homogenisering Se Bilaga E	www.weedo.se Magnus Paulsrud 0730 300 387
Hf-sensor	TS-mätning baserad på mikrovågsteknik	Inköpt och installerad instrument on line hos BEMAB Se Bilaga G	www.hf-sensor.de Sebastian Vogelei
Q-Interline	IR-spektroskopi (tex FT-NIR) för analys av specifika VFA och ammonium i rötkammaren	Installerade hyrd mätutrustning on-line hos BEMAB Se Bilaga J	www.q-interline.com Jonas Carlsson
LAR Analytik & Umwelt	Integrerande COD	Utvärderade teknik på BEMABs prover, se Bilaga E	www.lar.com c/o Lars Åberg, Vattenkvalité AB
S::Can Mässtechnik	IR – spektroskopi (kemisk specifik bestämning av VFA), TOC, COD (BOD), kväve, K ⁺	Utvärderade teknik på BEMABs prover, Utfallet redovisas i Slutrapporten	www.s-can.at Andreas Weigartner Niklas Strömbeck (niklas.strombeck@luode.net)

C Bestämning av torrsubstanshalt (TS) och glödförlust (VS) för substratblandningar med pH-justering

Eskil Sahlin, SP

Studie I (Bilaga C)

C.1 Inledning

Torrsubstanshalt (TS) och glödförlust (VS) för substratblandning används ofta som styrparametrar vid kontroll av belastningen under rötning. Typiskt så bestäms TS genom vägning före och efter torkning vid 105 °C, och VS bestäms i ett efterföljande steg genom vägning före och efter inaskning vid 550 °C. Substratblandningen innehåller relativt höga halter av flyktiga karboxylsyror (VFA) (som här innefattar ättiksyra (etansyra), propansyra, butansyra och pentansyra). Dessa förångas delvis under torksteget (vid 105 °C). För att bättre kunna kontrollera belastningen vill man att VFA ska ingå i både TS- och VS-värdet.

Syftet med denna undersökning är att

- ta reda på hur mycket av VFA som försvinner under torksteget i en traditionell TS- och VS-bestämning
- beskriva kemiskt vad som händer under torksteget och inaskningssteget
- undersöka om man kan få VFA att ingå i TS och VS genom att tillsätta ett överskott av NaOH

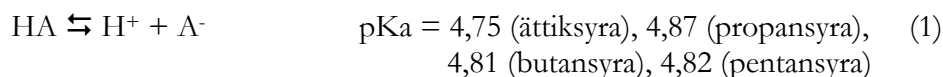
C.2 Metoder

En del TS-bestämningar gjordes manuellt genom vägning av prov före och efter torkning vid 105 °C i ugn efter 5 och 21 h. Innan vägning fick proverna svalna till rumstemperatur i excikator.

Andra TS-bestämningar samt VS-bestämningar gjordes med ett termogravimetriskt instrument. TS bestämdes då genom vägning av prov före och under torkning i ugn vid 105 °C i kvävgas-atmosfär. Proverna hettades upp relativt snabbt (2 °C/min) till 105 °C och hölls sedan vid denna temperatur tills en konstant vikt erhöles. VS bestämdes i ett efterföljande steg genom vägning av prov före och under inaskning i syrgas vid 550 °C. Efter TS-bestämningen hettades proverna upp relativt snabbt (20°C/min) till 550°C och hölls sedan vid denna temperatur tills en konstant vikt erhöles.

C.3 Beskrivning av kemin vid bestämning av TS

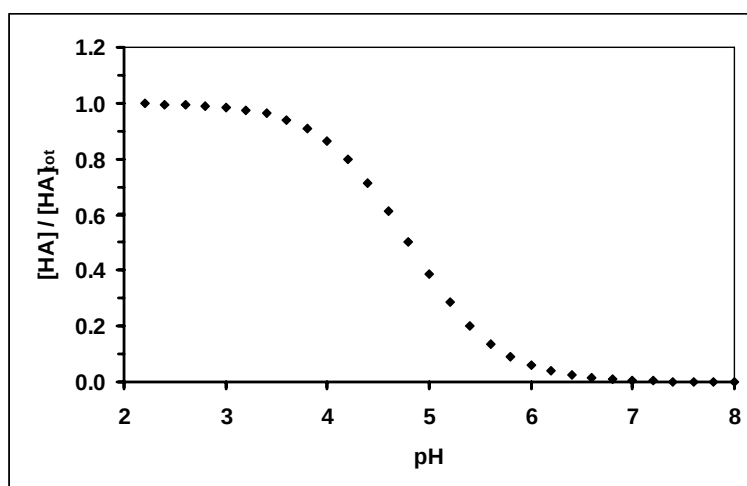
För en karboxylsyra, HA, så gäller att



Beroende på pH kommer alltså syran att vara delvis dissocierad. Andelen protonerad syra, HA, kan beräknas från

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}]_{\text{tot}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a} + 10^{-\text{pH}}} \quad (2)$$

där $[\text{HA}]/[\text{HA}]_{\text{tot}}$ är koncentrationen av protonerad syra dividerat med totala koncentrationen av syra. Andelen protonerad syra för en syra med $\text{pK}_a = 4,8$ visas i figur C1.



Figur C1. Andelen protonerad syra som funktion av pH för en syra med $\text{pK}_a = 4,8$.

Figure C1. Fraction protonated acid as a function of pH for an acid with $\text{pK}_a = 4,8$.

Under torksteget vid 105 °C kommer vatten och flyktiga HA att förångas. Vid $\text{pH} \ll \text{pK}_a$ är andelen HA relativt stor och totalmängden icke-förångad HA kommer att minska relativt snabbt. Detta studerades genom att bestämma TS i artificiella lösningar av 1 % eller 5 % karboxylsyra (där karboxylsyror är till största delen protonerade). Resultat redovisas i tabell C1.

Tabell C1. TS i artificiella lösningar av 1 % eller 5 % karboxylsyra.**Table C1. TS in artificial solutions of 1 % or 5 % carboxylic acid**

Testsubstans HA	Halt (%)	TS (torktid vid manuell bestämning) (%)		Manuell bestämning eller TGA
Ättiksyra	1,0	<0,01 (5 h)	<0,01 (16 h)	Manuell
Propansyra	1,0	<0,01 (5 h)	<0,01 (16 h)	Manuell
Pentansyra	1,0	<0,01 (5 h)	<0,01 (16 h)	Manuell
Ättiksyra	5,0	<0,05 (5 h)	<0,05 (16 h)	Manuell
Ättiksyra	5,0	1,2		TGA

Detta visar att alla karboxylsyrona förångas när de är protonerade vid manuell torkning vid 105 °C. Vid bestämning med TGA förångas inte karboxylsyrona helt när de är protonerade. En möjlig förklaring till detta kan vara att syrona förångas relativt långsamt och att de inte hinner förångas helt vid TGA-bestämningen (som avslutas när en relativt konstant massa har erhållits). Torkningen vid manuell bestämning pågår under längre tid.

TS för ett artificiellt prov där pH har satts till 5,25 (dvs. pH liknande substratblandning) redovisas i tabell C2.

Tabell C2. TS i ett artificiellt prov där pH har satts till 5,25.**Table C2. TS in an artificial sample where pH has been adjusted to 5,25**

Testsubstans HA	Halt (%)	TS ¹ (torktid vid manuell bestämning) (%)		Manuell bestämning eller TGA
Ättiksyra, pH 5,25 med NaOH	5,0	2,5 (5 h)	2,6 (16 h)	Manuell
Ättiksyra, pH 5,25 med NaOH	5,0	3,4		TGA

1) TS för en blank (dvs. vatten med NaOH) har subtraherats bort.

Vid pH 5,25 är andelen protonerad ättiksyra ca 0,25 och förlusten av ättiksyra är då mindre än för en lösning med ren ättiksyra (se ovan). Vid TGA-bestämningen försvinner mindre andel ättiksyra än vid manuell bestämning. Observera att om en del karboxylsyra förångas under torksteget så kommer pH att öka under torkningen vilket kommer att minska förångningen av karboxylsyra.

Vid $\text{pH} \gg \text{pK}_a$ är andelen protonerad syra relativt liten och totalmängden icke-förångad syra kommer att minska betydligt långsammare än vid $\text{pH} \ll \text{pK}_a$. Vid tillsats av NaOH så att $\text{pH} > 11$ kommer syran att deprotoneras helt (andelen $\text{HA} < 10^{-6}$) enligt



Efter torkningen vid 105 °C är det därför möjligt att all karboxylsyra kan finnas kvar i fast form som natriumsalt, NaA, medan det bildade vattnet i reaktion (3) har förångats. Massan av detta vatten, m_{vatten} , kan uttryckas som

$$m_{\text{vatten}} = m_{\text{HA}} \times \frac{M_{\text{vatten}}}{M_{\text{HA}}} \quad (4)$$

där m_{HA} är massan karboxylsyra som förångas i frånvaro av NaOH, och M_{vatten} och M_{HA} är molvikten för vatten respektive karboxylsyra. För att testa om ekvation (4) gäller så bestämdes TS för artificiella lösningar av 1 % eller 5 % karboxylsyra efter tillsats av ett överskott av NaOH. Resultat redovisas i tabell C3.

Tabell C3. TS i artificiella lösningar av 1 % eller 5 % karboxylsyra efter tillsats av NaOH.**Table C3. TS in artificial solutions of 1 % or 5 % carboxylic acid after addition of NaOH**

Testsubstans HA	Halt (%)	TS efter tillsats av NaOH ¹ (torktid vid manuell bestämning) (%)	$M_{\text{vatten}} / M_{\text{HA}}$	Teoretiskt värde på TS enl. ekvation (4) (%)	Manuell bestämning eller TGA
Ättiksyra	1,0	0,89 (5 h) 0,55 (16 h)	18/60=0,30	$1,0 \times (1-0,30) = 0,70$	Manuell
Propansyra	1,0	1,1 (5 h) 0,66 (16 h)	18/74=0,24	$1,0 \times (1-0,24) = 0,76$	Manuell
Pentansyra	1,0	0,81 (5 h) 0,74 (16 h)	18/102=0,18	$1,0 \times (1-0,18) = 0,82$	Manuell
Ättiksyra, pH 5,25 med NaOH	5,0	Ca 3,3-5,0 (dålig reproducerbarhet)	18/60=0,30	$5,0 \times (1-0,30) = 3,5$	TGA

1) TS för en blank (dvs. vatten med tillsatt NaOH) har subtraherats bort.

Experimentella TS-värden är ca 0,6-0,8 %, dvs. betydligt lägre än 1 %. Från dessa data är det inte möjligt att avgöra om karboxylsyra eller bildat vatten i reaktion (3) (eller båda två) har förångats under torksteget. De experimentella TS-halterna överensstämmer dock ganska bra med de teoretiska TS-halter man skulle få om ekvation (4) gäller.

TS bestämdes också för substratblandning utan och med tillsats av ett överskott av NaOH. Resultatet redovisas i tabell C4.

Tabell C4. TS i substratblandning utan och med tillsats av NaOH.**Table C4. TS in substrate mixture without and with addition of NaOH**

Prov	TS utan tillsats av NaOH (torktid vid manuell bestämning) (%)	TS efter tillsats av NaOH ¹ (torktid vid manuell bestämning) (%)	Manuell bestämning eller TGA
Substratblandning	4,2 (5 h) 3,9 (16 h)	4,5 (5 h) 4,5 (16 h)	Manuell
Substratblandning	4,5	4,5	TGA

1) TS för en blank (dvs. vatten med tillsatt NaOH) har subtraherats bort.

I en substratblandning med pH 5,0-5,5 kommer andelen protonerad karboxylsyra att vara 0,39-0,17. Om A^-/HA är det dominerande buffertsystemet så kommer en förångning av karboxylsyra att leda till att pH ökar under torkningen. Om substratblandningen dessutom innehåller ammoniumjoner, NH_4^+ , i en relativt hög halt så borde ammoniak avdunsta vilket borde motverka pH höjningen. Vill man studera detta mer borde kunde man kunna bestämma pH under torkning genom att plocka ut fraktioner under torkningen och bestämma pH i dessa (vid rumstemperatur).

C.4 Beskrivning av kemin vid bestämning av VS

Beroende på pH så har VFA förångats helt eller delvis under torksteget och den massa VFA som förångats kan därför inte bidra till VS-värdet.

Med en initial tillsats av NaOH finns VFA kvar, åtminstone delvis, som natriumsalt, NaA. Under VS-bestämningen inaskas provet vid 550 °C. VS bestämdes med TGA i några olika prover och resultaten redovisas i tabell C5.

Tabell C5. VS i olika prover bestämda med TGA.

Table C5. VS in different samples determined with TGA

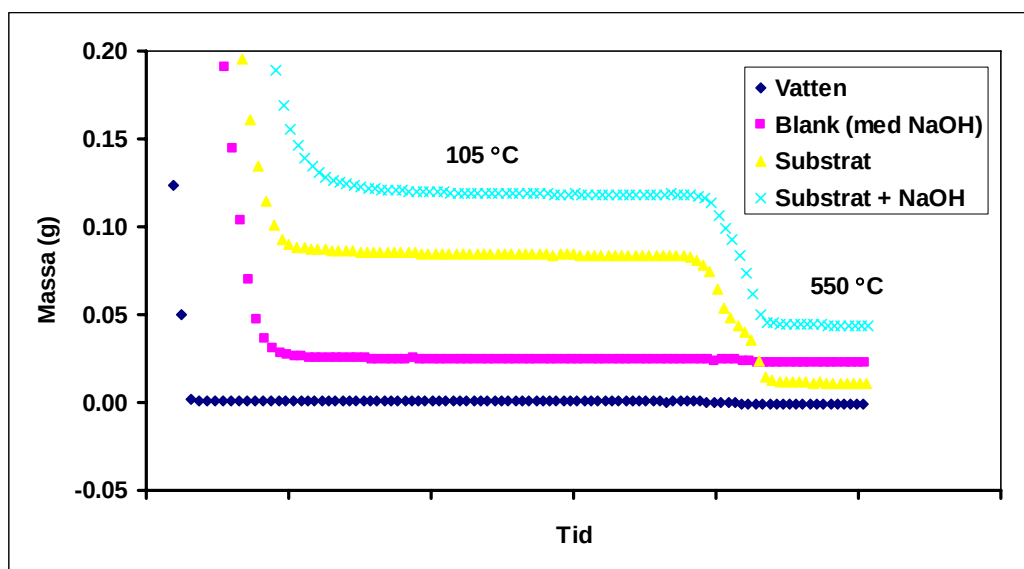
Prov	VS utan tillsats av NaOH i överskott ¹ (%)	VS efter tillsats av NaOH i överskott ¹ (%)	Manuell bestämning eller TGA
Substratblandning	3,7	3,5	TGA
5 % ättiksyra, pH 5,25 med NaOH	2,2	Ca 1,0-2,3 (dålig reproducerbarhet)	TGA

1) VS för en blank (dvs. vatten med tillsatt NaOH) har subtraherats bort.

Det är inte känt vilket natriumsalt som finns kvar efter inaskningen och det är därför svårt att tolka resultaten.

C.5 TGA-kurvor

Några utvalda TGA-kurvor redovisas i figur C2 för att visa vad som händer under bestämning av TS och VS.



Figur C2. TGA-data från torkning och askning av 2 g prov.

Figure C2. TGA data from drying and ashing of 2 g sample.

Studie II (Bilaga C)

C.6 Inledning

Typiskt för substratblandning vid avfallsanläggningen Sobacken (Borås Energi och Miljö) är att TS-halter ligger runt ca 5-10 % och att VFA-halter ligger runt ca 0,5-1,5%. Detta innebär att VFA utgör ca 15-20 % av TS, men en relativt stor andel av VFA förloras troligen i torksteget och kommer inte att ingå i TS eller i en efterföljande bestämning av VS. Möjligen kan andelen VFA som förloras i torksteget vara beroende av torktiden. För att bättre kunna kontrollera belastningen är det önskvärt att all VFA ingår i TS- och VS-värdet.

Syftet med denna undersökning är att

- undersöka om man kan få VFA att ingå i TS och i VS genom att justera pH till basiska pH
- ta reda på hur mycket av VFA som försvinner under torksteget i en traditionell TS-bestämning
- beskriva kemiskt vad som händer under torksteget

I en tidigare studie har försök gjorts med att sätta till natriumhydroxid (NaOH) i ett överskott vilket inte fungerade tillfredsställande. I denna studie fortsätter försöken att få VFA att ingå i TS- och VS-bestämningar genom att pröva några icke-hydroxidbaserade salt.

C.7 Kort beskrivning av kemin vid bestämning av TS för substratblandningar utan och med pH-justering

Utan pH-justering

Se bilagekapitel C3 för kemisk beskrivning.

I substratblandningar är pH ca 5,2 och förluster av flyktiga HA är då mindre men ej försumbara.

Med pH-justering

Vid $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{a,HA}}$ är andelen protonerad syra relativt liten och totalmängden icke-förångad syra kommer att minska betydligt långsammare än vid $\text{pH} \ll \text{pK}_{\text{a,HA}}$. Lösningen kan göras basisk genom att sätta till en koncentrerad lösning av antingen ett hydroxidsalt eller ett icke-hydroxidbaserat salt. Salter som tillsätts kommer naturligtvis att bidra till TS och man måste därför göra en blankkorrigering (där blanken består av enbart saltlösning).

Hydroxidsalt – Om NaOH tillsätts i ett överskott så kommer syran att vara helt deprotonerad (andelen $\text{HA} < 10^{-6}$) enligt



vilket innebär att det bildas vatten som kan avdunsta. Massan av detta vattent, m_{vatten} , kan uttryckas som

$$m_{\text{vatten}} = m_{\text{HA}} \times \frac{M_{\text{vatten}}}{M_{\text{HA}}} \quad (4)$$

där m_{HA} är den massa HA har reagerat i reaktion (3), och M_{vatten} och M_{HA} är molvikten för vatten respektive HA. Om det finns olika (organiska såväl som oorganiska) specier som kan fungera som syror (HB, HC, HD,) närvarande i substratblandningen så kommer m_{vatten} att fås från

$$m_{vatten} = M_{vatten} \times \left(\frac{m_{HA}}{M_{HA}} + \frac{m_{HB}}{M_{HB}} + \frac{m_{HC}}{M_{HC}} + \frac{m_{HD}}{M_{HD}} + \dots \right) \quad (5)$$

där m_{HA} , m_{HB} , m_{HC} , m_{HD} , är massan av HA, HB, HC, HD, som reagerar med hydroxidjoner, och M_{HA} , M_{HB} , M_{HC} , M_{HD} , är molvikten för HA, HB, HC, HD, Eftersom $m_{vatten} = 0$ för blanken borde inte blankkorrigeringen fungera. Dessutom, eftersom m_{HA} , m_{HB} , m_{HC} , m_{HD} , är okända både kvalitativt och kvantitativt är det inte heller möjligt att beräkna m_{vatten} . Resultaten nedan visar dessutom att en ren NaOH-lösning som torkas in håller kvar lite vatten vilket gör att det är svårt att beskriva det torkade materialet. Även mindre mängder koldioxid kommer att tas upp under torkningen.

Icke-hydroxidbaserade salt - För att undvika att det bildas vatten prövas i denna studie tillsats av några basiska salter. Tre olika salt har testats natriumkarbonat (Na_2CO_3), natriumfosfat (Na_3PO_4) och kaliumfosfat (K_3PO_4). Dessa har valts eftersom de ger en relativt basisk lösning och utgörs av relativt vanliga oorganiska joner. För fosfatlösningar (där PO_4^{3-} finns närvarande i ett överskott) gäller att:



I likhet med NaOH visar resultaten nedan att lösningar av Na_3PO_4 och K_3PO_4 håller kvar vatten vid torkning vilket gör att det är svårt att beskriva det torkade materialet. Troligen tas även mindre mängder koldioxid (CO_2) upp under torkningen.

C.8 Experimentellt

Enbart TS-bestämningar - Vid enbart TS-bestämningar användes om inget annat anges burkar av polyetylen (PE) (av sorten LDPE eller HDPE) som torkkärl. Torkning gjordes i ugn utan eller med fläkt vid 105 °C. Vägning av kärl (tomma eller med vätska) gjordes efter torkning och avsvälning i excikator. Massorna bestämdes med en våg med en upplösning på 0,0001 g. Torkningen fortsatte sedan ytterligare en kort tid för att kontrollera att massan var relativt konstant. Värden som anges är medelvärde av dubbelprov om inget annat anges.

TS- och VS-bestämningar - Om både TS- och VS-bestämningar gjordes användes kärl av keramik. Torkning gjordes i ugn utan eller med fläkt vid 105 °C. Efter vägning fortsatte torkningen ytterligare en kort tid för att kontrollera att massan var relativt konstant. Inaskning skedde sedan i muffelugn vid 550 °C. Massorna bestämdes med en våg med en upplösning på 0,0001 g efter avsvälning i rumstemperatur. Värden som anges är medelvärde av dubbelprov om inget annat anges.

Homogenisering av substratblandningar gjordes med en mixer (vid Sobacken).

C.9 Resultat

Behållare för TS- och VS-bestämningar

För att korta ner analystiden har en snabbmetod för TS-bestämningar testats. I denna metod torkas relativt små provvolymen i ”koppar” som viks ihop av aluminiumfolie med ett glasfilter i botten. Man kan på så sätt snabbt torka proverna och bestämma massorna (före och torkning) med relativt låg mätosäkerhet. Detta förfaringssätt gav resultat som var svåra att förklara och man kan misstänka att aluminium löses upp delvis av de basiska lösningar som används.

Även glas angrips långsamt i basiska lösningar och för att vara helt säker på att de basiska lösningarna inte reagerar med torkbehållarna användes burkar av polyetylen (PE) (av sorten HDPE eller LDPE) vid enbart TS-bestämningar. Dessa är dock inte ideala. Deras massa ändras relativt mycket vid avsvulning och efter en tid blir de dessutom sköra och spricker lätt.

Vid både TS- och VS-bestämningar med Na_3PO_4 användes koppar av keramik. TS-bestämningarna verkar inte påverkas av att man använder keramik.

TS-bestämningar med pH-justering på lösningar av ättiksyra (HAc)

Tabell C6 visar resultat för försök där TS för lösningar av 5,0 % ättiksyra (HAc) bestäms med pH-justering med olika några olika salt. Salterna har tillsats i ett överskott men storleken på överskottet kan skilja sig för olika salter. Överskottet ska dock vara så stort att HA konsumerar högst hälften av mängden bas, dvs. pH i lösningen ska vara minst lika med pK_a för basen.

Tabell C6. Test med olika salter för pH-justering**Table C6. Tests with different salts for adjustment of pH.**

Salt	Syra/bas-par	Experimentellt	pK _a	TS för enbart saltlösning (%)		TS för lösning av HAc med pH-justering ¹ (%)	
				Teoretiskt (utan vatten)	Erhållet	Teoretiskt	Erhållet
NaOH	-	2,50 ml 5% HAc + 0,50 ml 30% NaOH	-	30	39	5,0	3,7
Na ₂ CO ₃	HCO ₂ ⁻ / CO ₂ ²⁻	2,00 ml 5% HAc + 3,00 ml 15% Na ₂ CO ₃	10,2	15	15	5,0	2,7
Na ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	1,25 ml 5% HAc + 10,0 ml 5,0% Na ₃ PO ₄	12,7	5,0	5,7	5,0	3,5
K ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	2,00 ml 5% HAc + 4,00 ml 30% K ₃ PO ₄	12,7	30	35	5,0	ca 0

1) pH-justering har gjorts med saltlösning och resultatet har blankkorrigerats (blanken består av enbart saltlösning).

Tabell C7. Test med olika mängd Na₃PO₄ för pH-justering.**Table C7. Tests with different amount of Na₃PO₄ for adjustment of pH**

Volym 5,0% HAc (ml)	Volym 5,0% Na ₃ PO ₄ (ml)	Mängd salt / mängd HAc (mol/mol)	TS för lösning av HAc med pH-justering ¹ (%)	
			Teoretiskt	Erhållet
1,25	10,0	3,0	5,0	3,5
1,25	7,50	2,3	5,0	4,3
1,25	3,75	1,1	5,0	4,3

1) Resultatet har blankkorrigerats (blanken består av enbart Na₃PO₄-lösning).

I ett annat försök har förhållandet mellan mängd HAc och mängd Na_3PO_4 varierats och resultatet visas i tabell C7.

Resultaten för de olika salterna diskuteras nedan.

NaOH – NaOH verkar inte kunna torkas helt vid 105 °C. Man ser (visuellt) också att det finns fukt kvar i saltet även efter relativt långa torktider. Eftersom dessutom vatten bildas när hydroxid plockar upp en proton (se avsnitt 2.2.1) så anses inte NaOH vara lämpligt att justera pH med.

Na_2CO_3 – Na_2CO_3 kan torkas helt vid 105 °C men TS för 5,0 % HAc lösning med pH-justering med Na_2CO_3 blir 2,7 % (dvs. ett utbyte på ca 54 %). En förklaring kan vara att det pH som uppnås med Na_2CO_3 är för lågt ($\text{pK}_a = 10.2$ för $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) för att förhindra förångning av HAc.

