



Biogas från lignocellulosa

Tekno-ekonomisk utvärdering av förbehandling med NMMO

Ilona Sárvári Horváth

Maria del Pilar Castillo

Peter Berglund Odhner

Anna Teghammar

Maryam Mohseni Kabir

Marcus Olsson

Johnny Ascue

Biogas från lignocellulosa

Tekno-ekonomisk utvärdering av förbehandling med NMMO

Biogas from lignocellulosic biomass

A techno-economic study of pretreatment with NMMO

Ilona Sárvári Horváth; Högskolan i Borås
Maria del Pilar Castillo; JTI
Peter Berglund Odhner; Grontmij AB
Anna Teghammar; Högskolan i Borås
Maryam Mosheni Kabir; Högskolan i Borås
Marcus Olsson; SP
Johnny Ascue; JTI

Projektnummer WR-45
År: 2013

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

Sammanfattning

Produktion av biogas har identifierats som en av de mest kostnadseffektiva och miljövänligaste processerna för att generera förnyelsebar energi. För att kunna öka biogasproduktionen behöver man öka gasutbytet från befintliga substrat och flera substrat måste göras tillgängliga för rötning. Cellulosa- och lignocellulosarikt avfallsmaterial utgör en stor del av samhällets avfallsströmmar och har en stor potential för att kunna utnyttjas för biogasproduktion. Det här projektet fokuserar på att teknico-ekonomiskt utvärdera en förbehandlingsteknik med det organiska lösningsmedlet NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide). NMMO har i tidigare studier visat sig vara effektivt för att lösa upp cellulosa, minska kristallinitet och därigenom öka metanutbytet under den efterföljande rötningen. Syftet med projektet var att möjligöra en ökad energiproduktion från befintliga inhemska substrat på ett kostnadseffektivt och miljömässigt bra sätt.

Vid behandlingsförsöken har fokus legat på att undersöka effekterna vid lägre temperaturer, så att vatten (90°C) från fjärrvärmesystemet med fördel skall kunna användas för behandlingen, vilket är viktigt ur ett energikombinat-perspektiv. Resultaten visar att behandling med NMMO vid 90°C fördubblar metanutbytet från skogsavfall (GROT) samt ökar metanutbytet från halm med 50 %. Lignocellulosa substrat är kolrika material som behöver samrötas med andra substrat för att uppnå en optimal näringbalans för rötningen. Inom den teknico-ekonomiska utvärderingen var basfallet en anläggning som behandlar och rötar 100 000 ton GROT eller halm årligen. Det behandlade materialet efter tvätt och filtrering matas in i en samrötningsprocess där en tredjedel av inmatat material kommer från lignocellulosa och resten från källsorterat hushållsavfall. Uppskalning, processdesign, simulering och ekonomiska beräkningar gjordes i programmet *Intelligen SuperPro Design®*. Investeringskostnaderna beräknades till omkring 145 miljoner € för både GROT och halm som råvara. Driftkostnaderna (råmaterial, energi, avfallshantering, underhåll och personal) ställdes emot intäkterna från försäljning av metan, koldioxid och den ligninrika rötresten för att se om processen var lönsam. Internräntan (IRR) uppskattades större än 15 % för processer med kapacitet över 50 000 ton GROT/år. Samrötning av GROT med avloppslam istället för hushållsavfall visade sig dock inte vara lönsamt.

Både de experimentella resultaten samt energibalans och ekonomiska beräkningar visade att det kritiska steget i processen är tvätt och filtrering efter behandling. Energibalansberäkningen gav ett EROI-värde på 0,5 vilket betyder att den producerade biogasen från behandlad GROT innehåller ungefär hälften så mycket energi som vi stoppar in i processen för NMMO-behandling och återvinning av NMMO. Det är viktigt att separera NMMO efter behandlingen, eftersom NMMO-rester i koncentrationer högre än 0,002 % visade sig i vissa fall inhibera det efterföljande rötningssteget. Samtidigt är det viktigt att tvättningssteget fungerar med mindre mängder av vatten för att minska energibehovet. I en industriell process rekommenderas därför roterande vakuumfiltrering för tvätt och filtrering, samt för avdunstningssteget rekommenderas en mekanisk ångkompressor. Behandling med återvunnen NMMO har också testats, vilket gav lika stort metanutbyte efter behandling av halm, som behandling med färsk NMMO. Efter en välfungerande tvätt och filtreringsteg kunde inte NMMO påvisas i rötresten.