Na_3PO_4 – Na_3PO_4 en relativt låg löslighet som är något mer än 5 % vid rumstemperatur. TS för 5,0 % HAc-lösning med pH-justering med Na_2CO_3 blir 3,5 % (dvs. ett utbyte på ca 70 %) (se tabell C1). TS för en ren saltlösning av 5,0 % Na_3PO_4 blir 5,7 % vilket innebär att Na_3PO_4 inte kan torkas helt vid 105 °C. I litteraturen finns det uppgift om att Na_3PO_4 behåller en vattenmolekyl (ända upp till temperaturer som används vid inaskningsbestämningar), dvs. man får alltid $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kvar vid torkning. Detta ska då resultera i ett TS-värde på 5,7 % för en 5,0 % Na_3PO_4 -lösning, vilket också erhålls experimentellt. Detta försvårar utvärderingen av TS eftersom mängden vatten som finns kvar kan variera mellan prover, och mellan prov och blank. Detta innebär dessutom att vattnet som hålls kvar kan ingå i en glödförlust. Om man sätter till ett mindre överskott av Na_3PO_4 får man TS-värden för 5,0 % HAc-lösning som är ca 4,3–4,4 %, dvs. utbyten på ca 85-90 % (se tabell C2).

K_3PO_4 – Lösligheten för K_3PO_4 är betydligt högre än för Na_3PO_4 . K_3PO_4 verkar dock hålla kvar vatten vid torkning vid 105 °C (precis som Na_3PO_4). Detta leder till att blankkorrigerade värden för en 5,0 % HAc-lösning blir ca 0 (enskilda bestämningar låg mellan 1 och -2 %), dvs. blankkorrigerering fungerar inte.

TS-bestämningar med pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning

Tabell C8 visar resultaten av TS-bestämningar med och utan pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning (från 2009-02-18) med och utan tillsats av 5,0 % HAc till substratblandningen.

Tabell C8. TS-bestämningar med och utan pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning med och utan tillsats av 5,0 % HAc till substratblandningen

Table C8. Determination of TS with and without adjustment of pH with Na_3PO_4 in substrate mixture with and without addition of 5,0 % HAc to the substrate mixture.

	Utan pH-justering	Med pH-justering med Na_3PO_4 ²
TS för substratblandning ¹ (%)	5,8	6,9
TS för substratblandning ¹ + 5,0% HAc (%)	5,6	10,5
Utbyte för tillsats av 5,0% HAc (%)	-4	72
TS för substratblandning ¹ + 5,0% pentansyra (%)	5,6	11,1
Utbyte för tillsats av 5,0% pentansyra (%)	-4	84

1) Substratblandning är från 2009-02-18 och har homogeniserats. Analys vid Sobacken ger TS 5,71 %, VS 85,8 % av TS, VFA 12 g/l, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 1,4 g/l, pH 5,09.

2) pH-justering med Na_3PO_4 görs genom att sätta till 22,5 ml 5,0 % Na_3PO_4 till 7,50 ml prov.

Utbytet för en tillsats av 5,0 % HAc med pH-justering med Na_3PO_4 är ca 70-75 %. Utan pH-justering är det svårare att tolka resultatet eftersom tillsatsen av HAc kan påverka (sänka) pH i provet. Ökningen i TS för substratblandning vid pH-justering med Na_3PO_4 är 1,1 % och analys vid Sobacken ger att VFA är 1,2 % (med Hach Lange). En grov uppskattning är då att praktiskt taget all VFA förlorades vid torkning utan pH-justering med Na_3PO_4 . Man ska dock komma ihåg att alla lösningarna torkades tills alla lösningar var torra dvs. de torkades lika länge. Eftersom lösningar utan Na_3PO_4 har en betydligt mindre volym än lösningar med Na_3PO_4 har lösningar utan Na_3PO_4 varit torra relativt lång tid vid 105 °C (längre tid än nödvändigt), och detta kan eventuellt resultera i att relativt mycket VFA har förångats. Uppskattningen att all VFA har förlorats utan pH-justering känns osäker.

Tillsats av 5,0 % pentansyra ger liknande resultat som för 5,0 % ättiksyra. Möjligen är utbytet med pH justering något högre.

TS- och VS-bestämningar med pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning

Tabell 4 visar resultaten av TS- och VS-bestämningar med och utan pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning (från 2009-02-18) med och utan tillsats av 5,0 % HAc till substratblandningen. Försöken har gjorts i keramikkoppar.

Tabell C9. TS- och VS-bestämningar med och utan pH-justering med Na_3PO_4 på substratblandning med och utan tillsats av 5,0 % HAc till substratblandningen.

Table C9. Determination of TS and VS with and without adjustment of pH with Na_3PO_4 in substrate mixture with and without addition of 5,0 % HAc to the substrate mixture.

	Utan pH-justering	Med pH-justering med Na_3PO_4 ²
TS för substratblandning ¹ (%)	6,0	6,8
TS för substratblandning ¹ + 5,0% HAc (%)	5,7	10,5
VS för substratblandning ¹ (%)	5,2	5,8
VS för substratblandning ¹ + 5,0% HAc (%)	4,9	9,3
VS/TS för substratblandning ¹ (%)	86	86
VS/TS för substratblandning ¹ + 5,0% HAc (%)	Ej relevant	Ej relevant

1) Substratblandning är från 2009-02-18 och har homogeniserats. Analys vid Sobacken ger TS 5,71 %, VS 85,8 % av TS, VFA 12 g/l, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 1,4 g/l, pH 5,09.

2) pH-justering med Na_3PO_4 görs genom att sätta till 12,0 ml 5,0 % Na_3PO_4 till 4,00 ml prov.

I tabell C9 så anger ”VS för substratblandning (utan eller med tillsats av HAc)” VS i förhållande till provet, medan ”VS/TS för substratblandning” anger VS i förhållande till TS vilket är det vanliga sättet att ange VS på.

Eftersom vatten finns kvar efter torkning vid 105 °C är det troligt att detta vatten helt eller delvis avgår under inaskningen. TS för en ren Na_3PO_4 -lösning (dvs. en blanklösning) efter ”torkning” vid 550 °C blir 5,4 %. Från ovan är det känt (se tabell C6) att TS för samma lösning efter torkning vid 105 °C blir 5,7 %. Under inaskningen vid 550 °C släpper alltså Na_3PO_4 ca hälften av det vatten som fanns kvar efter torkning vid 105 °C. Eftersom vatten avgår under inaskningen måste VS-halten blankkorrigeras vid VS-bestämningar med pH-justering. Detta har därför gjorts i tabell C9.

Från resultaten i tabell C9 kan utläsa att utbytet för tillsats av 5,0 % HAc är 73 % för TS-bestämningen och 69 % för VS-bestämningen, dvs. utbytet för en tillsats av 5,0 % HAc till substratblandning är ca 70-75% för både TS- och VS-bestämningen.

Bidrag från ammonium till TS

Det är relevant att känna till om ammonium (NH_4^+) avgår under torksteget vid 105 °C. TS för substratblandning (från 2009-02-18) bestämdes därför med och utan tillsats av 1,2 % ammoniak (NH_3). Man fann då att all NH_3 avgår vid torksteget.

C.10 Diskussion och slutsatser

Utan pH-justering har man relativt stora förluster av VFA vid bestämning av TS och VS. Det är svårt att uppskatta hur mycket som förloras och andelen som förloras kan troligen bero på t.ex. torktiden och provets ursprungliga pH.

Eftersom det salt som tillsätts för att justera pH kommer att bidra till TS måste man göra en blankkorrigering (där blanken består av enbart saltlösningen). Både Na_3PO_4 och K_3PO_4 håller kvar vatten och mängden vatten som hålls kvar kan vara olika för "blankmätningen" och "provsmätningen". Bidraget till TS från saltet dominerar också kraftigt TS, dvs. vid blankkorrigeringen subtraheras ett stort tal från ett annat. Av ovan följer att det är stora problem att bestämma TS med pH-justering.

Eftersom man har tillsatt en relativt stor mängd salt vid pH-justeringen kommer VS att erhållas från skillnaden mellan två relativt stora massor. Dessutom släpper Na_3PO_4 cirka hälften av det vatten som fanns kvar efter torkningen vilket innebär att även VS måste blankkorrigeras. Det är därför stora problem att också bestämma VS med pH-justering.

Trots detta verkar pH-justering med Na_3PO_4 fungera relativt bra för TS-bestämningar för lösningar av små karboxylsyror. Utbytet för en "extrem" lösning som 5,0 % ättiksyra är ca 85-90 %. Utbytet för en tillsats av 5,0 % HAc till en substratblandning är däremot lägre, ca 70-75 %. Tillsats av pentansyra ger liknande resultat som för HAc, men möjligen är utbytet något högre för pentansyra än för HAc. Vid VS-bestämningar blir utbytet för en ursprunglig tillsats av 5,0 % HAc till en substratblandning ca 70 %.

Det är inte klart varför Na_3PO_4 fungerar betydligt bättre än K_3PO_4 . Möjligen kan det hänga samman med att vid användning Na_3PO_4 befinner man sig från början relativt nära maximal löslighet för Na_3PO_4 . Under torkningen borde man därför relativt tidigt få utfällning av Na_3PO_4 och blankmätningen kommer därför att likna provsmätningen relativt bra. Vid användningen av K_3PO_4 (som har högre löslighet än Na_3PO_4) befinner man sig relativt långt från maximal löslighet av K_3PO_4 från början. Under torkningen av provet borde man därför få utfällning av K_3PO_4 relativt sent och utfällningen kan eventuellt vara mer uppblandad med material från provet. Blankmätningen kommer därför möjligen att efterlikna provsmätningen sämre.

Även om pH-justering med Na_3PO_4 fungera relativt bra är proceduren ganska omständlig och förluster av VFA är inte försumbara. Bestämning av TS och VS med pH-justering kan därför inte rekommenderas för rutinmässig användning.

D Karakterisering av substratblandning i bufferttanken

Eskil Sablin, SP; Mikael Hansson, JTI; Mija Kanerot, BEMAB och Åke Nordberg, JTI

D.1 Inledning

Sammansättningen och karakteristik på substratblandningen i bufferttanken avseende halter samt variation av materialets sammansättning (t.ex. fett, protein och kolhydrat) är viktig information för att kunna styra inpumpning till rötkammare och därmed den organiska belastningen.

I syfte att erhålla en bättre uppfattning om den variation som kan tänkas finnas beroende på att substratblandningen varierar med mängd och sammansättning på inkommande avfall utfördes utökad provtagning med ett utökat analysprogram (fett, protein och kolhydrat) jämfört med det som sker rutinemässigt (TS, VS, ammoniumkväve och VFA) under ca ett driftår. Vidare mättes motsvarande prover med NIR (near-infrared spektroskopi) i syfte att finna korrelationer med uppmätta parametrar och därmed ge underlag kring huruvida NIR kan användas on-line för substratblandningen.

D.2 Material och metoder

Provtagning

Under ungefär ett driftår (från vecka 18, 2008 till vecka 13, 2009) har representativa prover tagits från bufferttankens substratblandning vid två tillfällen per vecka (huvudsakligen tisdag respektive fredag). Vid varje tillfälle har två prover á 1 liter tagits som sedan frysts i väntan på analys. Totalt togs 95 prover varav 60 analyserades vid två analysomgångar. De 60 proverna är relativt jämnt fördelade över året förutom en kort period (ca en månad) efter jul 2008 då inga prover analyserades.

Kemisk analys

De kemiska analyserna innefattar bestämning av vattenhalt (som räknas om till torrsubstanshalt, TS), askhalt (som räknas om till glödförlust (VS), fetthalt, kvävehalt (som räknats om till proteinhalt) och kolhydrathalt (den del av VS som inte består av fett eller protein). Dessa analyser har sedan kompletterats med ytterligare analyser bestående halt av flyktiga fettsyror (VFA) och halt av ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$). Analyserna beskrivs i tabell D1.

Tabell D1. Summering av analyser för att karaktärisera bufferttankens innehåll.**Table D1. Summary of analyses performed to characterise the content in the buffer reservoir**

Analys	Metod ¹	Kortfattad metodbeskrivning	Analys-laboratorium
Halt av flyktiga fettsyror (VFA)	Hach Lange	Spektrofotometriskt efter esterifiering	BEMAB
Halt av ammoniumkväve (NH ₄ -N)	Hach Lange	Spektrofotometriskt med färgreagens	BEMAB
Vattenhalt	NMKL 23-3	Gravimetrisk bestämning efter torkning vid 102-105 °C i 16-18 h	AK-lab (Borås)
Torrsubstanshalt (TS)	-	Beräkning från vattenhalt	-
Askhalt	NMKL 23-3	Gravimetrisk bestämning efter inaskning vid 550 °C.	AK-lab (Borås)
Glödförlust (VS)	-	Beräkning från askhalt och torrsubstanshalt	-
Fetthalt	NMKL 131	Surgörning med saltsyra, tillsats av etanol, extraktion med dietyleter och petroleumeter, indunstning och sedan gravimetrisk bestämning	AK-lab (Borås)
Kvävehalt	SS-EN 25663/NMKL 6-3	Kjeldahlanalys	AK-lab (Borås)
Proteinhalt	Beräknas från halt kväve	(Halt av kväve – halt av ammoniumkväve) × 6,25	-
Kolhydrathalt	Beräknas	TS – askhalt – fetthalt – proteinhalt	-

1) NMKL-metoder är metoder från Nordisk Metodikkomité för Næringsmidler (NMKL)

NIR-analys

Insamling av totalt 106 spektra från proverna har skett med ett NIR instrument från Foss Tecator (NIRsystem 6500®, Silver Spring, MD) med en skannande monokromator i våglängdsintervallet 400 - 2500 nm. Instrumentet var utrustat med en tungsten-halogen ljuskälla och en silikon fotodioddetektor för intervallet 400 – 1100 nm och en blysulfitdetektor för intervallet 1100 – 2500 nm. Mätning av proverna skedde med en fiber-optiskt kopplad reflektansprobe. Datainsamling har skett via mjukvaran Vision, som tillhandahölls med instrumentet.

Mätningen har skett i tempererat rum (37°C), vilket motsvarar ungefärlig temperatur i bufferttank 1. Spektra har dels samlats in med mätningar i dubbelprov och med upprepningar för att kunna studera spridningen dels i provtagningen på anläggningen och dels spridningen mellan olika insamlingstillfällen för NIR spektra. Detta för att eliminera så mycket som möjligt av varianser som inte härstammar från den kemiska sammansättningen av substratet.

Multivariat dataanalys användes för behandling av erhållna spektra (Unscrambler software package, CAMO A/S, Trondheim, Norge) Dataset som innehöll NIR-spektra och kemiska variabler reducerades med principal komponentanalys (PCA) till några få ortogonala komponenter som uttrycker det mesta av variationen i syfte att förenkla tolkningen av det stora antalet variabler. Regression av NIR mot de kemiska variablerna gjordes med PLSR (Partial Least Square Regression).

Den användbara delen av erhållna spektra omfattade 800-2100 nm. Våglängdsområdet högre än 2100 nm kan inte användas på grund av begränsningar i fiberoptiken och eftersom kärnen inte var ljusskyddad så innehåller det synliga ljusregister (under 800 nm) allt för mycket brus. Vidare så har erhållna spektra behandlats med en metod kallad multipel scatter correction (MSC) för att minska inflytande från fysiska parametrar som ljusspridning från materialet.

Därefter har principal komponent analys (PCA) genomförts för att detektera tydliga skillnader i egenskaper mellan proverna.

D.3 Resultat och diskussion

Kemanalyser

I tabell D2 redovisas en sammanställning av analysvärden och beräkningar för de 60 prover som analyserats.

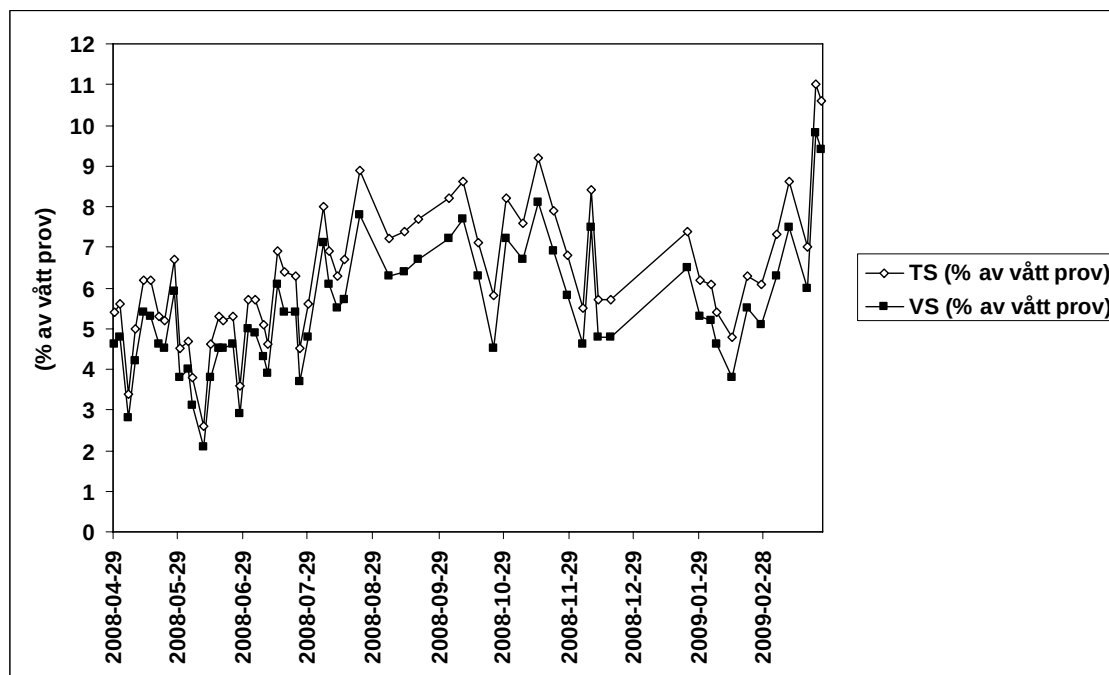
Tabell D2. Sammanställning av analysvärden och beräkningar för de 60 prover som analyserats.

Table D2. Summary of the results from the chemical analyses and calculations of the 60 samples that have been analysed

Prov	Datum provtagning	TS (% av vått prov)	VS (% av vått prov)	VS (% av TS)	NH ₄ -N (g/l)	VFA (g/l)	Fett (% av VS)	Protein (% av VS)	Kolhydrater (% av VS)	Summa fett+protein+kolhydrater (% av VS)
1. v 18 / tis	2008-04-29	5,4	4,6	85	1,3	8,9	37	24	39	100
2. v 18 / fre	2008-05-02	5,6	4,8	86	1,3	12	31	23	46	100
3. v 19 / tis	2008-05-06	3,4	2,8	82	2,4	12	32	17	51	100
4. v 19 / fre	2008-05-09	5,0	4,2	84	1,4	10	45	24	30	100
5. v 20 / tis	2008-05-13	6,2	5,4	87	1,8	11	43	25	33	100
6. v 20 / fre	2008-05-16	6,2	5,3	85	1,1	11	26	25	49	100
7. v 21 / tis	2008-05-20	5,3	4,6	87	1,4	9,9	43	32	25	100
8. v 21 / fre	2008-05-23	5,2	4,5	87	0,94	9,0	40	29	31	100
9. v 22 / tis	2008-05-27	6,7	5,9	88	1,7	10	42	19	39	100
10. v 22 / fre	2008-05-30	4,5	3,8	84	0,76	8,4	37	30	33	100
11. v 23 / tis	2008-06-03	4,7	4,0	85	0,93	8,6	35	29	36	100
12. v 23 / tors	2008-06-05	3,8	3,1	82	0,90	7,4	32	36	32	100
13. v 24 / tis	2008-06-10	2,6	2,1	81	1,3	6,3	38	30	32	100
14. v 24 / fre	2008-06-13	4,6	3,8	83	1,0	9,3	32	35	33	100
15. v 25 / tis	2008-06-17	5,3	4,5	85	1,6	8,4	40	31	30	100
16. v 25 / tors	2008-06-19	5,2	4,5	87	0,80	8,5	38	28	34	100
17. v 26 / tis	2008-06-24	5,3	4,6	87	1,8	9,9	43	23	33	100
18. v 26 / fre	2008-06-27	3,6	2,9	81	1,3	8,8	21	45	34	100
19. v 27 / tis	2008-07-01	5,7	5,0	88	1,5	9,0	48	27	25	100
20. v 27 / fre	2008-07-04	5,7	4,9	86	1,7	9,3	43	17	40	100
21. v 28 / tis	2008-07-08	5,1	4,3	84	1,8	9,8	35	29	36	100
22. v 28 / tors	2008-07-10	4,6	3,9	85	1,4	9,7	26	31	44	100
23. v 29 / tis	2008-07-15	6,9	6,1	88	2,3	12	44	21	35	100
24. v 29 / fre	2008-07-18	6,4	5,4	84	1,9	11	17	32	51	100
25. v 30 / ons	2008-07-23	6,3	5,4	86	1,3	10	37	23	40	100
26. v 30 / fre	2008-07-25	4,5	3,7	82	1,3	13	27	30	43	100
27. v 31 / tis	2008-07-29	5,6	4,8	86	1,3	11	40	29	32	100
28. v 32 / tis	2008-08-05	8,0	7,1	89	1,6	11	48	21	32	100
29. v 32 / fre	2008-08-08	6,9	6,1	88	1,2	10	36	25	38	100
30. v 33 / tis	2008-08-12	6,3	5,5	87	1,4	11	27	24	49	100
31. v 33 / fre	2008-08-15	6,7	5,7	85	1,2	12	30	24	46	100
32. v 34 / fre	2008-08-22	8,9	7,8	88	1,6	12	31	23	47	100
33. v 36 / fre	2008-09-05	7,2	6,3	88	2,0	13	38	21	41	100
34. v 37 / fre	2008-09-12	7,4	6,4	86	1,4	13	39	28	33	100
35. v 38 / fre	2008-09-19	7,7	6,7	87	1,4	12	34	27	38	100
36. v 40 / fre	2008-10-03	8,2	7,2	88	2,6	14	43	13	44	100
37. v 41 / fre	2008-10-10	8,6	7,7	90	1,5	13	47	26	27	100
38. v 42 / fre	2008-10-17	7,1	6,3	89	1,4	11	41	24	35	100
39. v 43 / fre	2008-10-24	5,8	4,5	78	1,5	11	40	36	24	100
40. v 44 / fre	2008-10-30	8,2	7,2	88	1,0	12	24	25	52	100
41. v 45 / fre	2008-11-07	7,6	6,7	88	1,0	18	30	27	44	100
42. v 46 / tis	2008-11-14	9,2	8,1	88	1,1	22	31	31	38	100
43. v 47 / fre	2008-11-21	7,9	6,9	87	1,1	15	39	30	31	100
44. v 48 / fre	2008-11-28	6,8	5,8	85	1,7	12	38	22	40	100
45. v 49 / fre	2008-12-05	5,5	4,6	84	1,3	11	20	42	38	100
46. v 50 / tis	2008-12-09	8,4	7,5	89	1,6	9,6	32	27	41	100
47. v 50 / fre	2008-12-12	5,7	4,8	84	1,1	8,4	17	38	45	100
48. v 51 / tors	2008-12-18	5,7	4,8	84	1,2	8,3	15	39	46	100
49. v 4 / fre	2009-01-23	7,4	6,5	88	1,1	16	38	30	31	100
50. v 5 / tors	2009-01-29	6,2	5,3	85	1,5	12	30	29	41	100
51. v 6 / tis	2009-02-03	6,1	5,2	85	2,0	12	25	29	46	100
52. v 6 / fre	2009-02-06	5,4	4,6	85	1,2	9,8	22	34	44	100
53. v 7 / fre	2009-02-13	4,8	3,8	79	0,89	9,7	45	23	32	100
54. v 8 / fre	2009-02-20	6,3	5,5	87	1,2	11	38	25	37	100
55. v 9 / fre	2009-02-27	6,1	5,1	84	1,3	10	25	36	38	100
56. v 10 / fre	2009-03-06	7,3	6,3	86	1,4	10	16	43	41	100
57. v 11 / tors	2009-03-12	8,6	7,5	87	1,4	12	27	35	39	100
58. v 12 / fre	2009-03-20	7,0	6,0	86	1,7	11	17	29	54	100
59. v 13 / tis	2009-03-24	11,0	9,8	89	2,0	11	45	27	28	100
60. v 13 / fre	2009-03-27	10,6	9,4	89	1,6	10	41	33	25	100
Medelvärde:		6,3	5,5	86	1,4	11	34	28	38	

TS och VS

TS har varierat mellan 2,6 och 11,0 % (av vått prov). Medelvärdet för TS under perioden blev 6,3 %. VS har varierat mellan 2,1 och 9,8 % (av vått prov) med ett medelvärde lika med 5,5 %. Andelen VS av TS har i medeltal varit 86 % och har varierat mellan 78 och 90 %. Figur D1 nedan visar hur TS och VS har varierat under tidsperioden.



Figur D1. Variation av TS och VS i de 60 prover som har analyserats.

Figure D1. Variation of TS and VS in the 60 samples that have been analysed.

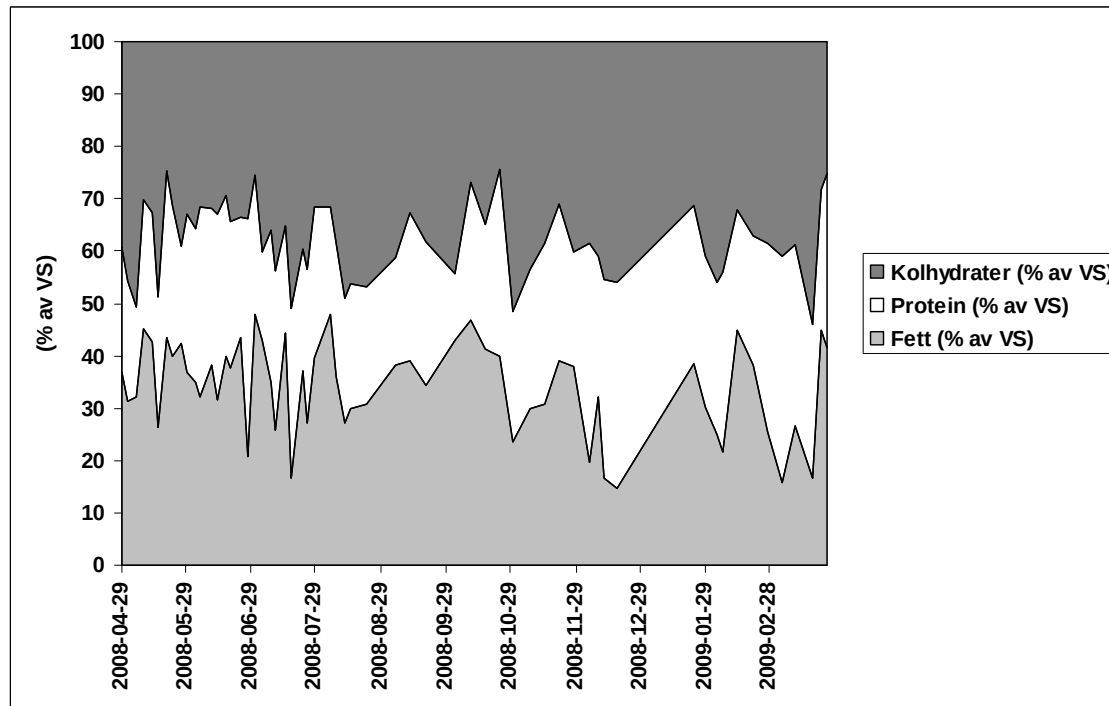
Under de första tre månaderna, maj 2008 - juli 2008, har TS legat relativt konstant kring ca 5 % (av vått prov). I enlighet med strategin att öka belastningen har TS-halten medvetet höjts, vilket återspeglar sig i att TS ökat något och har under hösten och början på vintern (augusti 2008 - januari 2009) legat kring 7 % (av vått prov). Under början på våren 2009 (februari 2009 - mars 2009) har sedan TS ökat relativt snabbt upp till ca 11 % (av vått prov). Eftersom VS utgör en stor del av TS är trenden för VS snarlik trenden för TS.

Som diskuteras i Bilaga C utgör VFA en relativt stor andel av det organiska materialet i substratblandningen (typiskt 15-20 %) och en stor andel av VFA förångas dvs. förloras under torksteget vid 105 °C. Eftersom det är oklart hur mycket VFA som förloras har vi valt att inte korrigera värden för TS och VS i tabell D2. Detta innebär att VS och TS-värdena inte fullständigt beskriver det organiska innehållet (TS innehåller dessutom bidrag från askhalten).

Även ammoniak (NH_3) är flyktigt och avgår fullständigt från provet under torkningen vid 105 °C (se Bilaga C) vilket innebär att NH_3 inte ingår i TS. Eftersom både TS och VS används som mått på det organiska innehållet i substratblandningen är det inte önskvärt att låta NH_3 ingå i TS och VS. NH_3 skulle dessutom bara utgöra en mindre del (ca 2 % av TS).

Fett, protein och kolhydrat

Variationen och fördelningen av fett, protein och kolhydrater (i % av VS) i substratblandningen i bufferttanken under perioden visas i figur D2 nedan.



Figur D2. Variation och fördelning av fett, protein och kolhydrater i de 60 prover som har analyserats.

Figure D2. Variation and distribution of fat, proteins, and carbohydrates in the 60 samples that have been analysed.

Fetthalten har i medeltal legat på 34 % (av VS) under tidsperioden men har varierat relativt mycket mellan ca 15 och 50 % (av VS). Proteinhalten har i medeltal legat på 28 % (av VS) men har också den varierat relativt mycket mellan ca 15 och 45 % (av VS). Kolhydrathalten (som antas utgöra den resterande delen av VS) har i medeltal legat på 38 % (av VS) och har varierat mellan ca 25 och 55 %.

Kolhydrathalten har beräknats enligt:

$$\text{Kolhydrathalt} = \text{VS} - \text{fetthalt} - \text{proteinhalt}$$

Det är inte möjligt att se några tydliga trender under tidsperioden. Eftersom uppehållstiden i bufferttanken är relativt lång är det mycket svårt att försöka koppla ihop sammansättningen på substratblandningen med sammansättningen på det inkommande avfallet.

Som nämnts ovan förloras en stor del av VFA under torksteget vid 105 °C dvs. en stor andel VFA ingår inte i VS. Om man antar att all VFA ingår i fetthalten kommer detta att leda till att också kolhydrathalten får ett fel (halten blir för låg) som är lika med den halt av VFA som har förångats under torksteget. Fetthalt, proteinhalt och kolhydrathalt uttrycks dessutom i % av VS. Av ovan följer att värdena i tabell D2 inte fullständigt beskriver den egentliga sammansättningen

på provet. För att ge en uppfattning om hur resultaten påverkas av VFA-problematiken kan man anta att all VFA förångas under torksteget och addera VFA-halten till de VS-halterna. Tabell D3 visar hur medelvärdet för halten fett, protein och kolhydrater uttryckt i % av VS för de 60 prover som analyserats påverkas av detta.

Tabell D3. Medelvärde för fetthalt, proteinhalt och kolhydrathalt i % av VS för de 60 prover som analyserats utan och med addition av VFA till VS-värdena.

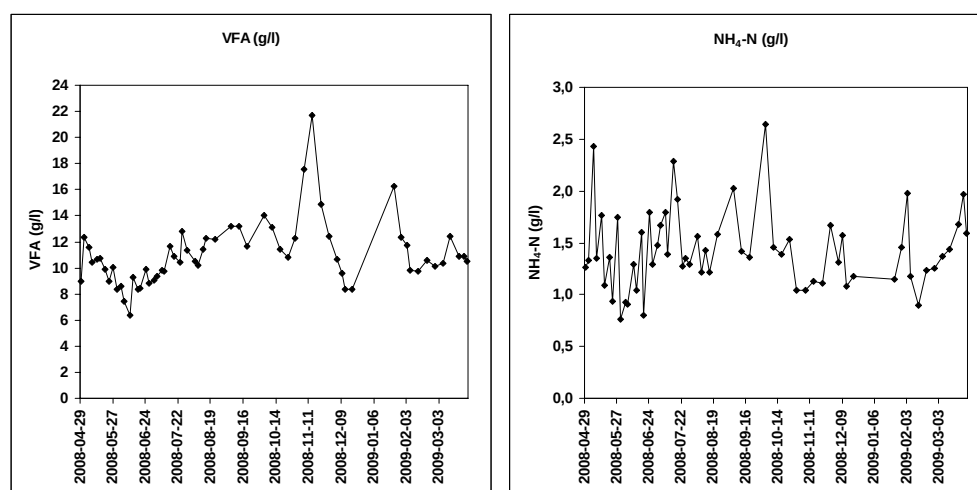
Table D3. Mean value for fat, protein and carbohydrate content in % of VS for the 60 samples that have been analysed without and with addition of VFA to the determined VS-values

	Fett (% av VS)	Protein (% av VS)	Kolhydrater (% av VS)
Medelvärde utan att VFA adderats till de bestämda VS- värdena	34	28	38
Medelvärde med addition av VFA till de bestämda VS-värdena	28	23	49

Som framgår av tabell D3 orsakar VFA-problematiken att kolhydrathalten underskattas samt att fett och protein överskattas när dessa uttrycks som % av VS om man inte korregerar för VFA-förlusten under torksteget.

VFA och ammoniumkväve

Halter av flyktiga fettsyror (VFA) och ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$) är också viktiga parametrar eftersom de påverkar pH, och dessutom har stor betydelse i tolkningen av TS och VS vilket diskuteras ovan. Variationen av VFA och $\text{NH}_4\text{-N}$ i substratblandningen under tidsperioden visas i figur D3 nedan.



Figur D3. Variation av flyktiga fettsyror (VFA) (vänster) och ammoniumkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$) (höger) i de 60 prover som har analyserats.

Figure D3. Variation of volatile fatty acids (VFA) (left) and ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) (right) in the 60 analysed samples.

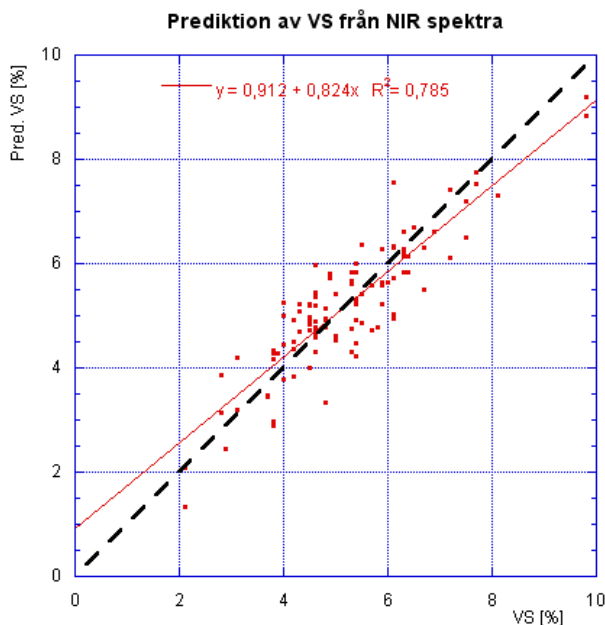
Halten av VFA under tidsperioden har i medeltal varit 11 g/l och har varierat mellan 6 och 22 g/l. Vid två tillfällen (november 2008 och januari 2009) har relativt höga halter av VFA uppmäts (>15 g/l). Halten av $\text{NH}_4\text{-N}$ har i medeltal varit 1,4 g/l och har varierat mellan 0,8 och 2,6 g/l. Det är inte möjligt att se någon tydlig trend i halten $\text{NH}_4\text{-N}$.

NIR-analyser och korrelationer med sammansättning

En regression (figur D4) visar på en acceptabel korrelationsfaktor ($R^2=0,78$) vilket tolkas som att modellen beskriver 78 % av variansen hos provpopulationen. Vidare var RMSEP (root mean squared error of prediction, dvs. ett mått på modellens prediktiva förmåga) 0,63% av våtvikt. Dock finns det hos modellen en tendens till okänslighet, lutningen mindre än 1 visar på att höga halter av VS underpredikteras och att låga halter överskattas. De våglängds områden som identifierades som informations bärande var 914-924, 1160-1190, 1430-1480, 1540-1580 och 1620-1720 nm. Dessa är relaterade inte endast till organiska ämnen utan även till vattenhalten.

Försök gjordes att använda VFA mätningarna från BEMAB för att justera VS halterna rön te ringa framgång, förmodligen för att det behövs mer differentierade analyser med fokus på acetathalter för att det ska vara en framkomlig väg.

Vidare så försöktes kolhydrater, protein och fett predikteras med hjälp av NIR men inga tillfredställande resultat kunde nås, med största säkerhet på grund av de stora osäkerheterna i analysen av dessa ämnen i kombination med de diffusa definitionerna av dessa parametrar.



Figur D4. NIR-prediktionsmodell för VS i substratblandningar från bufferttanken ($R^2 = 0,78$; RMSEP = 0,63 % av våtvikt).

Figure D4. NIR-prediction model for VS in substrate mixtures from the buffer tank ($R^2 = 0,78$; RMSEP = 0,63 % of wet weight).

D.4 Slutsatser

Det är problem att tolka resultaten från de kemiska analyserna av substratblandningarna framförallt beroende på att proverna innehåller relativt höga halter av flyktiga fettsyror (VFA) (typiskt 15-20 % av VS). En stor andel av VFA avgår under torkning vid 105 °C och kommer inte att ingå i TS och VS. Detta innebär att TS och VS inte fullständigt beskriver det organiska innehållet och kan underskatta det organiska innehållet med upp till ca 20 %. Halten kolhydrater beräknas dessutom genom att subtrahera fetthalt och proteinhalt från VS vilket innebär att kolhydrathalten underskattas. Flera kemiska parametrar liksom metanutbyte uttrycks dessutom i % av VS vilket innebär att dessa då överskattas.

Regressionerna med NIR indikerar att NIR-spektroskopi kan användas för att prediktera VS innehållet i bufferttanken. Förmodligen kan den 78 % beskrivningsgraden förbättras ytterligare genom att felet i referensmetoden för VS minskas.

E Homogenisering och COD on-line

Magnus Paulsrud, WeeDo AB

Studie I Homogenisering och filtrering (Bilaga E)

E.1 Sammanfattning

De labbförsök som genomförts på substratvätskan från bufferttank har inte kunnat påvisa att antagen metod för förbehandling av mätvatten är möjlig. Mixningen av vätskan har utförts med tre olika metoder utan framgång. Det animaliska innehållet blir inte finfördelat utan smetar, vilket resulterat i att en vidare COD-mätning på detta vatten inte är möjlig enligt antagen metod.

E.2 Bakgrund och syfte

BEMAB har vid drift av sin biogasanläggning upplevt vissa driftproblem med rötkammaren. Dessa problem kan hänföras till en svårighet i att reglera substrattillskottet till rötkammaren. En önskan har varit att ta fram en metod som kan möjliggöra mätning av COD på mediet i bufferttanken för att utifrån detta värde reglera tillförseln av substrat till rötkammaren. Syftet med denna rapport är att redovisa resultaten av de labbförsök som genomförts för att utreda möjligheten till att förbehandla mätvattnet från bufferttanken.

E.3 Utrustning

- Mixrar och kvarn har varit av hushållsmodell av ”bättre” modell.
- Stavmixer – 280 W, Bosch.
- Mixer med sluten volym – 800 W, Bosch.
- Köttkvarn – 1000 µm genomsläpp, 1400 W, Kenwood, Kapacitet 125 kg/h.
- Filter – Partikelfilter 800 µm, Rostfritt

E.4 Metodbeskrivning och resultat

Arbetsgången för labbförsöken har bestämts till följande:

- BEMAB tar ut ett antal representativa prover (5-10 st x ca 2,5L) och skickar dessa till Vattenkvalité i Göteborg. Viktigt med idmärkning av dunkarna!
- Varje respektive prov testas i Imhofftratt för att notera partiklarnas sjunkhastighet (mintid för sanden att avskiljas, maxtid innan organiskt mtrl sedimenterar).
- Provet blandas om i transportkärlet och hålls därefter över i cirkulär behållare – utifrån Imhoffresultaten tas ett representativt prov ut från den cirkulära behållaren efter en bestämd tid.
- Provet mixas – resultatet av mixningen kontrolleras genom filtrering genom ett 800 µm metallfilter – tiden för mixningen ökas stegvis till dess att inget partikulärt fastnar i filtret.
- TS-mätning utförs
- Utifrån resultatet av TS-mätningen späddes provet med luftat tappvatten.

- Provet tappas upp på transportbehållare
- Provet fryses alternativt konserveras för vidare transport till LAR i Berlin för COD-mätning.
- Utvärdering av resultaten

Försök 1: Prov 1 som innehåller relativt mycket sand.

Provvätskan späddes ut med 4 delar vatten för att sanden i vätskan skulle röra sig, på grund av den höga viskositeten. Vätskan hällades över till en imhofftratt för mätning av sjunkhastighet. Det tog ca fem minuter innan sanden hade sjunkit till botten av tratten. Svårt att urskilja när sanden sedimenterat men organiskt material kvarstår i vätskefasen. Därefter hällades vätskan som skiljt sig från sanden över till en bägare.

I bägaren mixades vätskan i tio minuter med syfte att få ned partikelstorlek till mindre än 800 µm. Mixningen utfördes med stavmixer.

Försök med silning av vätskan genom ett 800 µm-filter gick mycket långsamt. Partiklar samlades på filtret som klumpade/smetade ihop sig på ytan, vilket försämrade genomsläppligheten av resterande vätska. Ett representativt prov kunde inte avskiljas. Försöket gjordes om ett flertal gånger med olika mixningstider. Samtliga försök resulterade i att provet smetade och inget representativt prov kunde avskiljas.

Försök 2: Prov 3 som innehåller högre andel hushållsavfall.

Rötslammet späddes ut med 20 delar vatten (flera försök med olika blandningsförhållanden genomfördes). Den utspädda vätskan hällades över till en imhofftratt för att sanden i vätskan skulle sjunka undan. Det tog ca fem minuter för sanden att sjunka till botten. Tillsammans med sanden sjönk större delen av köttslamsorna från vätskan till botten. Trots större utblandning föll inte sanden snabbare. Detta beror bl.a. på att partiklarna är så små och lätta, dock följde större organiska partiklar med sanden till botten. Troligtvis beror det både på högre innehåll av hushållsavfall och att vätskan denna gång blandades ut med större del vatten än tidigare.

När de tyngre partiklarna hade samlats på botten hällades resterande vätska över till en mixer med slutna volym (annan typ av mixer än i Försök 1). I den slutna volymen mixades vätskan under en tid på cirka fem minuter. I detta prov med högre andel hushållsavfall flöt det runt lätta större partiklar som inte mixades i den slutna volymen. Detta för att de flöt och knivarna endast mixade de partiklar som sögs ned till botten.

Försök med silning av vätskan genom ett 800 µm-filter gick mycket långsamt. Partiklar samlades på filtret som klumpade/smetade ihop sig på ytan, vilket försämrade genomsläppligheten av resterande vätska. Ett representativt prov kunde inte avskiljas.

För att förhindra att partiklar klumpar ihop sig prövades att tillsätta lut för att höja pH – värdet och spräcka partikelsammansättningarna. 4 ml lut tillsattes i vätskan som var 300 ml, vilket gav ett pH strax över 11. Vätskan passerade lättare genom filtret (800 µm) men problemet med större partiklar som klumpar/smetar ihop sig kvarstod. Försöket gjordes om ett flertal gånger med olika mixningstider. Samtliga försök resulterade i att provet smetade och inget representativt prov kunde avskiljas.

Försök 3: Prov 5 som innehåller en blandning av alla material, inget utmärkande

För att få partiklarna i vätskan mindre gjordes ett försök med en kvarn. Vätskan blandades ut med endast en del vatten för att kvarnen skulle kunna mala sönder de större bitarna men inte kladda igen. Slammet pressades genom kvarnen två gånger för att inga större partiklar skulle vara

kvar i slammet. Inga större bitar kom genom ut genom kvarnen, istället hade allt större material samlats i kvarnen. Det var inte tillräckligt mycket fast material i kvarnen för att det skulle kunna pressas igenom kvarnen och malas sönder.

Försöket fortsatte med att mixa rötslammet i en sluten volym utan de större partiklarna. Detta för att hacka sönder de bitar som möjligen kommit ut genom kvarnen. Detta gjordes i fem minuter. Efter att partiklarna i vätskan var så små som de gick att få med dessa metoder blandades rötslammet ut med ytterligare fem delar vatten för att hålla det i en imhoftratt då grus och sand skall falla till botten. Denna avskiljning tog ca fem minuter.

Sedan gjordes försöket att få vätskan med dess små partiklar genom 800 µm filtret, det gick inte. Även denna gång klumpade/smetade de små partiklarna ihop sig vilket resulterade i att filtret satte igen.

Ingen TS – mätning är utförd eftersom ingen av proverna gått igenom 800 µm filtret.

E.5 Diskussion

Svårigheten med samtliga försök var att mixa det suspenderade organiska materialet. Trots försök med olika typer av mixers resulterade detta i att vätskan smetade. Om vätskan spädes och det suspenderade materialet avskiljes skulle troligen en COD-mätning kunna genomföras. I mätningen fås då endast COD-innehållet i vätskefasen med. Detta gör naturligtvis att COD-mätvärdet inte blir representativt för bufferttankens genomsnittliga innehåll. Frågan är om vätskefasens COD-värde har en korrelation med det ”verkliga”, totala COD-värdet? Naturligtvis kommer detta mätvärde inte kunna betraktas som ett representativt COD-värde, men det kanske ändå är användbart som en faktor som genom drifterfarenhet kan nyttjas för reglering av substrattillförsel till röt-kammaren. Detta resonemang är naturligtvis endast gångbart om man kan anta att det finns en följsamhet i vätskans COD-innehåll mot det totala COD-innehållet inklusive suspenderad andel.

E.6 Slutsats

COD-mätning kan inte genomföras på bufferttankens genomsnittliga innehåll med den föreslagna On-linemetoden utan att avskiljning av suspenderat material accepteras.

Studie II Filtrering och COD-analys on-line (Bilaga E)

E.7 Sammanfattning

De nya laboratorieförsök som genomförts på substratvätskan från bufferttank har påvisat att ny antagen metod för förbehandling av mätvatten är möjlig. Silning av vätskan har utförts med tre olika genomsläppligheter på silar, vilket varit en framgång. Det animaliska/organiska suspenderade innehållet har silats bort för att möjliggöra COD-mätning på kvarvarande vätska. Hur metoden för fullskalig förbehandling av mätvattnet skall utföras har i detta skede inte bestämts.

E.8 Bakgrund och syfte

BEMAB har vid drift av sin biogasanläggning upplevt vissa driftproblem med rötkammaren. Dessa problem kan hänföras till en svårighet i att reglera substrattillskottet till rötkammaren. En önskan har varit att ta fram en metod som kan möjliggöra mätning av COD på mediet i bufferttanken för att utifrån detta värde reglera tillförseln av substrat till rötkammaren. Tidigare antagen metod var ej framgångrik (se Studie I), därför har en ny metod prövats enligt redovisning i denna rapport.

Syftet med denna rapport är att redovisa resultaten av de labförsök som genomförts för att utreda möjligheten till att förbehandla mätvattnet från bufferttanken.

E.9 Utrustning

- Filter – Metallsil 2 000 µm
- Filter – Partikelfilter 1 000 µm
- Filter – Partikelfilter 800 µm
- COD-analysator - LAR, Elox 100. Elektrokemisk mätmetod (Figur E1).



Figur E1. COD-analysator Elox 100, LAR.

Figure E1. COD-analysator Elox 100, LAR.

E.10 Metodeskrivning och resultat

Arbetsgången för laboratorieförsök har bestämts till följande:

- BEMAB tar ut ett representativ prov och skickar detta till Vattenkvalité i Göteborg.
- Varje respektive prov silas tills att det kan passera genom ett 800 µm partikelfilter.
- Resultatet av förbehandlade mätvattnet med partiklar mindre än 800, blandas ut till 5 olika koncentrationer.
- Proven tappas upp i transportbehållare.
- Proven fryses för vidare transport till LAR i Berlin för COD-mätning.
- Utvärdering av resultaten.
- Ingen homogenisering utförs då tidigare försök visat att det organiska innehållet i provet ”smetar” vid homogenisering.

Försök 1: Endast ett prov med relativt mycket fast material.

Provvätskan (outspädd) späddes ut med 2 delar vatten för att mätvattnet något lättare skulle kunna silas utan att täppa igen silen.

Sil 1, 2 000 µm, täpptes ändå igen och därför behövde silningen ske i flera omgångar. Då silen satte igen krävdes manuell skrapning av provvattnet i silen vilket då fick till följd att en viss mängd suspenderat material gick igenom. För att säkra att inget större material pressats igenom inför nästa steg repeterades silningen till dess att provet kunde rinna genom silen utan mekanisk hjälp. Silning genom sil 1 gjordes tio gånger tills vätskans flöde genom silen var jämt. Vid silningen avskiljdes uppskattningsvis ca 15 volym-% av slam utifrån 1 liter provvatten (outspädd).

Sil 2, 1 000 µm, täpptes också igen vid de första silningarna och silningen fick ske i flera omgångar. Detta eftersom det i början behövdes manuell omrörning i silen för att vätskan skulle ta sig igenom det fasta materialet och genom silen. Silning genom sil 2 gjordes fem gånger till vätskans flöde genom silen var jämt. Vid silningen avskiljdes uppskattningsvis ca 5 volym-% av slam utifrån 1 liter provvatten (outspädd).