Nyckelord: lignocellulosa, skogsavfall, halm, förbehandling med NMMO, biogasproduktion, teknico-ekonomisk utvärdering

Summary

Biogas has been identified as one of the most cost-effective renewable fuels. In order to increase biogas production, yields from traditionally substrates either need to be improved or other alternative substrates must be made available for anaerobic digestion. Cellulose and lignocellulose rich wastes are available in large amounts and have great potential to be utilized for biogas production. This project focused on the optimization of the pretreatment conditions when using the organic solvent N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) to enhance the methane yield from forest residues and straw. It also focused on a techno-economic evaluation of this pre-treatment technology. NMMO has previously been shown to be effective in dissolving cellulose and, as a consequence, in increasing the methane yield during the subsequent digestion. The goal of this project was to develop a technology that increases energy production from domestic substrates in a cost-effective and environmentally friendly way.

The treatment works well at lower temperatures (90°C), which means that water from the district heating system can advantageously be used in the treatment. The results showed that treatment with NMMO at 90°C doubles the methane yield from forest residues and increases the methane yield from straw by 50 %. For the techno-economic evaluation, the base case was assumed to be a facility with a capacity of 100 000 tones forest residues/year. After a washing and filtration step, the treated material will be utilized in a co-digestion process where 33% of the incoming material consists of forest residues and the rest is source-sorted household waste. The scale-up, process design, simulation and calculations were made using the software tool *Intelligen SuperPro Design®*. The total investment costs were calculated to be about 145 million €, when forest residues or straw are to be used as raw material. Costs for operation (i.e. raw materials, energy, waste management, maintenance and personnel costs) were set against the incomes from the products (i.e. methane, carbon dioxide and the lignin-rich digested residue) to see if the process was profitable. The internal return rate (IRR), a parameter that indicates whether a process is profitable or not, indicated that evaluated processes with capacities over 50 000 tons forest residues/year are profitable. However, co-digestion of forest residues with sewage sludge instead of household waste was not profitable.

Both the laboratory results and the energy and economic calculations showed that the washing and filtration step is critical for the proposed process. The energy balance calculation resulted in an EROI value of 0.5, which means that the produced methane from forest residues counted up only the half of the energy needed for the treatment as well as NMMO separation and recycling. It is important to separate the NMMO well after the treatment, since remaining NMMO at concentrations higher than 0.002% were found to inhibit the subsequent digestion step. Also it was showed out to be important that the washing step operates with small amounts of water to save energy within the NMMO recovery. A rotary vacuum filtration is therefore recommended for the washing and filtration step, and a mechanical vapor design is recommended for the evaporation, saving up to 70 - 90% energy compared to a conventional design. Treatment of straw with recycled instead of fresh NMMO has also been tested and equal amounts of methane were obtained. After a well-functioning washing and filtration step, NMMO could not be detected in the digestate residue.

Keywords: lignocellulose, forest residues, straw, pretreatment with NMMO, biogas production, techno-economic evaluation