Sil 3, 800 µm, var vätskans flöde jämt från första början. Dock behövdes silen sköljas av några gånger under silningen för att flödet inte skulle hindras allt för mycket. Därför skedde silning med sil 3 i två omgångar för att silningen skulle vara jämn utan att manuell hjälp skulle behövas. Vid silningen avskiljdes minimalt med slam.

Efter att vätskan av provet som mottagits från BEMAB silats ned till mindre än 800 µm gjordes 5 olika spädningar.

Prov 1, 1: 2 (ingen spädning efter filtrering)

Prov 2, 1: 5

Prov 3, 1: 10

Prov 4, 1: 20

Prov 5, 1: 50

Proverna frystes in och skickades sedan till LAR i Berlin för COD-mätning.

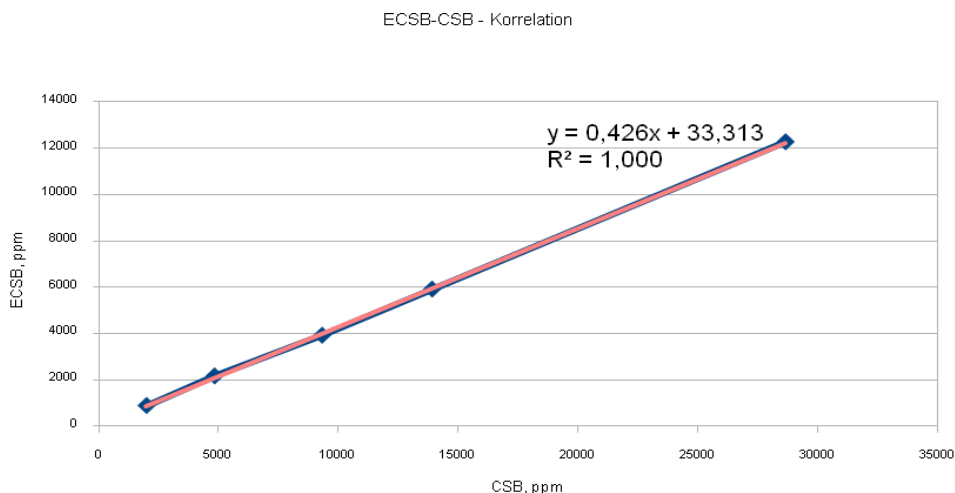
Resultat från LAR redovisas i Tabell E1 och Figur E2. Det bör påpekas att proven är tagna från ett och samma grundprov, men med olika koncentration. Det hade varit intressant om metoden och analyserna hade gjorts på 5 olika representativa prover likt de första laboratorieförsök som genomfördes.

Tabell E1. Korrelation Kuvett-test och Elox analys.

Table E1. Correlation Kuvett-test and Elox-analysis

	Cuvette-Test average of 3	ELOX-analyzer	
Sample	CSB (Küvetten-test),mg/l	ECSB (Elox) ppm	Correlation Factor
1	28660	12260	2,337683524
2	13900	5908	2,352742045
3	9310	3916	2,377425945
4	4820	2162	2,229417206
5	1980	885,8	2,235267555

Korrelationen visar att metoden att mäta COD med Elox-mätare visar en halt COD som är 2,3 gånger mindre än resultatet vid metoden av en vanlig laboratorieanalys (Tabell E1). Denna korrelationsfaktor är helt normal och justeras genom kalibrering vid igångkörning av Elox-mätaren i den specifika applikationen. Mätmetoden är baserad på åtgången av OH⁻ (hydroxylradikaler) vid oxidation av provet. Omräkningen till COD sker sedan genom referensmätning mot en glukoslösning samt labmätning av provvattnet. Vid stora variationer i provvattnets sammansättning och oxidationsbenägenhet kan analysatorn behöva kalibreras om. Om variationerna är stora och mätresultatet kräver stor noggrannhet bör eventuellt annan mätprincip övervägas. Alternativ analysator kan vara LAR, QuickCOD, som nyttjar förbränningsteknik för oxidationsmätningen och som är mindre känslig för stora variationer i provvattnets sammansättning. I övrigt följer COD-koncentrationen på de fem olika proverna en rät linje enligt Figur E2.



Figur E2. Korrelation mellan kuvett-test och Elox analys.

Figure E2. Correlation between kuvett-test and Elox analysis.

Tabell E2 och Tabell E3 visar beräkningar av ursprungsprovets COD-halt för de olika analyserna när hänsyn till spädning tagits.

Tabell E2. Uträkning av COD baserat på EloxMonitor analysresultat och spädningsförhållande.

Table E2. Calculation of COD based on results from EloxMonitor and dilutions

Prov	Utspädning	Uträkning (COD Elox)	Resultat (COD Elox)
1	1: 2	12 260 * 3	36 780
2	1: 5	5 908 * 6	35 448
3	1: 10	3916 * 11	43 076
4	1: 20	2162 * 21	45 402
5	1: 50	886	45 186

Tabell E3. Uträkning av COD baserat på analys Kuvetttest och spädningsförhållande.

Table E3. Calculation of COD based on results from Kuvett-test and dilutions

Prov	Utspädning	Uträkning (COD Kuvett)	Resultat (COD Kuvett)
1	1: 2	28 660 * 3	85 980
2	1: 5	13 900 * 6	83 400
3	1: 10	9 310 * 11	102 410
4	1: 20	4 820 * 21	101 220
5	1: 50	1 980 * 51	100 980

E.11 Diskussion

Metoden att filtrera provet från bufferttanken gav lovande resultat och mätning av COD med tänkt analysator fungerade. Dock måste proverna filtreras i flera omgångar och filtren spolas innan mätning kan ske. Den analysator som nyttjades för COD-analys är av elektrokemisk typ vilket är att betrakta som en enklare mätare än den COD-analysator baserad på förbränningsteknik, QuickCOD, som diskuterats tidigare. Resultaten visar att metoden fungerade då merparten av det suspenderade materialet tagits bort. Koncentrationerna följer en rät linje och korrelationen med det ”verkliga” COD-värdet är faktor 2,3. Dock behöver flera prov gå till analys för att riktvärden skall kunna sättas för COD-värde i bufferttanken. Om mätmetoden skall kunna nyttjas för reglering av substrattillskott till rötkammaren bör analysatorn vara i drift under en period för utvärdering av COD-faktorns relevans mot substratbelastning. Detta utökade försök för förbehandling av mätvattnet från bufferttanken kan endast påvisa att det är möjligt att i en labbmiljö få fram ett provvatten som är möjligt att mäta COD på med den nu nyttjade analysatorn – EloxMonitor. Innan fullskaliga försök kan göras måste en metod för silning/separation av suspenderat material tas fram.

E.12 Slutsats

COD-mätning med on-line instrument kan genomföras då provvattnet från bufferttanken har filtrerats. Dock är det ännu osäkert vilka riktvärden som skall ställas upp eftersom testet endast gjordes på ett prov från bufferttanken.

Något förslag på fullskalig förbehandling av mätvattnet har i detta skede inte tagits fram.

F Impedansmätning på substrat från buffertanken

Anatol Krozner, IMEGO

F.1 Mätprincip

Impedansmätning går ut på att bestämma den frekvensberoende impedansen, till exempel, mellan två st planparallella elektroder nedsänkta i substratet, see figur F1. Den totala impedansen, Z , för plan-parallella elektroder kan beräknas ur den ekvivalenta kretsen i figur F1:

$$Z = R_b + R_{pol} \times \left(\frac{1}{1 + (\omega R_{pol} C)^2} - j \frac{\omega R_{pol} C}{1 + (\omega R_{pol} C)^2} \right)$$

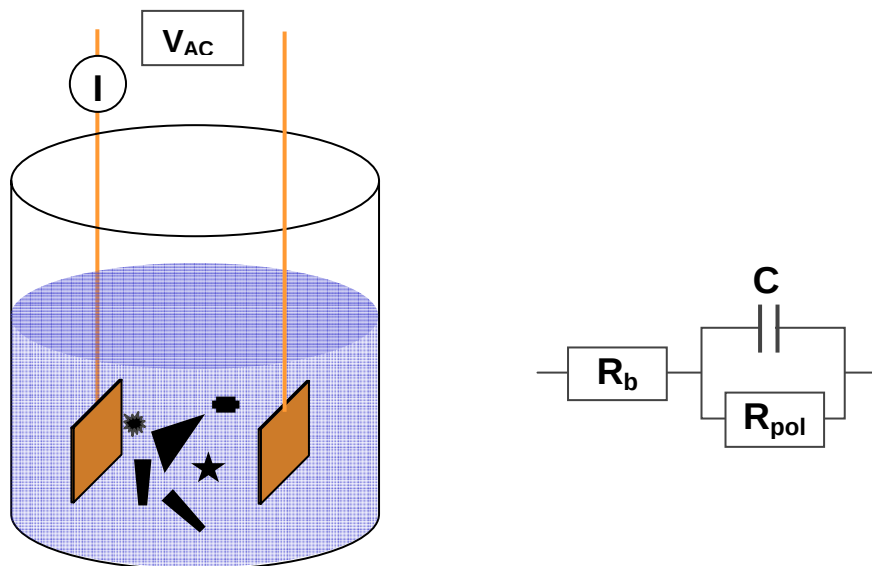
där R_b är bulk-vätskans resistans, R_{pol} - dubbeskiktets polarisationsmotstånd och C - dubbelskiktets kapacitans. Alla de tre parametrar kan ändras när substratets TS ändras.

Den frekvensberoende delen förekommer endast som en $R_{pol} C$ kombination. Produkten är oberoende av uppställningens geometri, t.ex. av elektrodernas storlek eller av avståndet mellan dem. Den beror endast av vätskans egenskaper

$$R_{pol} \times C = \rho_{pol} \times \epsilon_0 \times \epsilon_{eff}.$$

där ϵ_{eff} är en effektiv substrat permittivitet ρ_{pol} - polarisationsresistiviteten.

Impedansmätning, liksom mikrovågsmätning, se Bilaga G, mäter heller inte förändringar i TS halten direkt utan indirekt genom att mäta ändringar av ϵ_{eff} , och ρ , som funktion av frekvensen.



Figur F1. En principskiss på mätuppställningen (vänster) och det elektriska ekvivalentschemat för mätuppställningens impedans.

Figure F1. Schematic drawing showing measurement principle (left) and the electrical equivalent circuit used for data evaluation.

Mätutrustningen lägger en AC spänning av konstant amplitud mellan elektroderna och mäter amplituden hos den inducerade strömmen samt fasförskjutningen, θ , mellan strömmen och spänningen vid en given frekvens, varefter frekvensen ändras och mätproceduren upprepas.

Impedansen hos den ekvivalenta kretsen representerar ett komplext tal av typen $Z=a-jb$. Det är brukligt att representera ett sådant tal antingen i ett a - b diagram där X - Y axlar utgörs av ReZ (" a ") respektive ImZ (" b ") eller i ett (polärt) diagram utgående från det absoluta beloppet av Z , $|Z|$, och av vinkeln, θ , mellan a och b ($arctg\theta = a/b$). Observera att Z_{tot} beskriver en cirkel i $ReZ - ImZ$ representationen vars radie bestäms av produkten $R_{pol}C$.

F.2 Mätupställning och mätförfarande

Två prover med uppmätta TS halter på 8,2% och 8,4% har erhållits från BEMAB. Fram till, och mellan, mättillfällen har dessa förvarats i frys ($T=-20^{\circ}\text{C}$). Vid mätning har ca 0,5 L provvätska tinats upp i en glasbägare i vilken två st rostfria elektroder (arbets- respektive mot-elektroder) var nedsänkta (Figur F2). Den effektiva elektrodytan var $\approx 4\text{cm}^2$. Vid alla de redovisade försöken var avståndet mellan arbets- och mot-elektroderna $\approx 0,9\text{ cm}$. Några försök gjordes med elektrodavstånd på 2cm.



Figur F2. Experimentell uppställning. De rostfria elektroderna fästs i en ram som tillåter att enkelt ändra avståndet mellan elektroderna. Alla försök gjordes på 0,5 L substrat, med eller utan magnetisk omröring. Bilden visar ett sedimentarat substrat (efter 0,5 timme). Vid mätningar sänktes elektroderna ca 5 mm under substratytan.

Figure F2. Experimental set-up. Two stainless steel electrodes were attached to a frame, which allowed changes of the intra electrode distances. All experiments were performed using 0,5 L of substrate from the buffer chamber with or without steering. The picture shows substrate sedimentation after ca 0,5 h. During measurements the electrodes were immersed some 5 mm below the surface of the liquid.

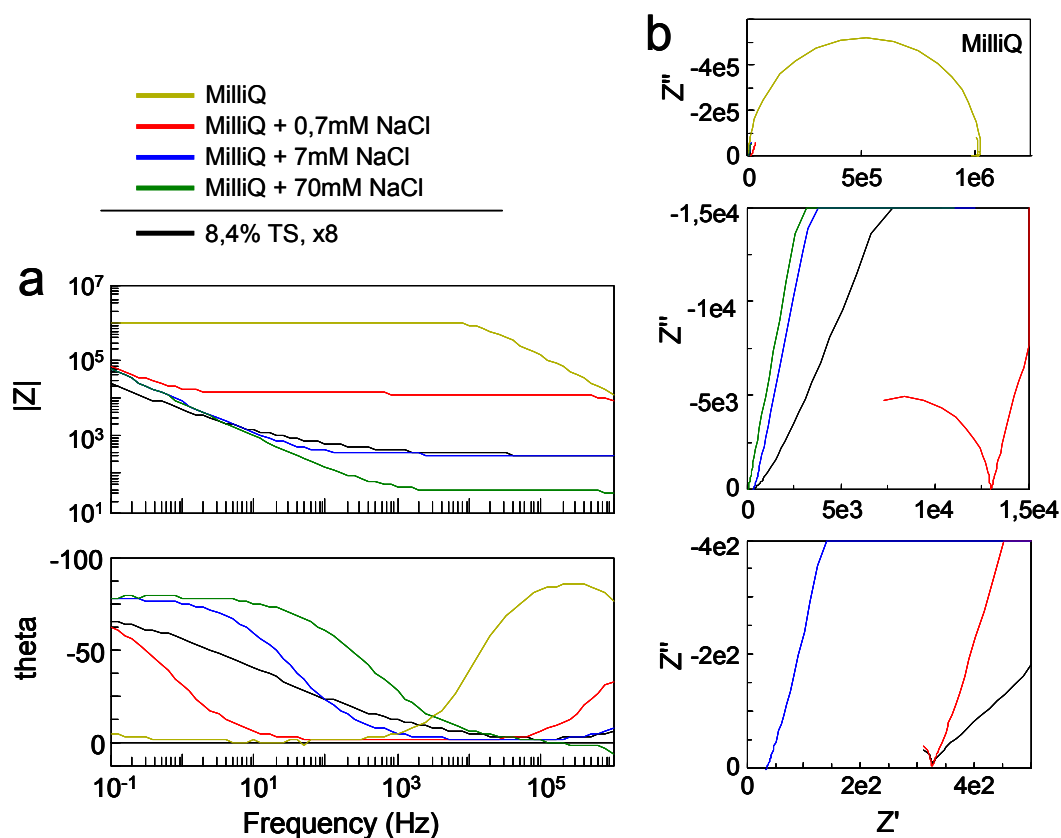
Mätningarna gjordes dels på själva substratet och dels på substrat utspädda med renat och destillerat vatten (MilliQ, $R=18\text{Mohm}$). Som referens mättes även lösningar innehållande dels MilliQ vatten och dels MilliQ vatten med olika koncentrationer av koksalt.

Elektrokemisk utrustning samt frekvensanalysator, och tillhörande mjukvara, från Solartron LTD användes i alla mätningar samt för data utvärdering.

Impedansen bestämdes för två st olika AC-spänningsamplituder: 10mV och 100mV.

Ett frekvenssvep tog ≈ 5 min. Efter ca 15 min i substratet bildades det en avsevärt beläggning på elektrodytorna. Därför så rengjordes elektroderna mellan varje svep.

F.3 Mätresultat



Figur 3. Resultat erhållna från vatten med olika salthalter (olika jonstyrkor). För jämförelse har vi också inkluderat en mätning på ett substrat från BEMAB efter utspädning x8. Figur 3a summerar resultat erhållna från de olika vätskorna i ett polärplot. Figur 3b visar $\text{Im}Z (Z'') - \text{Re}Z (Z')$ plot. Plotten av rent vatten (överst Figur 3b) och vatten med 0,7mM NaCl (mitten Figur 1b) uppvisar halvcirklar. Vid högre jonstyrkor har cirkarna blivit för små för att detekteras. Figur 3b mitt visar även resultat från ett substrat erhållen från BEMAB utspädd 8ggr med MilliQ (se även figur 4 nedan).

Figure 3. Measurement results obtained using pure water (resistivity $\approx 15\text{M}\Omega\text{cm}$) after stepwise increase of the ionic strength. Results obtained using a substrate sample from BEMAB after x8 dilution is also shown for comparison (see Figure 4, below).

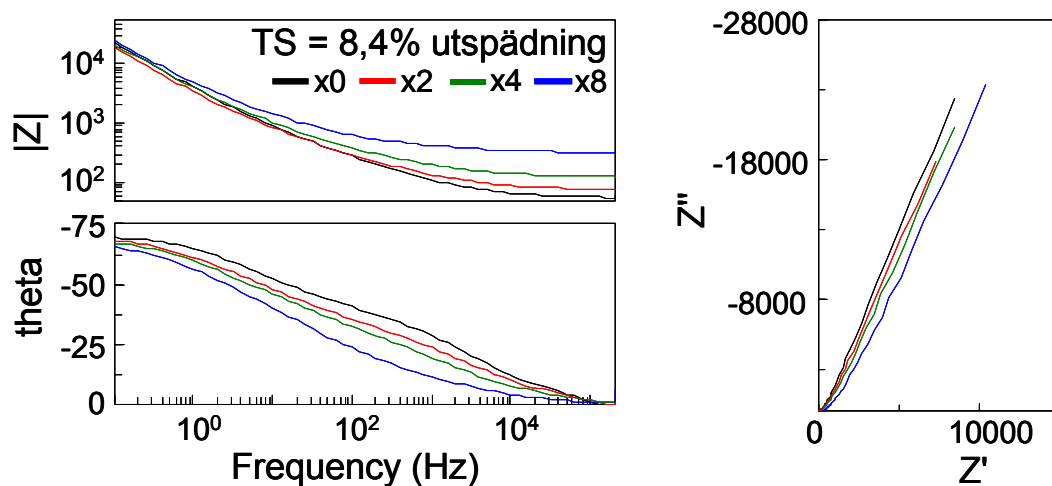
Figure 3a summarises the results in a BODE plot (polar coordinates) vs. frequency.

Figure 3b shows the $\text{Im}Z (Z'') - \text{Re}Z (Z')$ plot of the data presented in Figur 3a. Pure water (uppermost figure) and water with low ionic strength do show distinct semicircles. At higher ionic strengths these semicircles became too small to be detectable.

Vi redovisar endast resultat erhållna på substratet med TS halten = 8,4% och vid pålagd AC-spänning på 10mV. Vi redovisar inte resultat erhållna för det andra provet, eller de som mättes upp med en högre pålagd spänning eftersom de var praktiskt taget identiska med de resultat som presenteras nedan.

Resultat från substratlösningar redovisas i figurer F4 och F5 nedan, men vi väljer att först diskutera referensmätningarna. Dessa visas i Figur F3. Figur F3 illustrerar mätadata erhållna dels från rent vatten och dels från tre olika saltlösningar. Anpassningar av mätdata vid låga salthalter (inte inkluderade), 0mM respektive 0,7mM NaCl, tillåter att erhålla alla tre parametrar hos den elektriska kretsen i Figur 1 ovan. $R_{pol}C$ minskar med ökad salthalt och går inte att urskilja vid halter $> 7\text{mM}$.

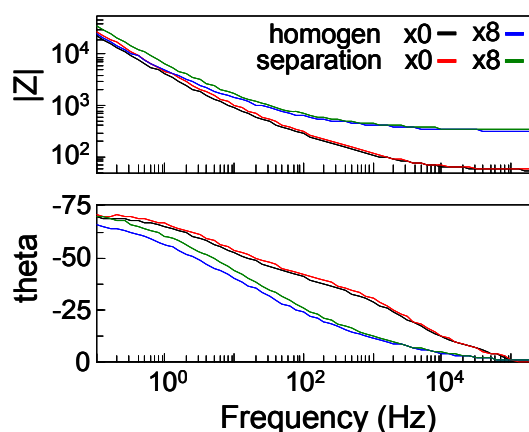
Figur F4 visar resultat från mätning på substrat från BEMAB utspädd med MilliQ. Utspädningen orsakar reproducerbara och detekterbara variationer av mätdata. Det mest utspädda provet, 8 ggr utspädning, visas även i figur 3 ovan. Dess impedans är inte alltför olik impedansen hos en MilliQ lösning med 0,7 mM NaCl. $R_{pol}C$ cirkel för substrat med lägre utspädning är inte urskiljningsbar. Datan tyder alltså på ett BEMABs substrat innehåller en ansevärd mängd lösta joner.



Figur F4. Impedansmätningar på substrat från BEMAB efter olika utspädningsgrader plottade på två olika sätt. Utspädningsgraden framgår ur figuren.

Figure F4. Changes of the impedance upon substrate dilution obtained on the substrate sample from BEMAB after several dilutions.

Substrat från buffertanken innehåller förutom lösta ämnen även partiklar av olika storlek. De största sedimenterar snabbt, med en hastighet som beror bl.a. på avståndet mellan elektroder. Vid elektrodavstånd på 9mm och utan omröring tog det ca 15 min varefter huvuddelen av de synliga partiklarna har sedimenterat. Därför så har vi jämfört impedansen hos lösningar före sedimentering med impedansen hos lösningar efter 30 minuters sedimentering. Figur F5 nedan visar jämförelsen dels för outspädd substrat och dels för 8ggr utspädd substrat.



Figur F5. Jämförelse av impedansen hos substrat från buffertanken före respektive efter sedimentation.

Figure F5. Comparison of the impedance changes of BEMAB samples before and after sedimentation.

Som framgår ur figur F4 är resultat före sedimentering i det närmaste identiska med de som erhöles efter sedimentering, speciellt för utspädda prov. Detta tyder på att huvudbidraget till impedansen inte kommer från makroskopiska partiklar utan från lösta ämnen, tex flyktiga fettsyror (VFA) eller nanopartiklar, vid de experimentella villkoren som har använts här, främst map frekvensintervallet och elektrodavstånden.

F.4 Slutsatser

Impedansmätning är en billig och snabb metod som vid behov kan anpassas för on-line mätningar. Vi har indikerat att den kan användas för att mäta lösta ämnen. Eftersom huvuddelen av lösta ämnen består av VFA så kan metoden användas för att (åtminstone grovt) bestämma den totala halten av lättflyktiga fettsyror i substratet från buffertanken.

Däremot är metoden inte tillräckligt känslig för att användas för kontinuerlig substratdosering.

G Hf-sensor – mätning och installation

Anatol Krozner, IMEGO och Mija Kanerot, BEMAB

G.1 Inledning

Utifrån behovet att mäta TS-halten på material från bufferttank till rötkammare har mätteknik som bygger på mikrovågsteknik med mätning av dielektricitetskonstanter identifierats. Med denna teknik går det att mäta utan direkt kontakt med mediet, vilket är en fördel i dessa sammanhang. Det tyska företaget *hf sensor GmbH* kan leverera en sådan utrustning och har erfarenhet från biogasanläggningar där tekniken applicerats på samrötningaanläggningar baserade på gödsel och energigrödor (Gülzower Fachgespräche, Band 27).

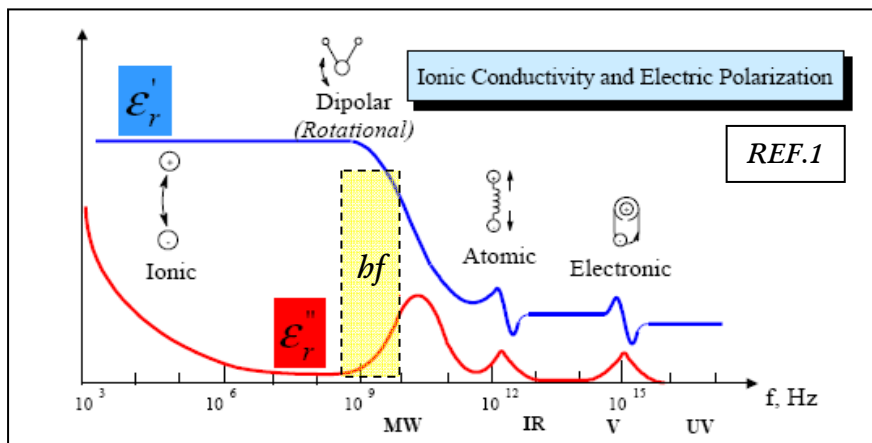
Diskussioner har förts med företaget kring kravspecifikationerna utifrån materialets egenskaper, mätmiljö och affärsmässiga villkor, vilket lett till att ett instrument införskaffats till BEMAB. Vidare har en ”by-pass” slinga uppförts vid bufferttanken för att möjliggöra mätningar med existerande TS-mätare, hf-sensors mätutrustning och ytterligare en sensor.