Innehållsförteckning

1 INLEDNING	1
1.1 PROBLEMBESKRIVNING	1
1.2 SYFTE OCH MÅL	1
1.3 AVGRÄNSNINGAR	2
2 BAKGRUND	3
2.1 GENOMFÖRANDE	5
3 MATERIAL OCH METODER	7
3.1 MATERIAL	7
3.2 FÖRBEHANDLING MED NMMO	7
3.3 ANALYSER	8
3.4 ÅTERVINNING OCH ÅTERANVÄNDNING AV NMMO	9
3.5 KARAKTERISERING AV RÖTREST	9
3.6 TEKNO-EKONOMISK UTVÄRDERING	10
4 RESULTATREDOVISNING OCH RESULTATANALYS	13
4.1 EFFEKT AV PARTIKELSTORLEK, TEMPERATUR OCH BEHANDLINGSTID VID FÖRBEHANDLING MED NMMO PÅ METANPOTENTIALEN	13
4.2 KARAKTERISERING AV NMMO-BEHANDLADE MATERIAL	17
4.3 NMMO ÅTERVINNING OCH ÅTERANVÄNDNING	21
4.4 NMMO-TEST I BEHANDLADE PROVER SAMT I RÖTRESTEN	21
4.5 TEKNO-EKONOMISK UTVÄRDERING AV BIOGASPRODUKTION FRÅN NMMO-BEHANDLADE LIGNOCELLULOSA MATERIAL	23
5 SLUTSATSER	31
6 REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	33
7 LITTERATURREFERENSER	36

Bilagor

A ENHANCED BIOGAS PRODUCTION FROM FOREST RESIDUES BY NMNO TREATMENT; EFFECT OF PARTICLE SIZE, NMNO CONCENTRATION AND TREATMENT TIME (SUBMITTED TO BIORESOURCES)	39
B BIOGAS PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSES USING NMNO PRETREATMENT; EFFECT OF RECYCLING AND REUSE OF NMNO (ABSTRACT SUBMITTED TO CESE-2013 CONF)	53
C TECHNO-ECONOMIC STUDY OF NMNO TREATMENT AND BIOGAS PRODUCTION FROM FOREST RESIDUES (SUBMITTED TO APPLIED ENERGY)	66
D PRELIMINÄR PROCESSTEKNISK UTVÄRDERING AV NMNO TEKNIKEN, SAMT ENERGIBALANS BERÄKNINGAR	92

1 Inledning

1.1 Problembeskrivning

Idag finns ett växande intresse för biogasprocessen, eftersom den stabiliseras och minskar organiskt avfall och samtidigt genererar miljövänlig förnybar energi. Efterfrågan på biometan är större än tillgången och de flesta samrötningasanläggningar fungerar idag under sin fulla kapacitet. För att kunna producera biogas i större utsträckning är det viktig att komma åt de avfallsströmmar som finns tillgängliga. Nedbrytning av organiskt material till metan och koldioxid är en komplex mikrobiologisk process och för att kunna styra en biogasanläggning effektivt mot maximalt gasutbyte behövs en utökad kunskap.

Cellulosa- och lignocellulosarikt avfallsmaterial utgör en stor del av samhällets avfallsströmmar och har en stor potential att utnyttjas till biogasproduktion. I det tidigare projektet (WR12) utvecklades flera förbehandlingsmetoder som avsevärt förbättrade biogasutbytet. Inom det här projektet gick vi vidare och utvärderade de tekniska och ekonomiska möjligheterna när det gäller biogasproduktion från lignocellulosarika avfallsfraktioner. Projektet kopplades till ett nyligen avslutat SGC projekt (SGC147), där utifrån en sammanställning över forskningsläget för effektiva förbehandlingstekniker för lignocellulosa, det gjordes en ekonomisk utvärdering och industriell implementering av ångexplosion. Inom detta projekt kunde kunskap och erfarenheter som kom fram från SGC projektet tillämpas och vidareutvecklas. Här fokuserade vi på förbehandling med NMMO (*N*-methyl-morfolin-*N*-oxid). NMMO-tekniken visade sig vara en effektiv förbehandlingsmetod för lignocellulosarika avfallsfraktioner enligt resultat från WR12. Dessutom kan tekniken vara intressant även ur ett bioenergikombinat-perspektiv. NMMO kan tillämpas vid lägre temperaturer, ger en mild kemisk förbehandling, och det är möjligt att återvinna lösningsmedlet efter behandlingen. Det behandlade materialet kan användas vidare antingen till biogasproduktion eller efter ett efterföljande hydrolyssteg till bio-ethanol produktion.

1.2 Syfte och mål

Syftet med projektet är att undersöka NMMO-processen genom att:

1. Utvärdera och optimera effekten av förbehandling av lignocellulosamaterial med NMMO med avseende på koncentration, förbehandlingstid och temperatur samt effekten av partikelstorleken hos det behandlade materialet på biogasproduktionen. Förbehandlingens effektivitet mäts som metanpotential och omsättningshastighet.
2. Optimera återvinnning av NMMO.
3. Studera effekten av att använda återvunnet NMMO på förbehandlingseffektiviteten.
4. Parallelt undersöka rötrestkvalitén, och optimera behandlingen för återföring av rötrest till åkermark.
5. Utvärdera möjligheten att använda NMMO-behandling och rötning av lignocellulosa material (vid testade förhållanden) i kommersiell skala, genom att ta fram energibalans och kostnadsberäkningar.

Målet är att ta fram och utvärdera en ny förbehandlingsteknik för att underlätta biogasproduktion från lignocellulosarika avfallsfraktioner och därigenom väcka intresse för att tillämpa tekniken hos anläggningsägare, teknikleverantörer, kommuner, industri, avfallsbolag, myndigheter, branschorganisationer.

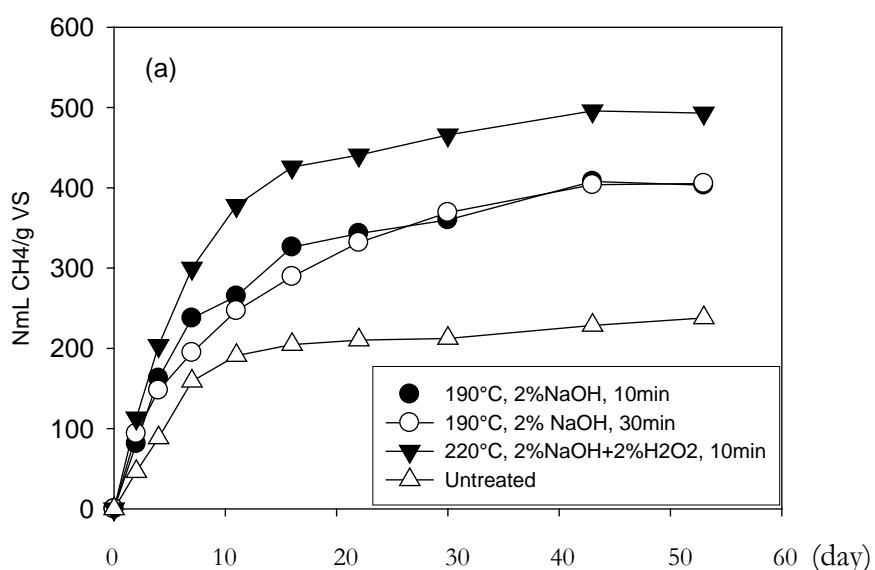
1.3 Avgränsningar

Projektet utgör en laboratoriestudie som fokuserade på två kolrika svåromsättbara avfallsfraktioner: skogsavfall (GROT) och halm. Dessa fraktioner valdes ut i samråd med referensgruppen. Båda obehandlade och behandlade fraktioner studerades. De experimentella resultaten användes sedan inom en process design där en storskalig behandlingsprocess med efterföljande biogasproduktion har tagits fram med hjälp av ett processimuleringsprogram, SuperPro Designer®.

2 Bakgrund

Biogasprocessen kan tillämpas på i princip allt biologiskt material, men svåromsättbara fraktioner begränsar omsättningshastigheten och därmed processens effektivitet. Nedbrytbarhet av olika material beror på den kemiska sammansättningen och strukturen. De lättnedbrytbara fraktionerna har en ”öppnare struktur” som är lättare att komma åt när enzymer börjar ”tugga på” materialet i rötkammaren. De svårnedbrytbara fraktionerna har dock en mer komplex och kompakt struktur. Svårnedbrytbara substrat som cellulosa och hemicellulosa bryts ner långsammare, som i sin tur kan leda till att hydrolyssteget blir det hastighetsbegränsande steget i metanbildningen.