Upplägget med hf-sensor innebar att företaget installerade och grundkalibrerade mätutrustning samt utbildade personal med drifts- och kalibreringsinstruktioner.

G.2 Mätprincip

Instrument baserade på mikrovågor mäter egentligen inte TS halten i sig utan en effektiv substrat permittivitet, ϵ_{eff} , ofta vid en enda frekvens. Instrumentet som hf-sensor GmbH levererar mäter t.ex. vid en frekvens kring 3GHz.

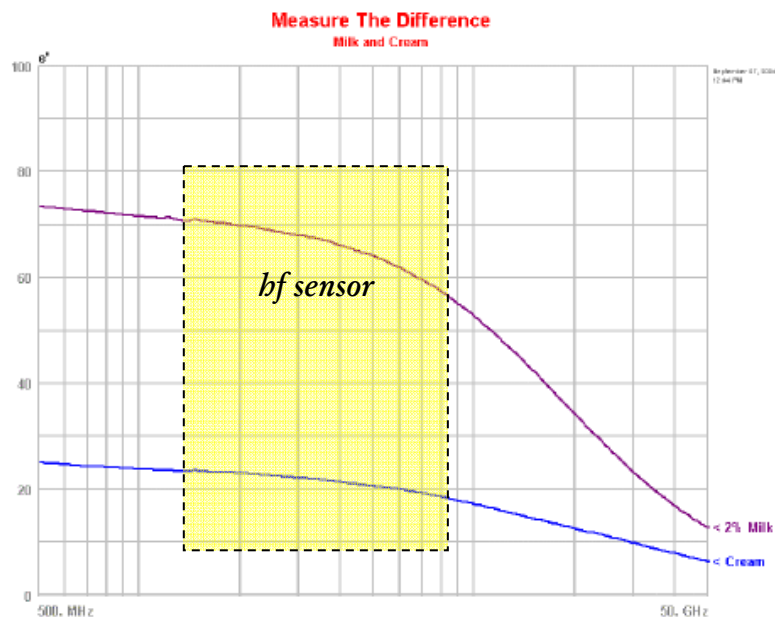
ϵ_{eff} är en ganska komplex funktion av tre huvudbidrag: dels vattnets permittivitet, dels ämnen lösta i vatten, till exempel VFA, och dels partiklar. Då vattnets ϵ är $\gg$ än ϵ för de andra två bidragen så kan man spekulera att det vi egentligen mäter är halten av vatten i substratet, dvs. ”inversen” av TS (Figur G1).



Figur G1. En schematisk variation av permittiviteten som funktion av frekvensen hos ett typiskt ämne (i det här fallet en polär vätska, till exempel vatten).

Figure G1. Variation of the permittivity vs frequency for a typical polar liquid (eg., water). The working frequency region of the hf-sensor is also shown.

Att metoden verkligen fungerar framgår ur Figur G2, nedan. Figur G2 visar resultat av en mätning på två produkter med olika fetthalter: mjölk (2% fett; -violet) och grädde (blå).



Figur G2. Resultat av en mätning på mjölk respektive grädde som funktion av frekvensen. Klart att mätning vid en enda frekvens (hf sensor) kommer också att skilja mellan dessa två ämnena.

Figure G2. Example of the results obtained from measurements on milk and on cream, respectively. The data shows that it is possible to discriminate between these two product by single measurement frequency device.

I de fall att substratet är väldigt komplext kan ett sådant substrat kan beskrivas mha en effektivt permittivitet. Ett exempel är vatten/is/salter som beskrivs [2] enligt:

$$\varepsilon^* \geq \varepsilon_2 + p_1 \left/ \left(\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \frac{p_2}{d\varepsilon_2} \right) \right.$$

$$\varepsilon^* \leq \varepsilon_1 + p_2 \left/ \left(\frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \frac{p_1}{d\varepsilon_1} \right) \right.$$

Där ε^* är den effektiva permittiviteten medan ε_1 , p_1 och ε_2 , p_2 är permittiviteten respektive volymsfraktionen av ämne 1 (vatten) eller ämne 2 (is) i provet. Inom frekvensintervallet där *hf* sensors instrument arbetar kan varje ε_i beskrivas [3] enligt:

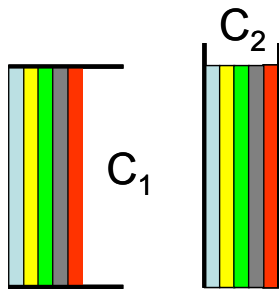
$$\varepsilon_w = \varepsilon_{w\infty} + \frac{\varepsilon_{w0} - \varepsilon_{w\infty}}{1 + j2\pi f \tau_w}$$

ε_w är den frekvensberoende permittiviteten vars DC del defineras av ε_{w0} och $\varepsilon_{w\infty}$ medan τ_w är relaxationstiden, dvs avklingningen av excitationen som orsakas av det variabla elektriska (mikrovågs) fältet.

Motsvarande princip kan sägas gälla för det komplexa substrat som BEMAB har.

Permittivitet hos komplexa prov – ett beräkningsexempel

Ett enkelt exempel är ämnat att vidare åskådliggöra svårigheter med modellering av den effektiva permittiviteten för såpass komplexa substrat som de i buffertanken. Betrakta 2 st olika plan parallella kondensatorer som består av n st skikt av olika material enligt figur G3 nedan.



Figur G3. Två st plan-parallella kondensatorer bestående av identiska skikt av samma tjocklek. Skikten kan ha olika material. De två kondensatorerna är identiska sånär som på elektrod konfigurationen. Kapacitansen hos komponenten till vänster är summan av delkapacitanser för varje skikt kopplade i serie, medan kapacitansen C_2 består av delkapacitanser som kopplas parallellt.

Figure G3. Two different arrangements of plane parallel capacitors that consist of identical layers of equal thicknesses. The total capacitance of the arrangement on the left hand side is given by the capacitances of each of the films coupled in series while the total capacitance of the arrangement to the right is given by individual capacitances coupled in parallel.

Om antalet skikt är n , varje skikt har tjocklek t och tvärsnittsytan $A = d \times d$ så att $n \times t = d$ ($t \ll d$) så blir den totala kapacitansen, C_2 :

$$C_2 = \frac{A}{nt} \varepsilon_0 \left(\sum_i \varepsilon_i \right) = d \varepsilon_0 \sum_i \varepsilon_i$$

Följaktligen blir ε_{eff} summan av respektive skiktets permittivitet

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \sum_i \varepsilon_i$$

I det andra fallet kopplas kapacitanserna parallellt och C_1 blir:

$$A_i = d \times t_i \Rightarrow C_i = \frac{d \times t_i}{d} \varepsilon_0 \varepsilon_i \Rightarrow \frac{1}{C_1} = \sum_i \frac{1}{C_i} = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i \frac{1}{\varepsilon_i t_i} = \frac{1}{\varepsilon_0 n t} \sum_i \frac{1}{\varepsilon_i} = \frac{1}{d \varepsilon_0} \sum_i \frac{1}{\varepsilon_i}$$

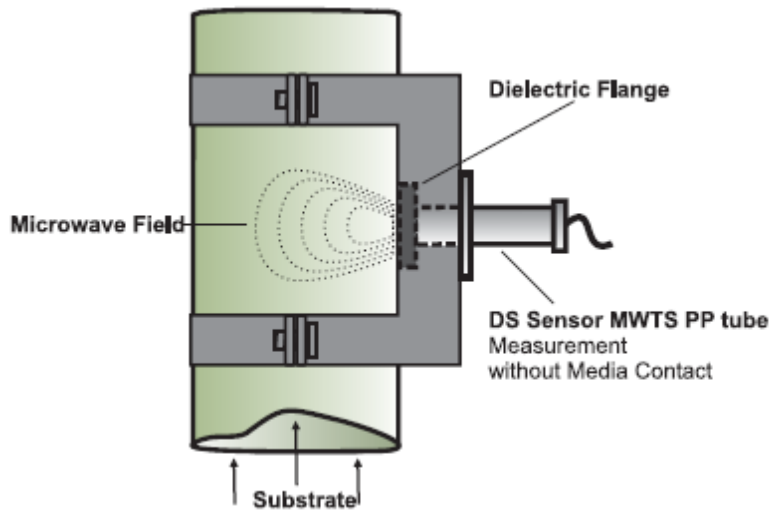
$$C_1 = \frac{d \varepsilon_0}{\sum_i \frac{1}{\varepsilon_i}}$$

Den effektiva permittiviteten blir alltså **inte alltid en enkel summa** av enskilda permittiviteter. I fallet C_1 blir ε_{eff} :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{\varepsilon_i}}$$

Mäthuvudet

Själva mät huvudet (hårdvaran) monteras på en rörledning utan direkt kontakt med det strömmande materialet (Figur G4).

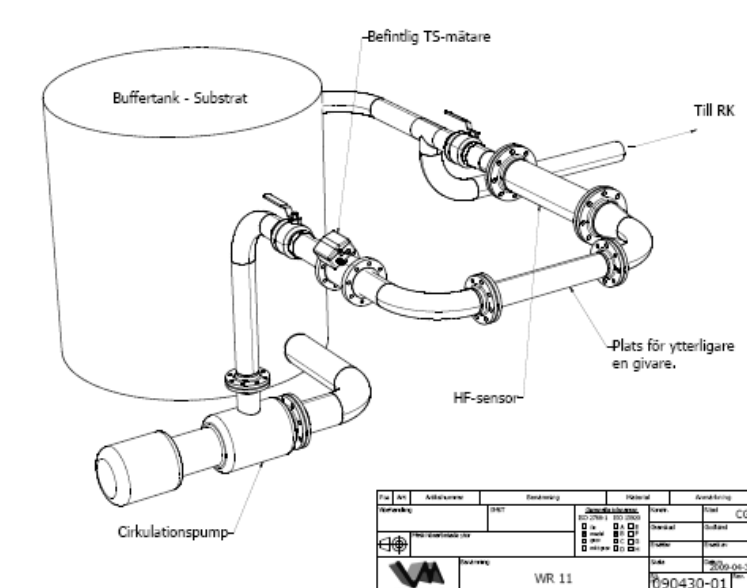


Figur G4. Princip för hur mätning med mikrovågor kommer att ske på by-pass slingan (Bild: hf sensor GmbH).

Figure G4. Microwave measurement principle (adapted from hf-sensor GmbH).

G.3 Installationen av instrumentet från hf-sensors

On-line installationen av mät huvud skedde på ett grenrör/”by-pass” slinga kopplat till buffertanken (Figur G5 och figur G6). Den befintliga TS-mätaren (SOLITAX) är placerad på rörslingan och hf-sensors mät huvud installerades på ett plaströr (diameter: 150 mm; längd: 600 mm; godstjocklek: 8 mm), vilket medger jämförelse av de två on-lineinstrumenten. Slinga är utformad så att det går att stänga av med två ventiler. Vidare går det att koppla till/från olika rör för att medge flexibilitet samt ge möjlighet att i framtiden installera ytterligare givare.



Figur G5. Utformning av "by-pass" slinga från bufferttank för installation av on-line sensorer.

Figure G5 Drawing of the by-pass line arranged on the buffer tank adapted for installation of the microwave transducer from hf-sensor GmbH for on-line measurements.



Figur G6. Bild på on-lineslinga för installation av hf-sensors TS-mätare

Figure G6. The picture of the by-pass line.

G.4 Kalibrering av instrumentet från hf-sensor

hf sensors instrument kräver en kalibrering. Kalibreringen består av att välja en optimal frekvens inom ett relativt snävt frekvensintervall. Det gäller att optimera map instrumentets svar dels map på substrat med olika TS halter och dels map. materialvariationer. Den optimala frekvensen väljs så att instrumentets respons optimeras framförallt map: (i) TS omfång och (ii) känslighet och linjäritet. Ju större TS variationer som man mäter desto mer avkall måste man ge på instrumentets ”upplösning” (svar per TS variation) och linjäritet. Det senare kompenseras till en del av mjukvaran.

Provtagning och analys inför grundkalibrering

Grundkalibreringen utfördes av personal från hf-sensor vid installationen. Kalibreringen utfördes på substrat som samlats in under 5 dagar (Tabell G1). 3 prover togs ut per dag (dvs. 5 dagar x 3 = 15 prover). De tre dagliga proverna används för att åstadkomma tre olika TS-halter. Två prover fick sedimentera och dessa blandades sedan för ett prov med lägre TS-halt och ett med högre. TS analyseras (enligt referensmetod 105° C) på samtliga 15 prover. VS (enligt referensmetod 550° C), VFA och ammonium-N analyserades på ett av de dagliga proverna. De 15 proverna lagrades i latrintunnor inför kalibreringen (ca 20 L per prov).

Tabell G1. Prover 1-5 är uttagna från bufferttankens cirkulationsledning under en arbetsvecka. 1.1, 2.1, 3.1, 4.1 och 5.1 är ursprungsprov, vilka analyserats map flera parametrar. Nr 2 och 3 av respektive ursprungsprovprov är skapade genom sedimentering och blandning för att ge olika TS-halter.

Table G1. Sample 1-5 was taken from the circulation pipe of the buffertank during one working week. 1.1, 2.1, 3.1, 4.1 and 5.1 of each sample is the original sample, which was analysed for several parameters. No 2 and 3 of each original sample is based on sedimentation and mixing to reach different TS-concentrations.

	TS medel	VS	VFA	NH4-N
	%	% av TS	mg/l	mg/l
1.1	9,4	87,6	13 530	2 241
1.2	7,4			
1.3	12,0			
2.1	9,7	87,8	12 924	2 043
2.2	9,5			
2.3	10,2			
3.1	9,9	89,0	13 611	2 089
3.2	8,6			
3.3	11,3			
4.1	10,0	88,1	13 300	2 206
4.2	8,4			
4.3	10,9			
5.1	9,2	89,1	13 660	1 810
5.2	8,0			
5.3	11,0			

Grundkalibrering

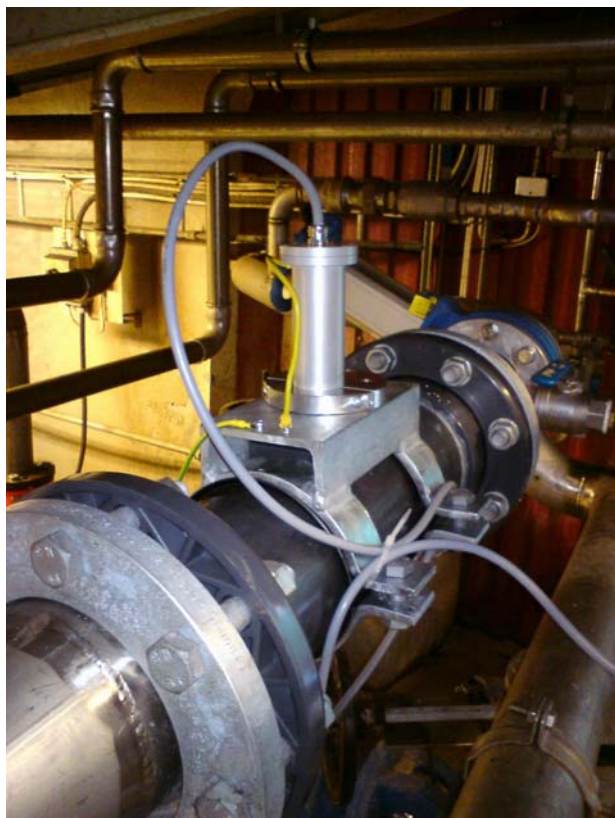
Grundkalibreringen gjordes i ett separat rör (motsvarande det på slingan) där respektive prov cirkulerades samtidigt som mätning skedde. I figur G7 visas den separata slinga som användes vid grundkalibreringen.



Figur G7. Off-lineslinga för kalibrering av mikrovågsinstrumentet med insamlade prover.

Figure G7. Closed-loop, off-line arrangement for the off-line calibration of the microwave instrument from hf-sensor. Preliminary calibrations were performed by pumping substrates collected from the buffer.

Efter att grundkalibreringen skett installerades mät huvudet på by-passslingan från bufferttanken av personal från *hf-sensor* (Figur G8).



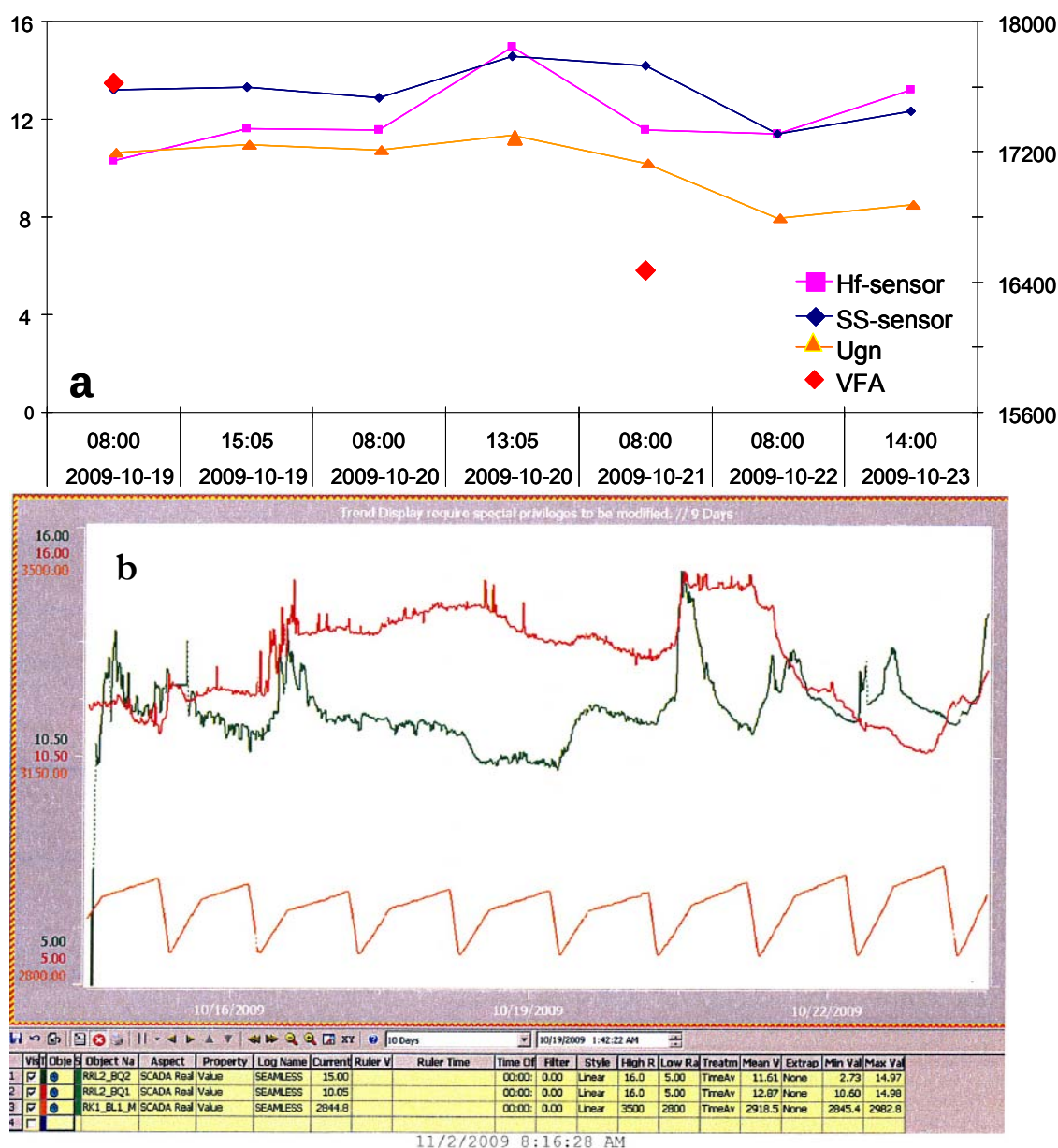
Figur G8. Måthuvud för mikrovågsmätning applicerad på by-passledningen från bufferttanken.

Figure G8. The microwave transducer mounted on the by-pass line and ready for on-line measurements.

Utvärdering av hf-sensorn s instrument sker parallellt med den existerande TS-mätare och gängse analys av TS (torkning). Under drift avses sedan mätarens signal fortgående att jämföras och kalibreras med TS-analyser gjorda enligt referensmetod.

G.5 Mätresultat

Måthuvudet installerades av hf-sensorn s personal och var därefter i funktion i cirka tio dygn. Utvärdering påbörjades där jämförelse gjordes mellan hf-sensorn, den befintliga SS-mätaren och manuella TS-mätningar (enligt referensmetod 105°C). Efter fyra dygn låste sig dock signalen på 14 % TS och utvärderingen avbröts. Fyra dygn är en för kort period för att kunna dra några säkra slutsatser men graferna i figur G4a indikerar att hf-sensorn reagerar starkare på förändringar än vad den befintliga SS-mätaren och de manuella proverna gör. Figur G4b indikerar att hf-sensorn dessutom reagerar snabbare. Halterna som registrerats har varit lägre än den gamla SS-sensorn. Fortsatt arbete omfattar att finkalibrera samt att undersöka vad som utgör de snabba och kraftiga förändringarna. Frågor att besvara är om fluktuationerna är relevanta, dvs mäter hf-sensorn något som SS-mätaren inte lyckas fånga upp eller överreagerar hf-sensorn?



Figur G4. SS-sensor i figur G4a är den existerande sensor som BEMAB brukar sedan tidigare. Ugn betecknar resultat från laboratorieanalyser av TS medan VFA anger resultat från två VFA-bestämningar på laboratoriet. Vänster y-axel: % (för Hf-sensor, SS-sensor och ugn). Höger y-axel: mg/L (för VFA). I figur G4 b visas rådata från on-line mätningen, som utgör grunden till resultat från Hf-sensor (grön) och SS-sensor (röd) samt nivån i rötammaren (gul-orange).

Figure G4. SS-sensor in figure G4a denotes the existing sensor used at BEMAB. "Ugn" denotes laboratory analysis of TS while "VFA" denotes the results from two laboratory analysis of VFA. Left y-axis: % (for Hf-sensor, SS-sensor and ugn). Right y-axis: mg/L (for VFA). In figure G4 b is shown the raw data from on-line measurements, which was the base for the results from Hf-sensor (green) and SS-sensor (red) including the level in the anaerobic digester (yellow-orange).

G.6 Diskussion

BEMAB anser att mikrovågstekniken har potential. En stor fördel ligger i det att mätning sker utan att mätaren är i kontakt med materialet och slipper på så vis utsättas för det hårda slitaget som materialet utgör. BEMAB's intention är att fortsätta utvärderingen av sensorn även efter projektets slut.

Hf-sensorn har endast fungerat väl under två korta perioder om sammanlagt ca två veckor sedan installationen som skedde i mitten av oktober månad 2009. BEMAB har haft kontakt med installatörer för att få felet åtgärdat; byte av mjukvara, ändring av Dac intervall samt justerad kalibreringskurrva har genomförts telefonledes och per post. Dessa åtgärder har dock inte varit tillräckliga. Kontakt hålls mellan BEMAB och hf-sensor angående en ny uppstart av sensorn, vilket kommer att ske snarast möjligt. Därefter kommer en omfattande utvärdering att genomföras. Denna utvärdering kommer att innefatta fler jämförelser med både referensmetod och befintlig mätare. Därutöver är det tänkt att undersöka hur de två mätarna reagerar på olika substratsammansättningar, till exempel med olika halter av fett, lösta ämnen mm samt olika TS-intervall och partikelstorlek. Vidare är driftstabiliteten över tid en mycket intressant faktor att undersöka eftersom ett av de stora problemen med den befintliga mätaren har varit att den "driver" i förhållande till referensmätningarna speciellt när substratets TS-intervall ändras. Målet är att få en on-linemätning av TS som kan utgöra en pålitlig grund för en kontrollerad belastning av rötkammaren.

G.7 Litteratur

Microwave Dielectric Spectroscopy workshop "measure the difference", 2004;
www.agilent.com/find/materials

Complex bounds and microstructural recovery from the measurements of sea ice permittivity, Gully, L.; Backstrom, L.G.E.; Eicken, H.; Golden, K.M., *Physica B* (2007) v. 394, pp. 357-362

Microwave remote sensing, Active and Passive, v. III, Ullaby, F.T.; Moore, R. K.; Fung, A.K.; Appendix E p. 2021

Gülzower Fachgespräche, Band 27. Messen, steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung.
 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

H Utvärdering av en potentiometrisk ammoniumsensor för bestämning av ammonium i rötkammare

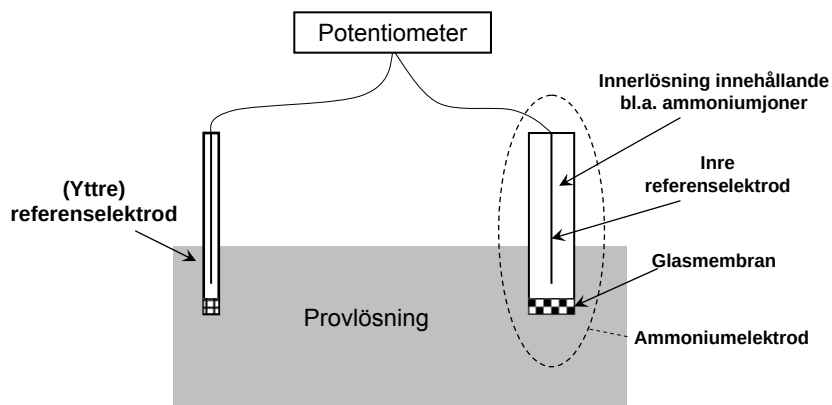
Eskil Sablin, SP

H.1 Syfte

Syftet var att utvärdera en potentiometrisk ammoniumsensor, AmmoLyt 700 IQ, med avseende på om sensorn kan användas för att följa ammoniumhalten i en rötkammare under en längre tid (3 veckor).