Genom utveckling av effektiva förbehandlingsmetoder som ger en öppning av strukturer i svårnedbrytbara biopolymerer, har nedbrytningshastighet och biogasutbyte kunnat ökas ur cellulosahaltiga substrat. Det finns många möjliga alternativa metoder för behandling av substrat innehållande lignocellulosa [1]. Resultat från WR12-projektet visar att olika förbehandlingar avsevärt kan förbättra metanproduktion ur kolrika svårnedbrytbara avfallsfraktioner [2]. Behandlingen av pappersavfall med ångexplosion fördubblade metanproduktionen jämfört med obehandlat pappersavfall (Figur 2.1) [3].



Figur 2.1. Ackumulerade metanproduktion från papperstubsrester förbehandlade med ångexplosion, uttryckt i NmL/gVS. Förhållanden (temperatur och tillsats% av kemikalier) som används vid behandlingen visas i figuren (enligt ref [3]).

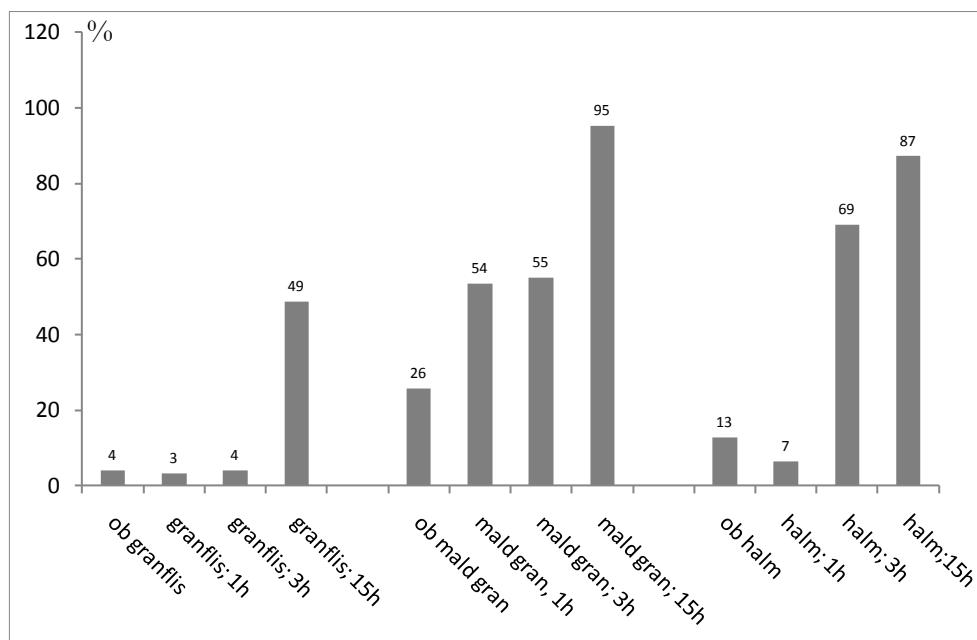
Figure 2.1. Accumulated methane production from paper tube samples treated with steam explosion in comparison with that from untreated samples. The different treatment conditions are presented on the figure (adapted from ref [3]).

Under 2011 genomförde Grontmij tillsammans med Högskolan i Borås (HB) en studie benämnd ”Biogas from lignocellulosic biomass” finansierad av bland annat SGC (Svenskt gastekniskt center) och Avfall Sverige [4]. I studien utvärderades möjligheterna till biogasproduktion från substrat såsom trä, halm och papper innehållande lignocellulosa genom olika förbehandlingstekniker. Initiativet genomfördes en litteraturgenomgång där olika

tekniker och metoder för förbehandling och rötning av dessa utvalda substrat kartlades. Därefter valdes några lämpliga tekniker/metoder ut för att evalueras ur ett tekniskt och ekonomiskt perspektiv. Ångexplosion valdes ut som en potent förbehandlingsmetod och sedan genomfördes en ekonomisk utvärdering av hela konceptet [4].

Det är dock intressant att undersöka andra tekniker för förbehandling av lignocellulosarika avfallsfraktioner för biogasproduktion. NMMO (*N*-methyl-morfolin-*N*-oxid) är ett lösningsmedel som har använts för att öka etanol- och biogaspotentialen från cellulosa och textilier [5, 6, 7]. Tekniken används vid låga temperaturer (130°). Andra fördelar med denna förbehandling är att NMMO är ett miljövänligt lösningsmedel som kan återvinnas med mer än 98 % effektivitet, utan någon kemisk förändring eller produktion av giftiga biprodukter [8, 9]. Alla de här egenskaperna gör metoden intressant från miljö- och energisynpunkt.

NMMO har också visat sig vara en effektiv förbehandlingsmetod för lignocellulosarika avfallsfraktioner enligt resultat från WR12 [2]. Förbehandling av skogsavfall med NMMO resulterade i en ökning av upptill 25 gånger mer metan (motsvarande 250 Nm³/ton) från granflisavfall jämfört med det obehandlade materialet. Liknande behandling resulterade i upptill 200 Nm³ CH₄/ton halm, som är sex gånger mer än metanproduktion av obehandlad halm (Figur 2.2) [10].



Figur 2.2. Metanproduktion av obehandlade eller förbehandlade prover från granflis och rågvete halm uttryckt som procentsätt av det teoretiskt möjliga metanutbytet beräknat på kolhydratinnehållet (415 Nml/gCH [14]). Förbehandlingen skedde med NMMO vid 130°C under tidsperioder av olika längd. (enligt ref [10])

Figure 2.2. The percentage of the final accumulated methane production from different lignocellulosic materials compared to theoretical (415 Nml/g carbohydrates [14]) after NMMO treatment at 130°C compared with that of the untreated materials. The results are based on accumulated methane production during batch anaerobic digestion experiments (adapted from ref [10]).

Figuren visar också att mekanisk förbehandling (malning) förbättrar effekten av NMMO-behandlingen ytterligare. Under behandling med NMMO kan cellulosafibrerna lösas upp och därigenom sänks kristalliniteten effektivt i materialet [11]. NMMO används med fördel även för andra avfallsfraktioner som t ex textilavfall, halm blandad gödsel (skdjupströgödsel) andra jordbruksavfall osv. inom våra andra studier [5, 6, 12, 13].

2.1 Genomförande

Skogsavfall (GROT) utnyttjas redan idag till el- och värmeproduktion genom huvudsakligen förbränning, men har bedömts som mycket intressant att studera också i detta projekt. Potentialen för biogas från skogsavfall motsvarar 59 TWh/år i Sverige och därför har även små delflöden av detta avfall till biogasproduktion stor möjlighet att bidra till att besvara den allt större efterfrågan på biogas. Genom detta skulle nya affärsmöjligheter uppstå samtidigt som det är ett led i att uppfylla de nationella miljömålen.

Även andra svårnedbrytbara kolrika avfallsfraktioner kan bidra till en utökad biogasproduktion. Vid införande av dessa fraktioner i biogasprocessen kan en bättre C/N kvot uppnås och processen stabiliseras. Därför är en utveckling kopplade till den här problematiken mycket intressant för många olika aktörer i branschen.

Halm är ett annat intressant och prioriterat substrat som har stor biogaspotential. Termisk behandling av halm medför olika problem bland annat på grund av den höga mineralhalten i halm. Dessutom konkurrerar inte halm med livsmedelproduktionen. Potentialen för biogas från halm i Sverige är 5,7 TWh/år. Inom projektet beslutades därför att utföra försök med skogsavfall och halm.

De preliminära studierna har utförts vid en temperatur på 130°C och förbehandlingstider mellan 1 och 15 timmar. Partiklarnas storlek hade också effekt på biogaspotentialen (Figur 2.2). Inga utvärderingar har gjorts av tillämpandet av lägre temperaturer och längre behandlingstider i kombination med partikelstorleken på effektiviteten i form av biogasproduktion, kostnader och energibalans. Därför fokuserade vi inom detta projekt på dessa faktorer. Temperaturen varierade mellan 90 och 120°C, och partikelstorlek mellan 2 och 8 mm. Valet att undersöka behandlingseffekterna vid så låg temperatur som 90 °C skedde i samråd med referensgruppen, då man var intresserad av att utnyttja fjärrvärmesystemet för behandlingen. Eftersom temperaturen var lägre, längre behandlingstider, upp till 30 timmar, testades också.