H.2 Beskrivning av sensorn och mätprincipen

Sensorn består av en (yttre) referenselektrod och en ammoniumkänslig elektrod vilka båda är nedsänkta i provet. Konstruktionen på den ammoniumkänsliga elektroden beskrivs inte i manualen, men i en vanlig konstruktion består den av ett glasmembran som avskiljer provlösningen från en innerlösning (innehållande ammoniumjoner) i vilken en inre referenselektrod är placerad. Ammoniumelektroden och den yttre referenselektroden är monterade i en hållare och inkopplade till en potentiometer som mäter potentialskillnaden (kallas här cellpotentialen) mellan de båda elektroderna. En schematisk bild av instrumenteringen visas i figur H1.



Figur H1. Schematisk bild av en ammoniumsensor.

Figure H1. Schematic picture of an ammonium sensor.

Vid membranytan på membranets utsida ställer en jämvikt in sig mellan ammoniumjoner i provlösningen och ammoniumjoner i membranytan vilket påverkar potentialskillnaden över membranet. (En liknande jämvikt finns vid membranytan på membranets insida.) En detaljerad beskrivning av hela den elektrokemiska cellen är ganska omfattande och ges inte här men kan hittas i läroböcker i analytisk kemi. Instrumenteringen och mätprincipen är i huvudsak densamma som för en pH-bestämning med en glaselektrod. De enda egentliga skillnaderna är att man vid en ammoniumbestämning använder ett (glas)membran som är känsligt för ammoniumjoner istället för vätejoner (H_3O^+), samt har en innerlösning som innehåller ammoniumjoner.

Förhållandet mellan cellpotentialen, E_{cell} och aktiviteten av ammoniumjoner i lösningen, $\{NH_4^+\}$, ges av

$$E_{cell} = k + k_1 \log\{NH_4^+\}$$

där k och k_1 är (idealt) konstanter. Om jonstyrkan hålls konstant (eller är relativt låg) kan E_{cell} uttryckas som

$$E_{cell} = k_2 + k_1 \log[NH_4^+]$$

där k_2 är en ny konstant och $[NH_4^+]$ är koncentrationen av ammoniumjoner. k_1 kallas sensorns lutning (kallas ibland Nernstlutning) och ges teoretiskt av

$$k_1 = \frac{RT \ln 10}{F}$$

där R är allmänna gaskonstanten, T är absolut temperatur och F är Faradays konstant. Vid 25 °C är k_1 lika med 59 mV. En sensor som fungerar idealt har alltså en lutning som är 59 mV, men typiskt för många potentiometrisk jonselektiva sensorer är att lutningen sjunker med tiden. Konstanten k_2 består av flera olika termer som beskriver de två referenselektrodernas elektrodpotentialer, aktiviteten av ammoniumjoner i innerlösningen, en s.k. vätske-vätske-potential och aktivitetskoefficienten för ammonium i provlösningen. Dessa beskrivs inte vidare här. Typiskt är dock att även k_2 ändras med tiden.

När sensorn kalibreras bestäms värdena på k_1 och k_2 . Vid en två-punkts-kalibrering bestämmer man k_1 och k_2 genom att mäta E_{cell} vid två kända ammoniumkoncentrationer. Man kan också göra en en-punkts-kalibrering där man använder det teoretiska värdet på k_1 (59 mV vid 25 °C) eller det senaste bestämda värdet, och enbart bestämmer k_2 genom att mäta E_{cell} vid en känd ammoniumkoncentration.

I likhet med många andra jonselektiva sensorer har en ammoniumselektiv sensor begränsad selektivitet, dvs. även andra joner än ammonium kan påverka cellpotentialen. För ammoniumselektiva sensorer är det främst kaliumjoner som interfererar vilket beror på att ammoniumjoner och kaliumjoner har samma laddning och ungefär samma jonradie.

H.3 Experimentellt

Ammoniumsensorn var en AmmoLyt 700 IQ från Christian Berner AB, Mölndal. Sensorn är en potentiometrisk sensor och det finns möjlighet att kompensera för interferens från kaliumjoner. Ammoniumhalter nedan anges som ammonium-kväve (NH₄-N).

Halter av NH₄-N i röt-kammarblandning spädd olika gånger bestämdes med Hach Lange-testkit på Sobacken.

Alla mätningar gjordes i lösning vid rumstemperatur i ett slutet kärl med omrörning och i haltområdet 1-1000 mg/l.

Kalibrering: En-punkts-kalibrering (1 point ref. (2)) gjordes 081020 med rötkammarblandning från 081020 spädd 5 ggr. Halten $\text{NH}_4\text{-N}$ i kalibrerlösningen bestämdes med Hach Lange-testkit till 481 mg/l. Enligt Christian Berner ska en två-punkts-kalibrering av sensorn vara gjord innan den levererades. (Med en en-punkts-kalibrering korrigerar man för sensorns drift (i potential) och med en två-punkts-kalibrering korrigerar man både för drift (i potential) och för förändring i den s.k. Nernst-lutningen).

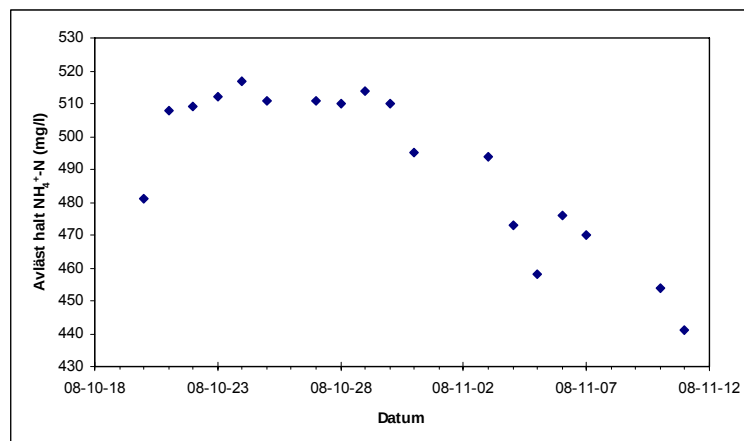
Kaliumkompensation användes ej om inte annat anges nedan.

Sensorn förvarades under hela perioden i kalibrerlösningen (rötkammarblandning från 081020 spädd 5 ggr) med omrörning.

H.4 Resultat

Stabilitet

Stabiliteten för sensorn studerades på några olika sätt. Figur H2 visar avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ då sensorn fått stå nere i rötkammarblandning spädd 5 ggr (med omrörning) under en period av cirka tre veckor.



Figur 2.

Figur H2. Avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ i en rötkammarblandning spädd 5 ggr under en period av cirka tre veckor. Sensorn har stått i rötkammarblandning hela tiden.

Figure H2. Registered concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ in an anaerobic digestion mixture diluted 5 times during a period of three weeks. The sensor has been kept in the anaerobic digestion mixture during the whole period.

Sensorn fick sedan stå tills 09-01-12 då halten $\text{NH}_4\text{-N}$ avlästes igen till 303 mg/l. En ny Hach-Lange-analys gav att halten $\text{NH}_4\text{-N}$ var 500 mg/l, dvs. halten $\text{NH}_4\text{-N}$ i lösningen hade inte förändrats under tiden.

Vid tre tillfällen bestämdes dessutom halten $\text{NH}_4\text{-N}$ i tre olika lösningar som erhållits genom att späda rötkammarinnehåll (från 08-10-20) 10, 5 och 3 ggr. Mellan mättillfällena förvarades lösningarna i frys. Resultatet visas i tabell H1 nedan. (Notera att sensorn har kalibrerats 08-10-20 med en en-punkts-kalibrering vid 481 mg/l.)

Tabell H1. Avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ i tre olika lösningar vid tre olika tillfällen.**Table H1. Registered concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ in three different solutions at three different occasions**

Datum	Avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)		
	Rötkammarblandning spädd 10 ggr	Rötkammarblandning spädd 5 ggr	Rötkammarblandning spädd 3 ggr
08-10-20	254	481	717
08-10-27	243	403	663
08-11-11	273	417	604
Uppmätt med Hach Lange 08- 10-20	226	481	829

Efter förvaring av sensorn i rötkammarblandning spädd 10 ggr (med omrörning) i 85 dagar bestämdes sensorns ”lutning” (s.k. Nernstlutning) till 30-35 mV. Idealt ska den vara ca 59 mV och en lutning <50 mV är inte acceptabel.

Interferens från kaliumjoner

Möjlig interferens från kaliumjoner (K^+) studerades genom att göra tillsatser av K^+ (från en kaliumklorid-lösning) till rötkammarblandning som är spädd 10 ggr. Sensorns kaliumkompensation användes inte. Resultatet visas i tabell H2 nedan.

Tabell H2. Avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ i närvaro av olika halter kaliumjoner (K^+).**Table H2. Registered concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ in the presence of different concentrations of potassium ions (K^+).**

Total tillsats av K^+ (mg/l)	Avläst halt $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)
0	304
200	296
400	283
1000	269
2000	272
3000	287

H.5 Slutsatser

Sensorn behöver kalibreras regelbundet med en två-punkts-kalibrering. Det är inte självklart hur sensorns ska kalibreras. Om man använder rötkammarblandningar som kalibreringslösningar måste man bestämma ammoniumhalterna i dessa lösningar t.ex. med Hach Lange-test. Detta innebär att måtosäkerheten för sensorn beror på måtosäkerheten för ammoniumbestämningarna med Hach Lange-testet. Istället för att använda rötkammarblandningar som referenslösningar kan man använda beredda standardlösningar för att kalibrera sensorn. Osäkerheten för ammoniumhalten i sådana lösningar blir betydligt lägre

än i rötkammarblandningar (där ammoniumhalten är bestämd med ett Hach Lange-test). Man måste då förvissa sig om att det inte finns matriseffekter i rötkammarblandningen.

Sensors s.k. Nernst-lutning minskar med tiden i rötkammarblandning. Detta kan bara hanteras genom att man regelbundet kalibrerar om sensorn med en två-punkts-kalibrering. Så småningom kommer dock lutningen att bli så låg att sensorn inte längre fungerar tillfredsställande. Efter 85 dagar i rötkammarblandning är sensors lutning långt under vad som är acceptabelt.

Sensorn verkar inte påverkas märkbart av kaliumjoner vid de ammoniumhalter och kaliumjonhalter som förekommer i rötkammarblandningar.

I Prediktion av propionat och ammoniumkväve med NIR i laboratorieprocess

Mikael Hansson, JTI och Åke Nordberg, JTI

I.1 Inledning

NIR (near infra-red spectroscopy; 760-2500 nm) är en snabb och icke-invasiv mätteknik där absorption av energi orsakas av fundamentala infraröda vibrationer i kemiska grupper, t.ex. -CH, -NH och -OH grupper och är därför relaterade till den kemiska och fysikaliska sammansättningen av ett prov. NIR har en rad fördelar vilka lämpar sig för on-linemätning i en biogasprocess:

- NIR kan analysera prover med hög ljusspridning och/eller absorption, t.ex. ogenomskinliga lösningar och blandningar av partiklar och lösta ämnen.
- Insamling av spektra kan ske utan behov av filtrering, spädning eller annan provberedning
- Mätsonder för mätning av reflektans är gjorda av rostfritt stål och safirglas och klarar därför av den korrosiva miljön
- Instrumentet kan utformas med anpassade våglängder som förbilligar instrumentet
- Insamlade spektra kan korreleras med information om flera olika ämnen samtidigt och svar erhålls inom loppet av en minut

Syftet med studien var att i en laboratorieprocess med ymp och substrat från BEMABs anläggning undersöka möjligheten att korrelera enskilda VFA (tex acetat och propionat) samt ammonium med NIR-spektra samt att därigenom erhålla ett underlag för de mätningar som avses med FT-NIR i produktionsskala. Vidare var syftet att undersöka hur dynamik i belastning ger respons i VFA och om driften i laboratoriet kan jämföras med driften vid produktionsanläggningen.

I.2 Material och metoder

Substrat

Substrat för laboratorieprocessen har hämtats från BEMABs bufferttank 1 vid två tillfällen, dels april 2009 (BTS/A) och dels september 2009 (BTS/S). BTS/A användes under uppstart och initial drift medan BTS/S användes i den del av processen som utvärderats avseende korrelationer och drift. Sammansättningen av BTS/S redovisas i Tabell I1 och I2.

Laboratorierötkammaren

Laboratorierötkammaren var en totalomblandad reaktor med en aktiv volym på 5 L (Belach Bioteknik AB, Microdrive system, Biogas) som ympades med rötkammarinnehåll från BEMABs anläggning. Ympen transporterades och lät återacklimatiseras till 55°C innan belastning påbörjades. Processen var termofil (55°C) och rötkammaren beskickades manuellt en gång per dygn. Belastningen ökades gradvis under utvärderingsdelen för att erhålla olika processtillstånd och högre koncentrationer av ammonium och VFA. Drift pågick tills processen uppvisade tecken på överbelastning och hämning.

Kemanalyser

Gasproduktion, temperatur och omrörning övervakades automatiskt och loggades kontinuerligt. Laboratorieprocessen övervakades vidare med traditionella variabler för gas- och slurryfas med manuell provtagning.

I gasfasen provtogs koldioxid dagligen med hjälp av jäsningsrör (5 ml gasprov bubblades genom 7 M NaOH och mängden gas som löser sig jämnställs med koldioxidinnehållet). Metan provtogs endast vid ett fåtal tillfällen för att verifiera koldioxidmätningarna som utfördes varje dag. Metan analyserades med gaskromatografi (PerkinElmer ARNEL, Clarus 500; kolonn: 7' HayeSep N 60/80, 1/8" SF; FID detector 250°C; bärgas: helium, flöde 31 mL/min; injektortemperatur: 60°C; Injektion med hjälp av Headspace-sampler Turbo Matrix 110).

I slurryfasen analyserades pH (Jarvis et al, 1995) flera gånger per vecka och vid behov ännu tätare. Ammonium analyserades enligt SIS 028134. Provtagningen anpassades så att den skulle fånga upp den prognostiserade långsamma ökningen av ammonium.

Prov för analys av VFA togs enligt två regimer; en lågfrekvent för att insamla information för korrelation med NIR spektrum och en intensiv provtagning där ett flertal prov togs under en dag för att undersöka dynamiken vid matning. Proverna analyserades med HPLC (Agilent 1100 (Agilent Technologies, Stockholm, Sweden) med automatinjektor, quaternary pumps, kolonn: Rezex-ROA-Organic Acid H⁺ (Skandinaviska Genetec AB, Västra Frölunda, Sweden) och refraktionsindex detektor. 5 µl injektionsvolym, eluent: 5 mM H₂SO₄ med flödes hastigheten 0.6 ml min⁻¹), vilket ger samtliga individuella VFA.

NIR-instrument

Analys har skett med ett NIR instrument från Foss Tecator (NIRsystem 6500[®], Silver Spring, MD) med en skannande monokromator i våglängdsintervallet 400 - 2500 nm. Instrumentet är utrustat med en tungsten-halogen ljuskälla och en silikon fotodioddetektor för intervallet 400 - 1100 nm och en blysulfitdetektor för intervallet 1100 - 2500 nm. Mätning av proverna skedde med en fiberoptiskt kopplad reflektansprobe som sänktes ned i rötkammaren (Figur I1). Spektra insamlades kontinuerligt var 15:e minut, totalt ca 7300 stycken under försökets gång. Datainsamling och loggning har skett via mjukvaran Vision, som tillhandahålls med instrumentet.

Multivariat dataanalys

Multivariat dataanalys användes för behandling av erhållna spektra (Unscrambler software package, CAMO A/S, Trondheim, Norge) Dataset som innehöll NIR-spektra och kemiska variabler reducerades med principal komponentanalys (PCA) och PLSR (partial least square regression) till några få ortogonala komponenter som uttrycker det mesta av variationen i syfte att förenkla tolkningen av det stora antalet variabler. Bearbetning av insamlade spektra för att förstärka informationsinnehållet utfördes med hjälp av Multipel Scatter Correction (MSC), vilket används för att kompensera för effekter från fasta partiklar som orsakar våglängdsförskjutningar. Vidare prövades att derivera spektra för att förstärka skillnaderna, men det visade sig att denna metod var mycket känslig och därför inte lämplig att använda.

I.3 Resultat

Belastning och uppehållstid

Belastningen hölls under den initiala driftperioden på 1,5 g VS/L/d. I samband med byte till BTS/S (dag -9) drogs belastningen ned för anpassning till ny substratbatch. Därefter har belastningen under utvärderingsperioden (dag 32 – 64) ökats från 1,4 g VS/L/d till 1,9 gVS/L/d (Figur 2). Vi har valt att beräkna belastningen som ett medelvärde över två veckor, detta eftersom systemet uppvisade en tröghet i sambandet mellan förändrad belastning och gasproduktion. Uppehållstiden har hela tiden hållits konstant vid 25 dagar.

Gasproduktion och metanutbyte

Metanproduktionen under den initiala perioden var mycket låg (ca 1,5 L metan/d, vilket motsvarar ett utbyte på 0,2 L/g VS), och efter byte av substratbatch skedde en kraftig ökning med ett maximum dag 13 på 7,6 L metan/d (Figur I2). Metanutbytet (Figur I3) under början av utvärderingsperioden var 0,41 L/g VS (metanhalt 68 %) för att minska med ökad belastning till 0,31 L/g VS i slutet av perioden (metanhalt 48 %). Metanutbytet var jämfört med BEMABs produktionsprocess lågt. I bilaga A redovisas ett medelvärde på 0,48 (0,40 – 0,51) m³ metan/kg VS.

VFA

VFA analyserades under utvärderingsperioden i två syften, dels för att undersöka eventuell dynamik kring matningen och dels för att korrelera NIR-spektra mot individuella VFA (framförallt propionat) under olika processtillstånd och i olika koncentrationer (Figur I4). Ökning i propionathalten uppvisade ett tydligt samband med ökad belastning och framstår som en tydlig indikator på obalans. Acetathalterna varierade något under försökets gång, men uppvisade också en uppgång i halt, men förskjuten i tiden i jämförelse med propionat. De längre (C4-C6) fettsyror ackumulerades långsamt och var i vissa fall tämligen variabla. En bidragande faktor till detta var att substratet innehöll markanta halter av dessa, framförallt butyrat (tabell I2). Denna höga halt indikerar att substratet kan innehålla relativt höga halter av LCFA (long chain fatty acids), vilka har sitt ursprung i fettrikt material och kan bidra till processproblem.

Ammonium och fri ammoniak

Eftersom ammoniumhalten inte uppvisar samma fluktuation som VFA och att ammoniumanalysen (SIS 028134) är betydligt mer tidskrävande analyserades ammoniumkväve med lägre frekvens (Figur I5). Halten låg i början av utvärderingsperioden på ca 3 g/L och ökade i slutet upp till 3,8 g/L. Från ammoniumhalt och pH-värde beräknades mängden fri ammoniak i processen. Värdet är beräknade med medelvärden för pH, men ger ändå en god uppfattning av mängden fri ammoniak. Halten fri ammoniak var 0,5 g/L under större delen av utvärderingsperioden och ökade långsamt upp till 0,7 g/L dag 59 för att därefter sjunka pga en kraftig nedgång i pH.

NIR

Processtillstånd

Försök gjordes att med Principal komponent analys (PCA) identifiera ett mönster som beskrev processtillståndet. Analysen visade dock inget tydligt mönster, och beror antagligen på att den naturliga processdynamiken inte kunde särskiljas från bruset.

VFA (propionat)

Initialt utfördes PLS2 (en variant av PLSR) regressioner med samtliga VFA parametrar (total VFA, acetat, propionat, iso-butytrat, butyrat, iso-valerat och valerat), men det var

mycket tydligt att endast de lättare syrorna (acetat och propionat) förelåg i sådana halter och i sådan frekvensfördelning (Figur I6; propionat) att det vidare arbetet fokuserades till dem.

Efter analys av resultaten och vidare bearbetning var det propionat som var den parameter som hade den största prediktiva kraften (Figur I7). R^2 -värdet var 0,92 och RMSEP (root mean squared error of prediction) 0,39 g/L, vilket bedöms som en god korrelation och att regressionsmodellen har en god prediktiv förmåga.

De våglängdsområden som regressionsmodellen indikerade som intressanta var 890-950, 1100-1140, 1320-1420, 1550-1590 nm (Figur I8). Av dessa är fönstret 1320-1420 det som troligast är direkt korrelerat till karboxylsyrorna. De övriga fönstren korrelerar förmodligen till olika kol-vätebindningar och ”kompenserar” för andra överlappande molekyler.

Ammonium

Antalet analyser av ammonium-kväve var ej tillräckliga för att utföra en regression med NIR-spektra. Därför interpolerades fler värden, vilket kan motiveras av att ammoniumhalten inte förändras i samma utsträckning som t.ex. VFA. Därmed kunde tillräckligt många värden för ammonium erhållas för korrelation med NIR spektra (via PLSR, Partial Least Square Regression). Resultatet av regressionen presenteras i Figur I9. R^2 -värdet var 0,90 och RMSEP (root mean squared error of prediction) 0,18 g/L. Frekvensfördelningen av värdena var mycket begränsad (Figur I10). Det är önskvärt med en normalfördelad provpopulation för att erhålla ett bra statistiskt underlag. Under dessa förutsättningar där många värden är interpolerade inom ett litet intervall försvagar det pålitligheten hos denna statistiska metod. Vidare så bör observeras att ammoniumhalterna starkt samvarierar med processtillstånd och VFA-halter, vilket gör att denna regression bör ses som ett lovande första försök där ett vidare arbete med ett större statistiskt underlag krävs.

De regioner i spektra som regressionen indikerade som intressanta var 850 – 950, 1120-1150, 1320-1350, 1500-1550, 1730-1740 and 1830-1850 nm. Av dessa så är det endast området runt 1520 nm som är säkert ammoniumspecifik. De övriga områdena kan dock innehålla information relaterad till kväveföreningar och information som kompenserar för överlapp av andra ämnen (Figur I8). Betydligt större (och icke interpolerad) provpopulation behövs för att kunna avgränsa spektrumfönstren mer.

I.4 Resultatanalys och diskussion

Processdrift

Belastning

Det gick inte att nå motsvarande belastning som i BEMABs process, där belastningen enligt bilaga A är i genomsnitt 2,5 (0,6-3) kg VS/m³/d. Processen belastades tills den uppvisade tecken på att bli överbelastad (pH sjönk dramatiskt, koldioxidhalten ökade), vilket erhöles vid 1,9 g VS/L/d varvid försöket därefter avbröts.

Gasproduktion och metanutbyte

Vi kan konstatera att den första omgången substrat som hämtades i april (BTS/A) gav ett mycket lågt metanutbyte. Detta kan bero på någon inhiberande substans, vilket inte fanns i hämmande koncentrationer i BTS/S. Detta indikeras av den mycket höga metanproduktionen som kommer en tid efter byte av substrat (Figur I2). En misstanke är att detta kan bero på den höga mängden av apelsinskal som kunde iakttas i BTS/A.

Under utvärderingsperioden med ökande belastning skedde en nedgång i metanutbytet (Figur I3). Med de mängder av ammonium som finns i processen så ligger de markant högre (0,5 g/l) än vad som har rapporterats ge störande effekter på biogasprocessen (0,15 g/l, Sung, 2003). Vid dessa nivåer så kan inhibitonseffekten uppskattas till så mycket som 60-90 % (Lay, 1998) vilket delvis förklarar varför processen överbelastas så lätt. Litteraturen har dock olika uppskattningar av inhiberingen från fri ammoniak beroende på att processern kan tillvänjas höga nivåer fri ammoniak (Schnürer och Nordberg, 2008) och att endast ett fåtal försök har utförts för att undersöka dessa mekanismer. Dock så är denna tillvänjning en förhållandevis långsam process och när belastningen ökas dag 55 så hinner inte processen vänjas vid den ökade halten fri ammoniak och utgör därmed en trolig huvudorsak till processens hämning.