Det är känt från andra studier att NMMO kan återvinnas genom destillation, dock har återanvändning efter förbehandling av lignocellulosa inte undersöktes ännu. Sista delen av det experimentella arbetet fokuserade därför på att studera inverkan av att använda återvunnet NMMO på förbehandlingseffektiviteten.

Arbetet avslutades med en teknEkonomisk utvärdering av NMMO behandlingen. I denna studie har vi haft nytta av den ekonomiska utvärderingen som genomfördes i SGC-projektet av Grontmij AB tillsammans med HB [4], där vi tog fram en enklare modell för att testa tekniken i större skala. Kontakter med olika teknikleverantörer var också redan etablerade, vilket underlättade processen med att ta fram nya data.

De bifogade manuskripten i Bilaga A, B och C innehåller fler detaljer om bakgrundsanalys tillhörande olika delar av arbetet med ytterligare referenser.

3 Material och metoder

3.1 Material

Två olika lignocellulosarika avfallsfraktioner valdes ut för våra studier i samråd med referensgruppen. **Skogsavfall**, grenar och toppar (**GROT**) hämtades från Borås Energi och Miljö AB. Denna fraktion utnyttjas idag till el- och värmeproduktion genom förbränning vid Ryaverket i Borås. **Halm** hämtades från trakterna utanför Borås.

Båda dessa material maldes till önskad partikelstorlek vid högskolans laboratorier innan de olika behandlingsförsöken drogs igång.

3.2 Förbehandling med NMMO

Syftet med behandlingen är att öka metanutbytet jämfört med det obehandlade materialet. I samråd med referens- och projektgruppen utfördes olika behandlingsserier med varierande behandlingsförhållanden enligt Tabell 3.1. Behandlingseffekterna undersöktes med hjälp av efterföljande satsvisa rötningsförsök, där biometanpotentialen (BMP) av de olika behandlade proven fastställdes. Utöver dessa analyserades materialen även med avseende på sammansättning- och strukturförändringar förre och efter behandling.

Den första behandlingsserien var ett preliminärt försök, där behandlingsförhållandena valdes ut med utgångspunkt från tidigare resultat [2, 5, 10]. Syftet var att testa hur minskning av temperatur (från 130 till 120 och 90 °C), behandlingstid (från 15 till 3 timmar) och koncentration av NMMO (från 85 till 75 %) kan påverka effekten. Förhållandena i den andra serien valdes ut pga resultaten från den första och här testades i första hand effekten av partikelstorlek. Den sista serien utfördes med lägre temperaturer och längre behandlingstider. Efter diskussionen med referensgruppen beslutade man att undersöka effekter vid behandlingstemperatur av 90 °C, med målet att kunna utnyttja fjärvärmesystemet för behandlingen i framtiden. Inom denna serie undersöktes även om blötläggning i vatten under 24 timmar inför behandlingen skulle kunna ge positiva effekter genom att öka diffusion av NMMO in i materialet.

Kommersiellt klassad NMMO-lösning (50 % w/w) användes för alla behandlingar. Vatten har först avdunstats för att få önskad koncentration av NMMO till behandlingen. Materialet behandlades sedan under omröring i önskad tid. Vid behandlingstidens slut separerades det behandlade materialet genom filtrering och tvättades med vatten för att få bort NMMO-rester inför vidare undersökningar och analyser, samt rötningsförsök (BMP tester).

En mer detaljerad beskrivning om behandlingsförsöken finns i bifogade manuskript. Se Bilaga A och B.