NIR – korrelationer med ammonium och propionat

Propionat uppvisade en något bättre regression än ammonium och hade även en bättre frekvensfördelning i provpopulationen. Resultaten verkar därför lovande avseende möjligheten att erhålla bra regressioner för prediktion av propionathalten och att mätningarna utförts i den koncentrationsnivå som kan anses vara börvärden för instabilitet (dvs runt 3 g/L; se bilaga A). Det finns dock anledning att kritiskt konstatera att det finns en samvariation mellan både VFA och ammonium med processtillståndet, vilket indikerar att är resultatet till en viss del en prediktion utifrån samverkande parametrar och inte en direkt analys av enskilda ämnen. Detta kan åskådliggöras i överlappningen av deras spektra (Figur I8). Trots dessa förbehåll är dock den sammantagna bedömningen att prediktion av halten propionat med NIR framstår som en potential teknik att fortsatt arbeta med, speciellt med tanke på att det i första hand är intressant att detektera förändringar i propionat (early-warning) snarare än att erhålla ett absolutvärde med en ytterst hög noggrannhet. Detta motiverar vidare försök i produktionsskala (se bilaga J).

I.5 Slutsatser

- Propionathalt och ammoniumhalt (med visst förbehåll) kunde predikteras med NIR-mätningar i laboratorieprocess.
- Ett större statistiskt underlag och försök i produktionsskala krävs för att verifiera regressionsmodellerna.
- Laboratorieprocessen kunde inte belastas i samma omfattning som produktionsprocessen vid BEMAB, vilket sannolikt beror av ammoniumhämning.
- Substratet (BTS/A) innehöll sannolikt inhiberande substanser som begränsade biogasproduktionen.

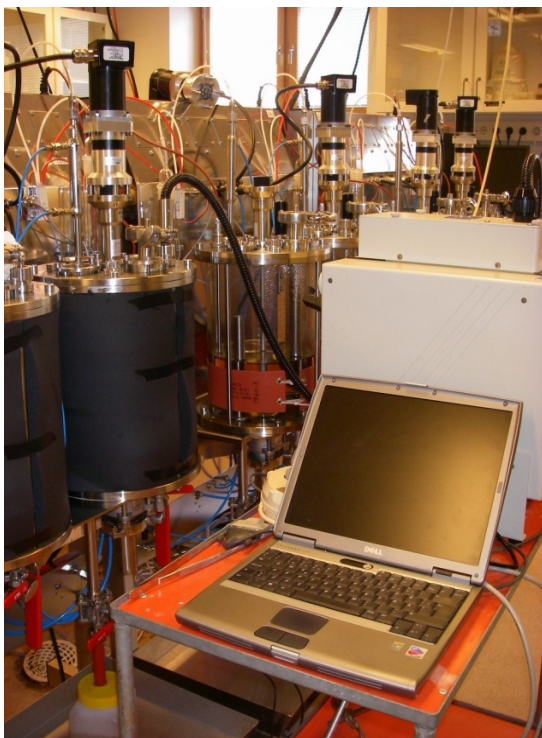
I.6 Referenser

Jarvis, Å., Nordberg, Å., Mathisen, B. and Svensson, B.H. 1995. Stimulation of conversion rates and bacterial activity in a silage-fed two-phase biogas process by initiating liquid recirculation. *Antonie van Leeuwenhoek* 68: 317-327.

Lay, J., Li Y., Noike T., "The influence of pH and Ammonia Concentration on the Methane Production in High-Solids Digestion Processes", *Water Environment Research*, Vol. 70, No 5 (Jul. – Aug., 1998), pp. 1075-1082.

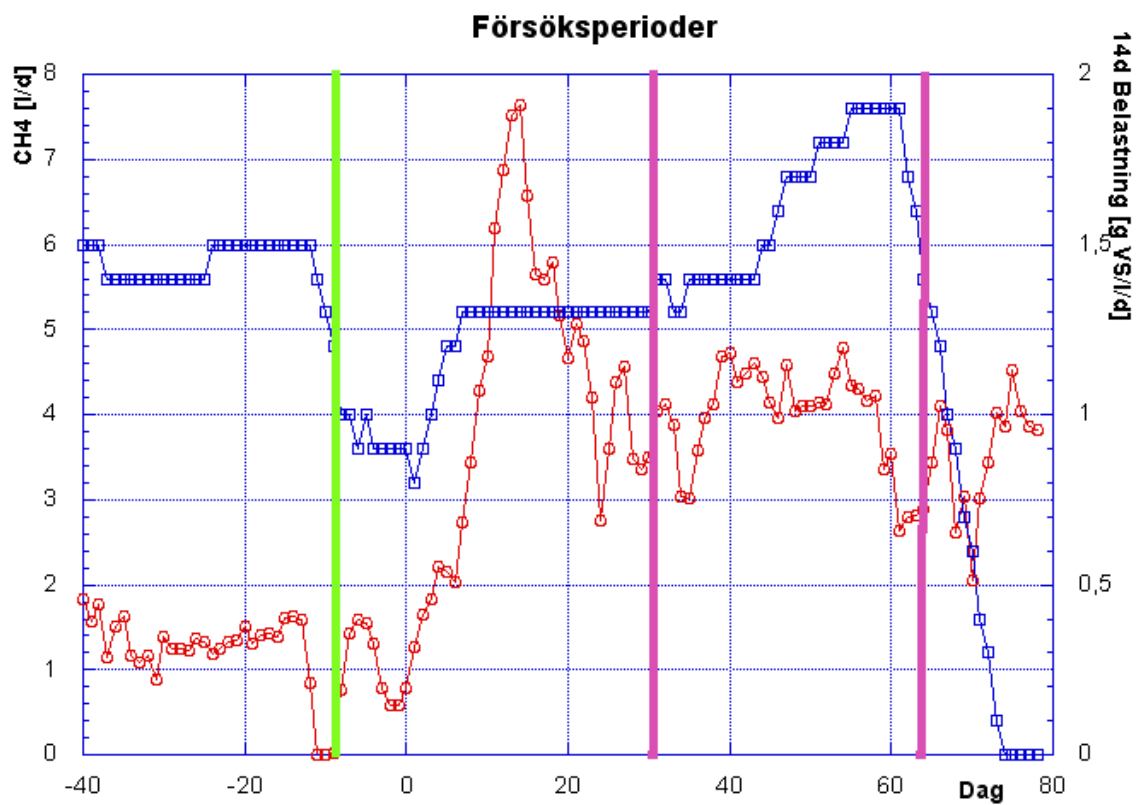
Schnürer, A. & Nordberg, Å. 2008. Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature. *Water Science & Technology*, vol 57, no 5, 735-740.

Sung, S., Liu, T., "Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion", *Chemosphere*, Vol 53, Issue 1, oct. 2003, pp 43-52.



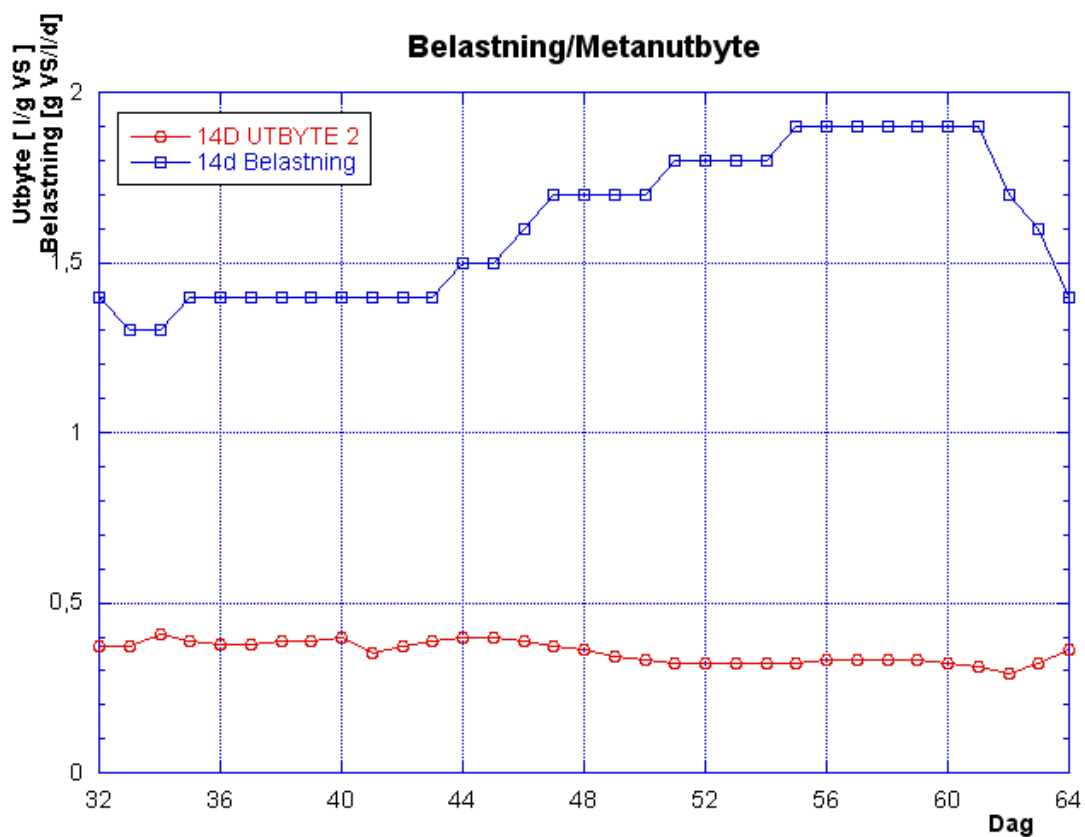
Figur I1. NIR-spektra mättes med en reflektansprobe som var nedsänkt i laboratorierötkammaren.

Figure I1. NIR-spectra was collected using a reflectance probe inserted into the slurry inside the laboratory reactor.



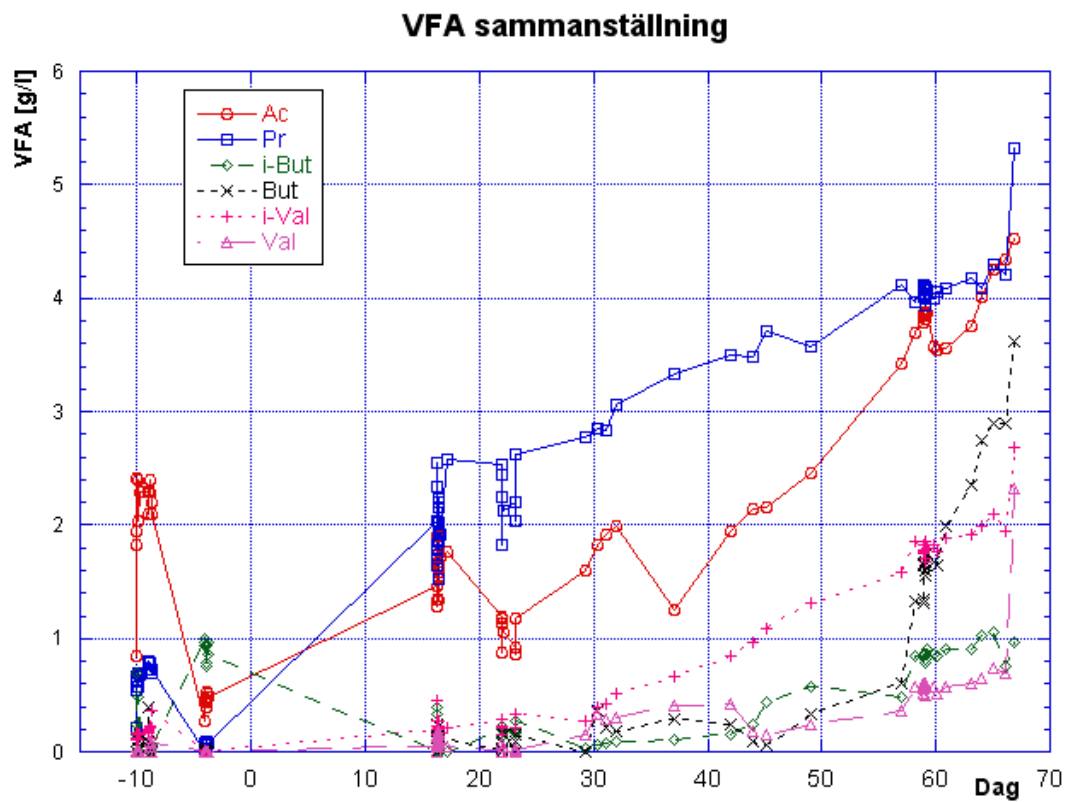
Figur I2. Figur som visar de olika delarna av försöket. Grön lodrät linje markerar bytet av substrat (från BTS/A till BTS/S). Området med den violetta markeringen indikerar utvärderingsperioden.

Figure I2. Graph showing the monitored periods of the laboratory digester. Green vertical bar marks the change of substrate (from BTS/A to BTS/S). The two purple lines indicates the evaluation period .



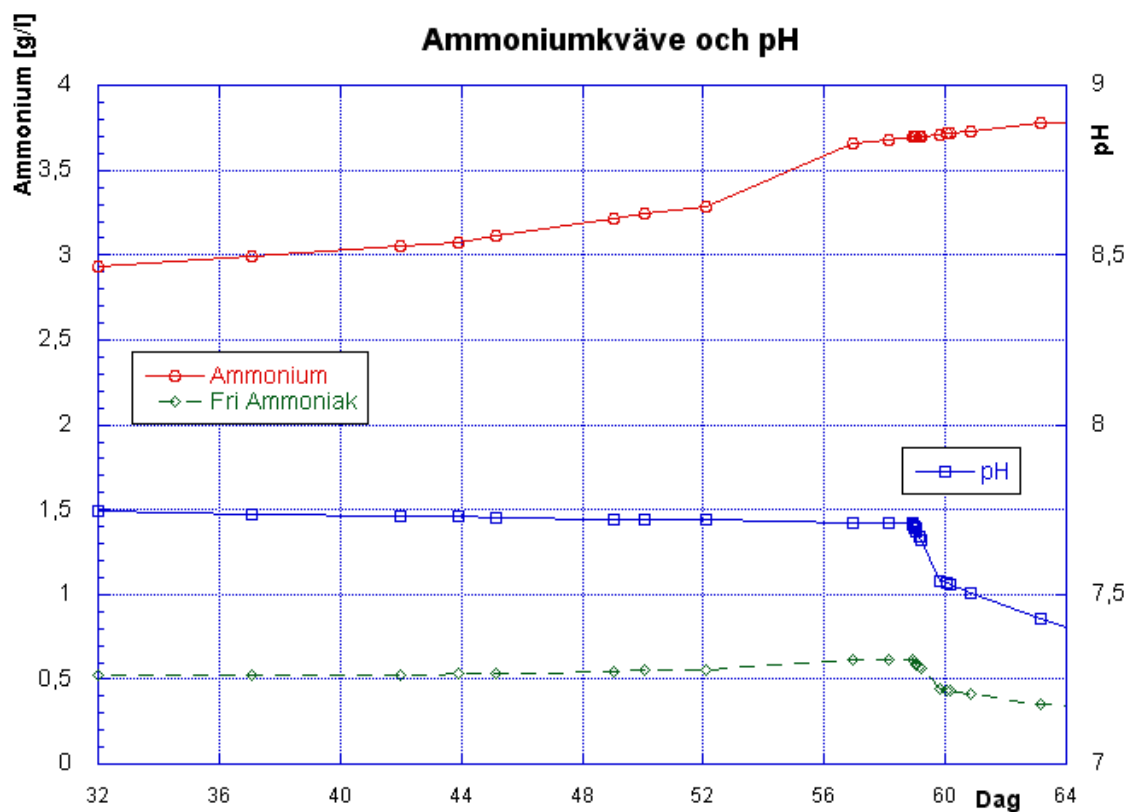
Figur I3. Sammanställning av belastning och metanutbyte under utvärderingsperioden. En nedåtgående trend för metanutbytet kan iaktas efter ökning i belastning.

Figure I3. Summary of the organic load and yield during the evaluation period. A declining trend for the yield can be identified after increase in load.



Figur I4. Sammanställning över alla studerade VFA. Observera ökningen av de tyngre VFA efter pH-förändringen dag 58-59.

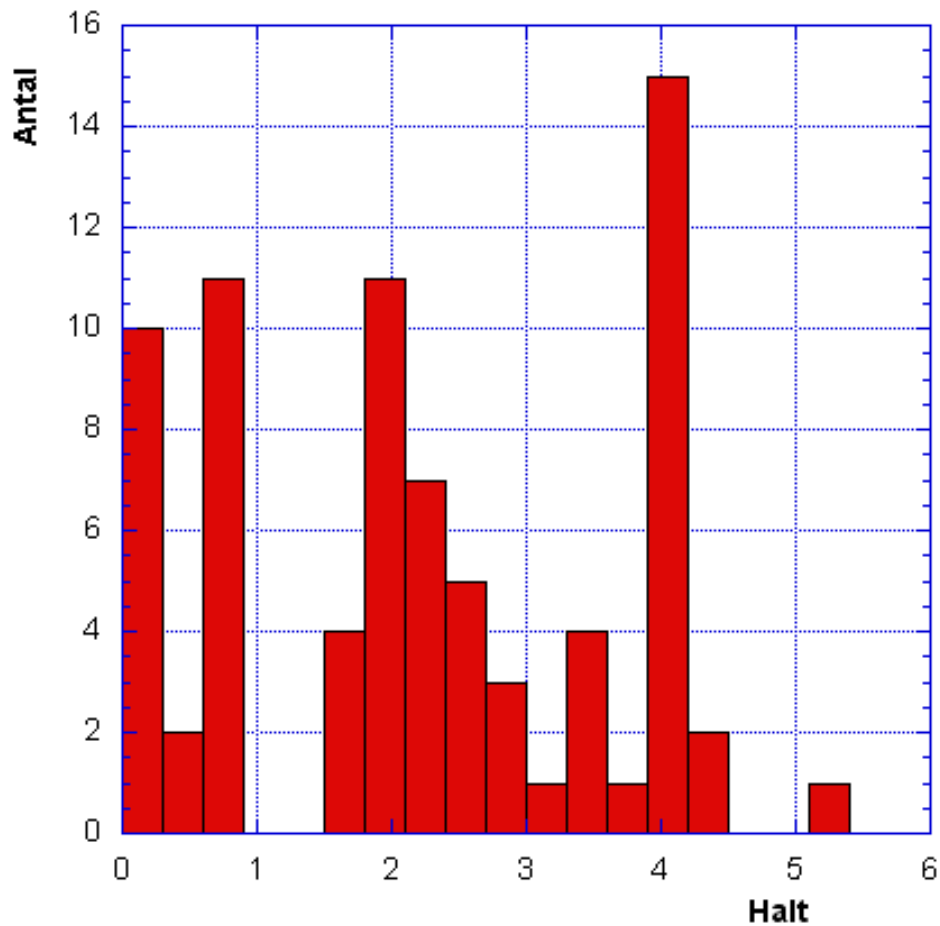
Figure I4. Summary of the included VFA in the study. Observe the steep rise of the heavier organic acids after the pH drop at day 58-59.



Figur I5. Ammoniumkvävetts fördelning beroende på pH. Observera den kraftiga sänkningen av fri ammoniak i samband med pH förändringen dag 59-60.

Figure I5. The distribution of ammonia nitrogen in relation to pH. Observe the drop in free ammonia at the pH drop in day 59-60.

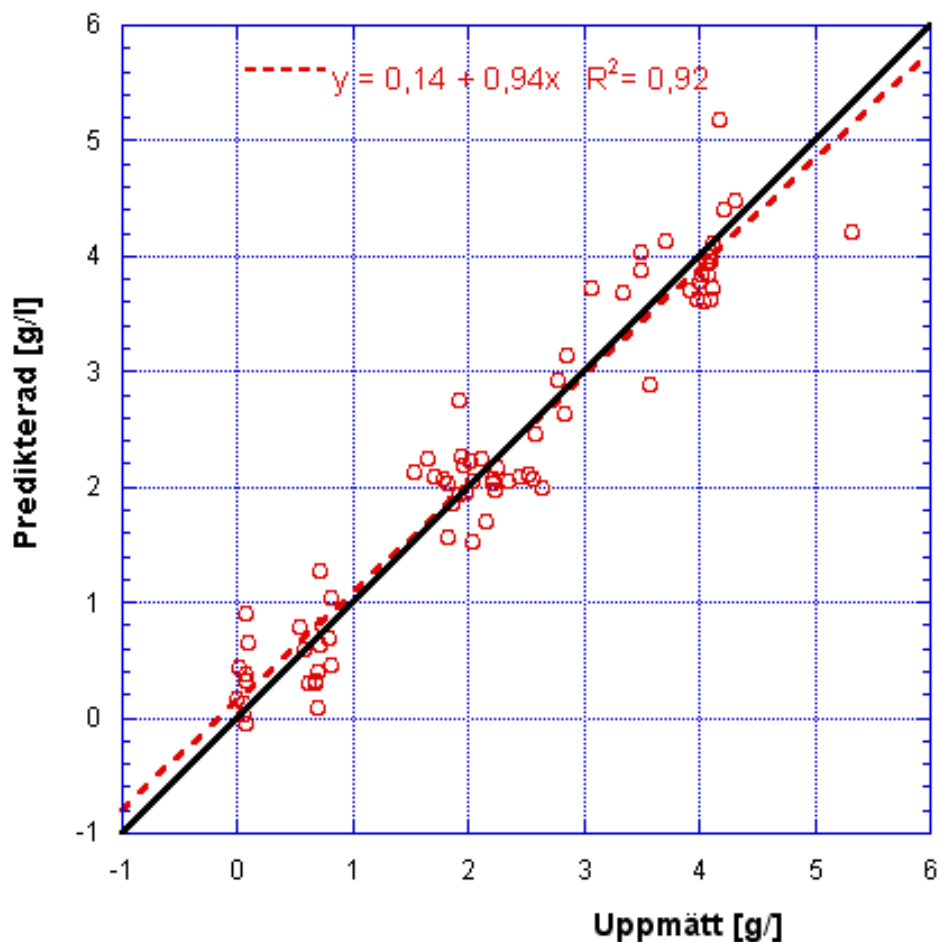
Frekvensfördelning Propionatprover



Figur I6. Frekvensfördelning för proverna som användes till propionat-prediktionen. Observera frånvaron av prover kring 1 g/l och överrepresentationen av prover kring 4 g/l. Detta skapar en bimodal struktur som minskar den prediktiva kraften hos PLSR modellen.

Figure I6. Frequency distribution of the sample used for propionate prediction. Observe the “missing” samples around 1 g/l and the over abundance of samples around 4 g/l. this creates a bimodular structure and reduces the predictive power of the PLSR model.

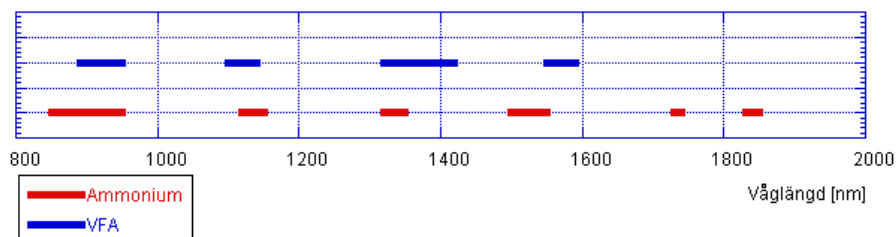
Prediktion av Propionat från NIR spektra



Figur I7. Regression för prediktion av propionat från NIR spektra. RMSEP= 0.39 g/l

Figure I7. Regression for prediction of propionate utilizing NIR spectra. RMSEP= 0.39 g/l

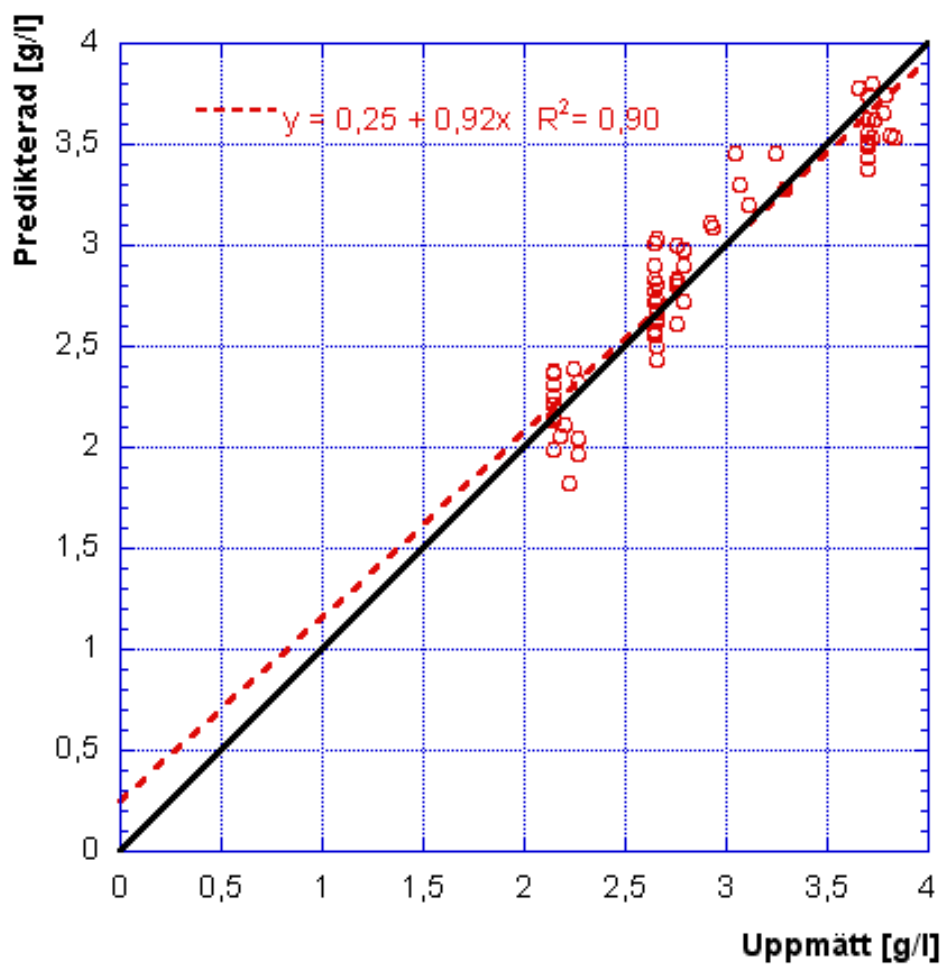
Jämförelse av våglängdsområden



Figur I8. Jämförelse mellan de våglängdsområden som ingick i VFA och Ammonium PLSR prediktionerna. Observera särskilt det stora överlappet mellan de olika modellerna.

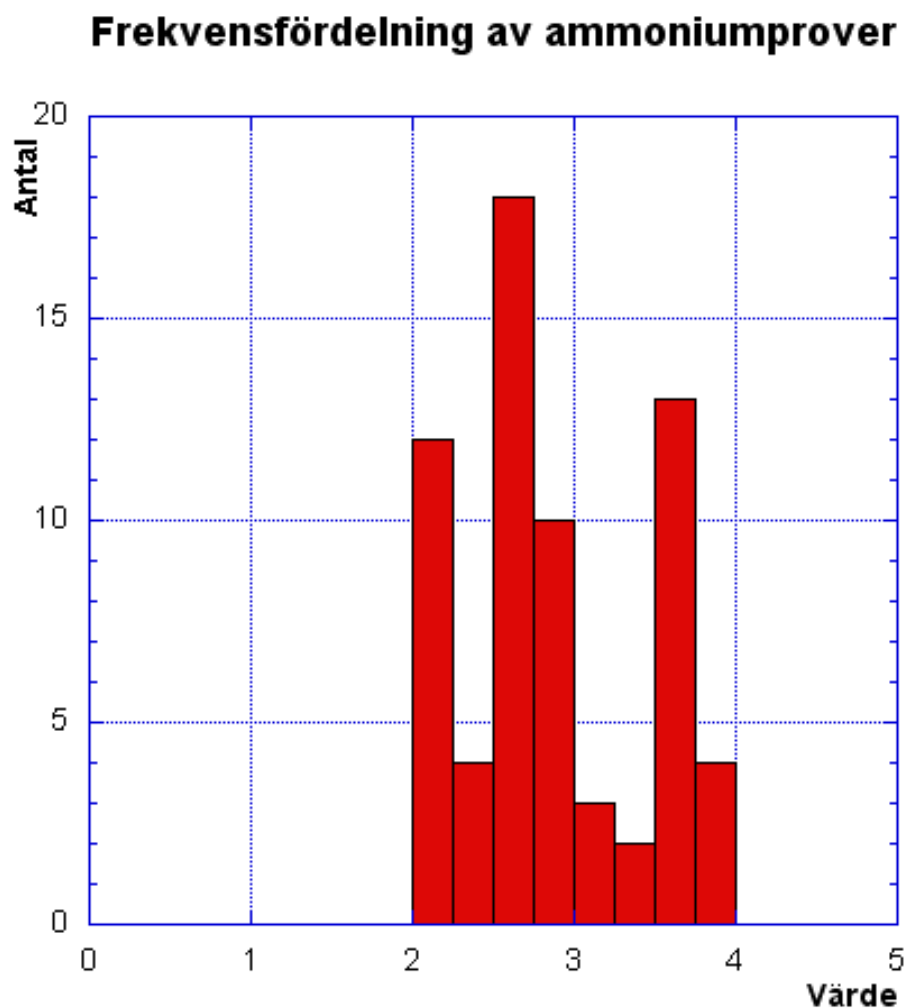
Figure I8. Comparison of the wavelengths used in the VFA and the ammonium PLSR predictions. Note the overlap between the two models.

Prediktion av Ammonium från NIR spektra



Figur I9. Prediktion av ammonium med hjälp av PLSR från NIR spektra. RMSEP= 0.18 g/l.

Figure I9. Prediction of ammonium by PLSR utilizing NIR spectra. RMSEP=0.18 g/l.



Figur I10. Frekvensfördelningen för ammonium prover använda i PLSR regressionen. Observera att proverna är från ett relativt snävt band och är endast obetydligt normalfördelat.

Figure I10. Frequency distribution for the ammonium samples used in PLSR. Observe that the samples represent a narrow band of concentrations and have a very weak normal distribution.

Tabell I1. Sammanställning av kemiska parametrar för substrat och laboratoriereaktorn vid försökets slut. Alla enheter (utom TS och C/N) i g/kg.

Table I1. Summary of the chemical parameters analyzed for the substrate and the lab reactor at the end of the sampling period.

	TS [%]	Tot N	Org N	NH ₄ - N	P	K	Mg	Ca	Na	Tot C	C/N	S
BTS/S	5,9	3,1	2,8	0,2	1,2	1,2	0,2	1,1	1,1	30,4	10,7	0,3
Reaktorn	2,4	4,3	0,8	3,5	0,7	1,2	0,1	0,6	1,0	10,5	13,9	0,2

Tabell I2. Sammanställning över VFA halterna i substratet. Enhet g/l

Table I2. Summary of the VFA in the substrate. Units are g/l.

	tVFA	Acetat	Propionat	i-Butyrat	Butyrat	i-Valerat	Valerat
BTS/S	11,02	1,4	1,2	0,3	6,41	0,61	1,1

J Övervakning av processtillstånd med FT-NIR i produktionsskala

Mikael Hansson och Åke Nordberg, JTI

J.1 Inledning

Målet med all absorptions spektroskopi (IR, UV etc.) är att mäta hur mycket ljus (strålning) som absorberas eller reflekteras av ett prov i vissa våglängdsområden. Det enklaste sättet är att lysa monokromatiskt ljus (av enstaka våglängder) genom ett prov och mäta hur mycket som passerar igenom, sedan upprepa detta för varje intressant våglängd. Det monokromatiska ljuset skapas genom att en bredspektrumlampan belyser ett gitter (finmaskigt nät) som vrids i exakta vinklar för att genom interferens (en speciell form av ljusbrytning) skapa ljusstrålar av enstaka våglängder. För NIR sker detta inom våglängdsintervallet 760 – 2500 nm och fördelarna/nackdelarna med tekniken har beskrivits i bilaga I.

Fourier transform spektroskopi (FT) arbetar på ett analogt sätt, men istället för att använda sig av monokromt ljus så sänder man ljus av ett flertal våglängder genom provet och mäter hur mycket av det ljuset som har absorberats. Därefter modifieras ljusstrålen och ljus med en annan uppsättning våglängder som sänds genom provet och dokumenteras. Detta upprepas ett antal gånger för olika våglängdskombinationer. De olika våglängdssammansättningarna uppnås genom att bredspektrumljus sänds mellan speglar vars avstånd varieras, varvid vissa våglängdsområden släcks ut genom interferens. Avslutningsvis så bearbetas resultaten med hjälp av matematisk Fourier Transform teori. Fördelen med FT spektroskopi över den klassiska gitterbaserade spektroskopin är att upplösningen blir mycket större då den matematiska behandlingen utesluter en rad med tekniska och fysikaliska felkällor.

Syftet med studien var att undersöka hur processen i produktionsskala kan övervakas med FT-NIR för att beskriva processtillståndet och om det går att finna korrelation mellan spektra och propionat i enlighet med de resultat som erhöles från laboratorieförsöken med NIR.

J.2 Material och metoder

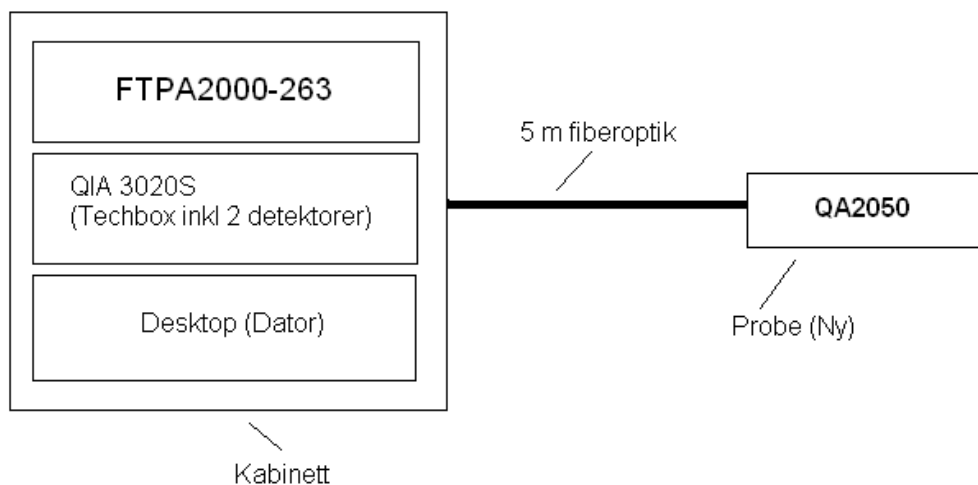
Det danska företaget Q-interline (www.q-interline.com) levererar olika industriella applikationer för spektroskopiska mätningar. Representanter från företaget har besökt BEMABs anläggning för att få information om drift och problemställningar samt att redogöra för möjliga applikationer för övervakning av rötkammaren. Besöket ledde till att utrustning baserad på FT-NIR hyrdes in för att genomföra ett försök i produktionsskala. Leveransen försenades dock kraftigt och kunde inte påbörjas förrän vecka 2, 2010.

Instrument, våglängder

Principen för utrustningens uppställning beskrivs i figur J1. FT-NIR instrumentet (FTPA2000-263) är en demonstrationsutrustning som registrerar spektra i våglängdsintervallet 710 – 2600 nm. Till den finns en enhet med bl.a. detektor (QIA 3020S). Dessa två enheter är tillsammans med dator och mjukvara för processning av registrerade spektra placerade i ett luftkylt kabinett (QIA3510). En fiberoptisk kabel på 10

m med en diffus reflektanssond (QIA 2050) är kopplad till instrumentet och sonden (mätsonden) är placerad i ett vertikalt rör med uppflöde på cirkulationsslingan för rötkammaren med ett flöde på ca 100 m³/h.

Reflektanssonden (QIA 2050) har sitt mätområde inom 830 – 2500 nm och är anpassad för mätningar i icke-genomskinliga ”slurries” med både partiklar och lösta ämnen. Mätsonden består av rostfritt stål med diameter 12,5 cm och längd 30 cm. Spektra registreras genom ett safirglas som tål slitande miljö (Figur J2).



Figur J1. Principskiss för FT-NIR utrustning som installerats för mätning i rötkammaren.

Figure J1. Principal sketch of the FT-NIR equipment installed at the biogas plant.



Figur J2. Reflektanssond med fiberoptisk kabel som monterats i cirkulationsslingan och anslutits till FT-NIR instrumentet. (Foto: Q-interline)

Figure J2. Reflectance probe with fiber-optic cable mounted in the recirculation loop and connected to the FT-NIR instrument. (Photo: Q-interline).

Installation

Vid installationen ansvarade BEMAB för att montera in elkabinett (Figur J3) och förse det med el utan störningar samt tillhandahålla ritningar på rörets placering och kravspecifikationer för mätningen samt praktiskt rör- och svetsarbete.

Q-interline levererade utrustningen samt installerade mätsond (Figur J4) och satte igång mätningarna samt instruerade och tränade BEMABs personal i bruket av utrustningen.



Figur J3. Luftkylt kabinettet med dator och de olika instrumentkomponenterna.

Figure J3. Cabinet with air-condition and the different components for the instrument.



Figur J4. Reflektanssensondens placering i det vertikala röret på rötammarens cirkulationsslinga
Figure J4. The reflectance probe placed in the vertical pipe for the circulation of digester content.

Provtagning, kemiska analyser och övervakning

FT-NIR utrustningen loggade ett spektra var 15 minut och dessa har jämförts med 26 prov på rötresten som togs under en kampanjvecka. De uttagna proverna analyserades med avseende på individuella VFA för korrelation av i första hand propionat med erhållna spektra. Individuella VFA analyserades med HPLC.

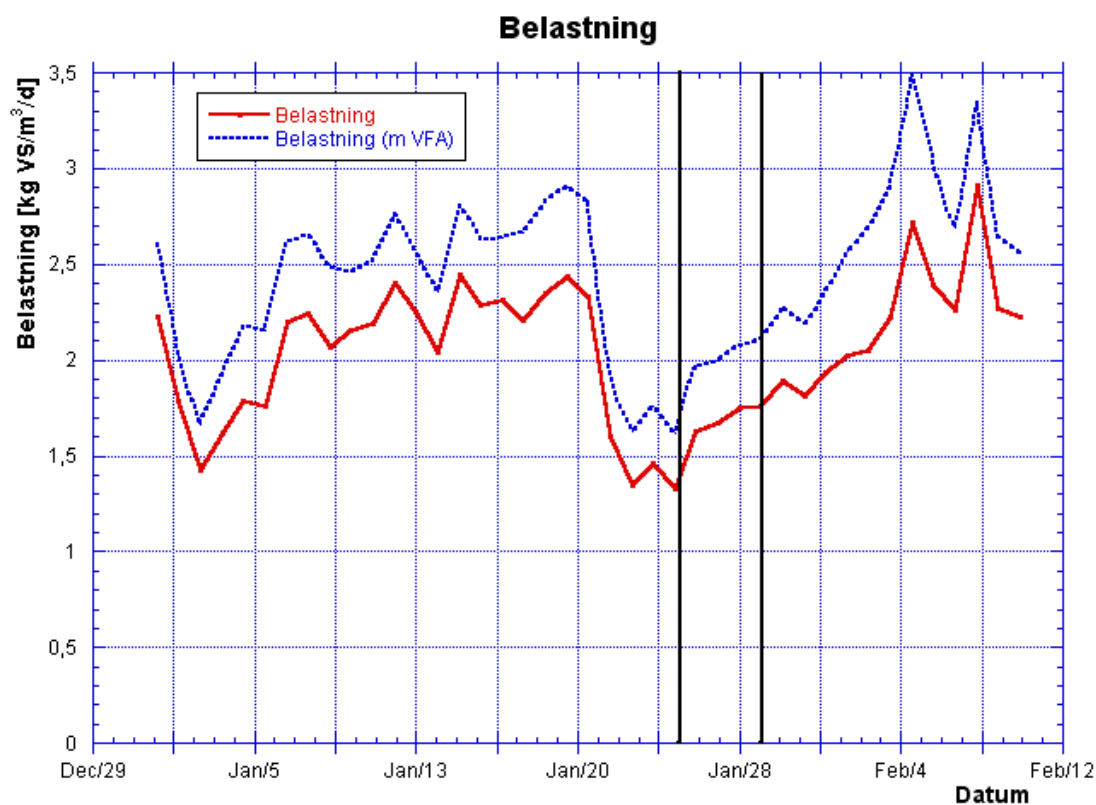
Multivariat dataanalys

Multivariat dataanalys användes för behandling av erhållna spektra (Unscrambler software package, CAMO A/S, Trondheim, Norge) Dataset som innehöll FT-NIR-spektra och kemiska variabler reducerades med principal komponentanalys (PCA) och PLSR (partial least square regression) till några få ortogonala komponenter som uttrycker det mesta av variationen i syfte att förenkla tolkningen av det stora antalet variabler.

J.3 Resultat

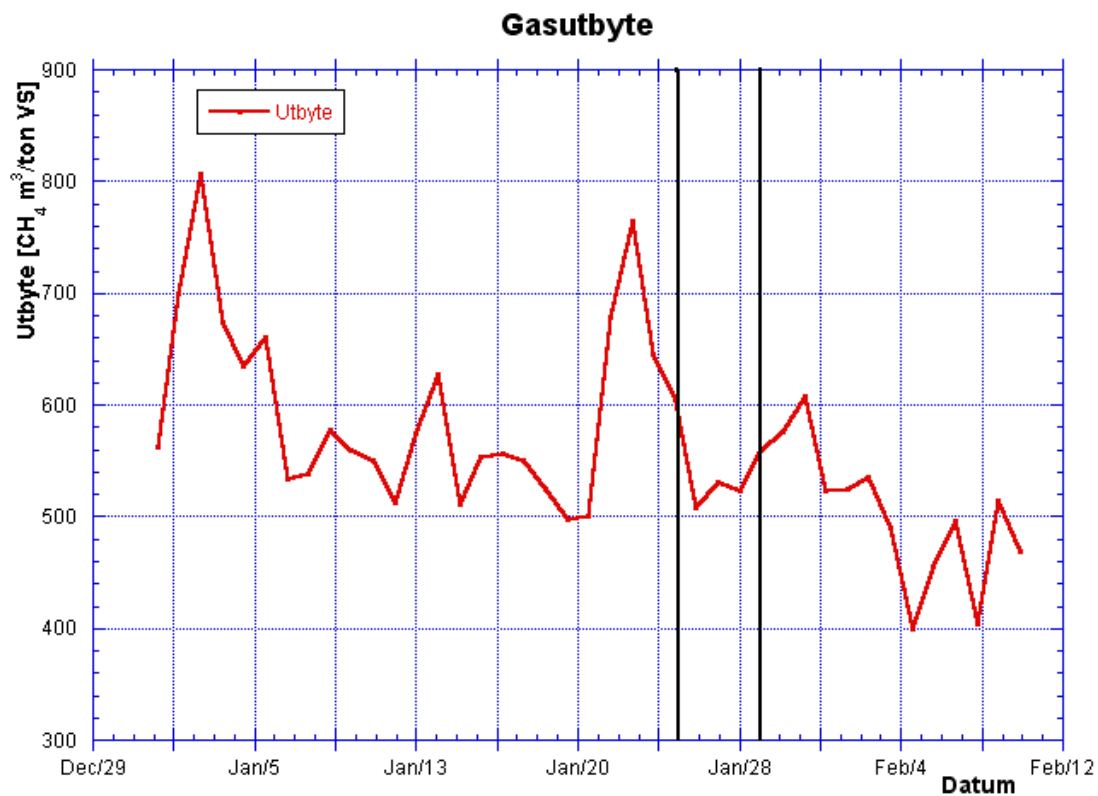
Driftsituation

Veckan innan provtagningskampanjen påbörjades inträffade en driftstörning beroende på svämtäckesbildning, vilket föranledde BEMAB att sänka belastningen (Figur J5). Detta innebar i sin tur att gasproduktionen minskade (Figur J6) under provtagningskampanjen. I princip all VFA konsumerades därmed innan provtagningskampanjen till under detektionsgränsen, vilket innebar att den önskade variation i propionatkonzentration som behövs för utvärdering av mättekniken inte erhöles.



Figur J5. Figuren visar hur belastning varierade i anslutning till övervakningskampanjen. De lodräta svarta linjerna inramar perioden för provtagning. Den undre röda linjen är uppmätt VS och den övre blå är belastningen justerad för VFA innehåll.

Figure J5. A display of the organic loading rate of the process in connection with the sampling period (marked with vertical black bars). The lower red line is the measured VS and the upper blue is with addition with the VFA measured at the biogas plant.

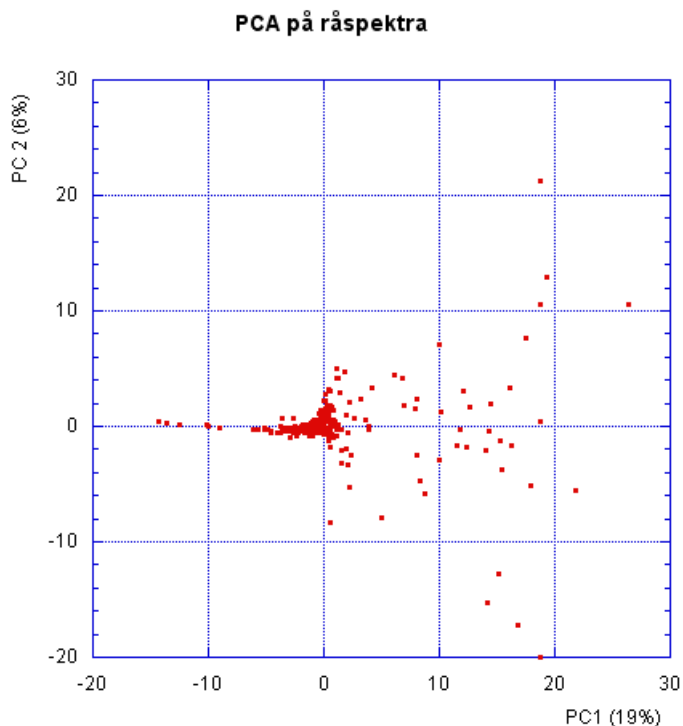


Figur J6. Metanutbytets variation före och i samband med provtagningsperioden. Observera utbytestoppen som uppträder när belastningen minskar och kvarvarande organiskt material i rötkammaren bryts ned.

Figure J6: Methane yield before and in connection with the evaluation period. Note the peak in yield when the organic load decreases and the process digests material supplied earlier.

Processtillstånd

Försök gjordes att med principal komponentanalys (PCA) identifiera ett mönster som beskrev processtillståndet (Figur J7). Vidare så undersöktes om denna varians kunde korreleras till processparametrar som inmatning av substrat och metanproduktion. Resultatet visar dock att den förklarade variansen var låg (25 %) och att den spridning som figuren visar med största sannolikhet beror på brus i och med att belastningen och därmed processdynamiken var låg.



Figur J7. En PCA med de två första vektorerna som beskriver 25 % av variansen hos spektra insamlade med hjälp av FT-NIR. På grund av processtillståndet misstänks huvudelen av denna varians vara brus.

Figure J7. A PCA displaying the two first vectors containing 25 % of the variance among the substrate samples. Due to the situation at the biogas plant this is assumed to be mostly white noise.

Prediktion av propionat

På grund av driftstörningar så sänktes belastningen av reaktorn veckan innan provtagningskampanjen och detta innebar att propionathalterna var mycket låga i proverna som analyserades. Endast ett prov innehöll en propionatkonzentration högre än 0,1 g/L. Vidare så levererar FT-NIR sina resultat i en annan enhet än NIR och efter omräkning så får man en assymetrisk bandbredd på de i spektrat ingående våglängderna, vilket gör att modellen som tagits fram med hjälp av laboratoriereaktorn inte kunde utvärderas under rådande betingelser med låg belastning.

Prediktion av ammonium

Liksom i propionatfallet ovan levererar FT-NIR sina resultat i en annan enhet än NIR och efter omräkning så får man även här en asymmetrisk bandbredd på spektrats ingående våglängderna. Ammoniumhalterna under veckan varierade vidare inte tillräckligt mycket, vilket innebär att eventuellt fel i analysen skulle dominera variansen i modellen och därmed kunde inte en ny funktionell ammonium-modell byggas upp.

J.4 Resultatanalys och diskussion

Driftsproblemen som uppstod strax innan kampanjveckan och som resulterade i en sänkt belastning resulterade tyvärr i en minskad dynamik i reaktorn och detta påverkade kraftigt möjligheterna att dokumentera en processdynamik med hjälp av PCA. En viss dynamik kunde urskiljas med hjälp av en översiktlig PCA, men den kunde inte kopplas till någon uppenbar dynamik hos reaktorn utan misstänks vara ett normalt brus. Även om resultaten uppvisar analytiska problem kan konstateras att mättekniken tekniskt sett fungerat utan problem. FT-NIR instrumentet kommer att finnas på plats en tid efter projektets avslutning och följas upp och utvärderas under mer normala driftsbetingelser.

J.5 Slutsatser

- De FT-NIR spektra som levererats från on-line instrumentet är analoga med de från NIR-mätning av laboratoriereaktorn och därmed har utrustningen förutsättningar att kunna leverera information för övervakning under normala driftsbetingelser.
- Spektra från FT-NIR är annorlunda uppbyggt än de spektra som erhöles från NIR – analys av laboratoriereaktorn och har inte kunnat verifieras ha bättre upplösning än NIR-spektra från laboratorieinstrumentet.
- En utökad uppföljnings- och utvärderingsperiod under normala driftsbetingelser på anläggningen krävs för att bygga upp en multivariat modell med tillräckligt statistiskt underlag för bedömning av processtillstånd och prediktion av propionat.

J.6 Litteratur

Bell, R. J. Introductory Fourier Transform Spectroscopy. New York: Academic Press, 1972.



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