Tabell 3.1. Olika behandlingsförhållanden för NMNO-behandling med avseende på temperatur, NMNO koncentration, behandlingstid och partikelstorlek av det behandelade materialet**Table 3.1.** Different pretreatment conditions of NMNO pretreatment regarding to temperature, concentration of NMNO, treatment time and the size of the particles of the treated materials

Temperatur (°C)	NMNO (%)	Behandlingstid (h)	Partikelstorlek (mm)
Serie 1			
120	75	15	2
120	85	15	2
120	85	3	2
90	85	3	2
Serie 2			
120	75	15	2, 4, 8
120	75	7	2, 4, 8
120	75	3	2, 4, 8
120	85	15	2, 4, 8
Serie 3			
90	85	7	2
90	85	15	2
90	85	30	2
90	85	3	2 (blötläggning)
90	85	7	2 (blötläggning)
90	85	15	2 (blötläggning)

3.3 Analyser

3.3.1 Karakterisering av substrat före och efter behandling

Skogsavfalls- och halmproverna analyserades före och efter NMNO-behandling med avseende på material sammansättning och strukturförändringar.

Total solids (TS), volatile solids (VS), cellulosa, hemicellulosa och lignin innehållet bestämdes enligt metod för analyser av biomassa utvecklade vid National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA [15, 16].

Strukturella förändringar analyserades med "Simons' staining" [17]. "Simons' staining" är en speciellt utvecklad färgningsmetod som med hjälp av två olika färgämnen (orange och blå) med olika molekylstorlek, kan ge svar på hur porositeten förändras i materialet pga behandlingen [18]. Dessa två färgämnen kan fastna i olika mängd på materialet och i porerna. Fördelningen för hur mycket av dessa två ämnen som fastnar beror på porositeten i materialets struktur.

Den orange färgen har en större molekylär storlek, dvs 5 - 36 nm [19], än det typiska bakteriella enzymkomplexet, cellulosome med en storlek på 4 - 16 nm. Enzymkomplexet är

aktiv vid nedbrytning av cellulosa [20]. Det betyder att enzymet kan tränga sig in i alla de platser som färgen kan. Därför ger adsorptionsvärdet, som beskriver hur mycket orange färg fastnar i materialet, indikationer på hur tillgängligt materialet är för enzymet. En minskning i kristalliniteten och en ökning i porositeten kan kopplas till en förbättrad nedbrytbarhet, dvs ett ökat metanutbyte [18].

3.3.2 Satsvisa rötningsförsök

Metanutbytet på de obehandlade och behandlade materialen bestämdes genom satsvisa utrötningeförsök under termofila förhållanden (55°C). Metoden utvecklades vid DTU [21] och används idag regelbundet vid högskolans laboratorier inom olika projekt kopplade till biogasproduktion.

CH_4 och CO_2 -produktionen följdes upp genom att regelbundet ta gasprover som analyserades med gaskromatograf. Ymp har hämtats från Sobackens biogasanläggning (Borås Energi och Miljö AB), som är en storskalig termofil samrötningssystem. I varje rötningsserie användes även avjoniserat vatten och ymp som blank, för att kunna fastställa gasproduktion från ympen. Utöver detta användes cellulosa som kontrollsubstrat för att säkerställa ympens kvalitet.

Mer detaljerad information om hur rötningsförsöken utfördes finns i bifogade manuskript i Bilaga A och B.

3.4 Återvinning och återanvändning av NMMO

Med utgångspunkt från resultat från förbehandlingsstudier utfördes en studie om återvinning och recirkulering av NMMO. Behandlingsförhållandena på 90°C , 30 timmar, 85 % NMMO och 2 mm partikelstorlek valdes ut i samråd med referens- och projektgruppen. Dessa förhållanden gav det högsta metanutbytet vid behandling på 90°C , där fjärrvärmesystemet kan utnyttjas för behandlingen. Behandling, återvinning och recirkulering samt ny behandling med det återvunna kemikaliet skedde 3 gånger. Effektiviteten av behandlingen med återvunnen NMMO kontrollerades under efterföljande satsvisa utrötningeförsök. Rötrester från dessa försök sparades till vidare undersökningar.

3.5 Karakterisering av rötrest

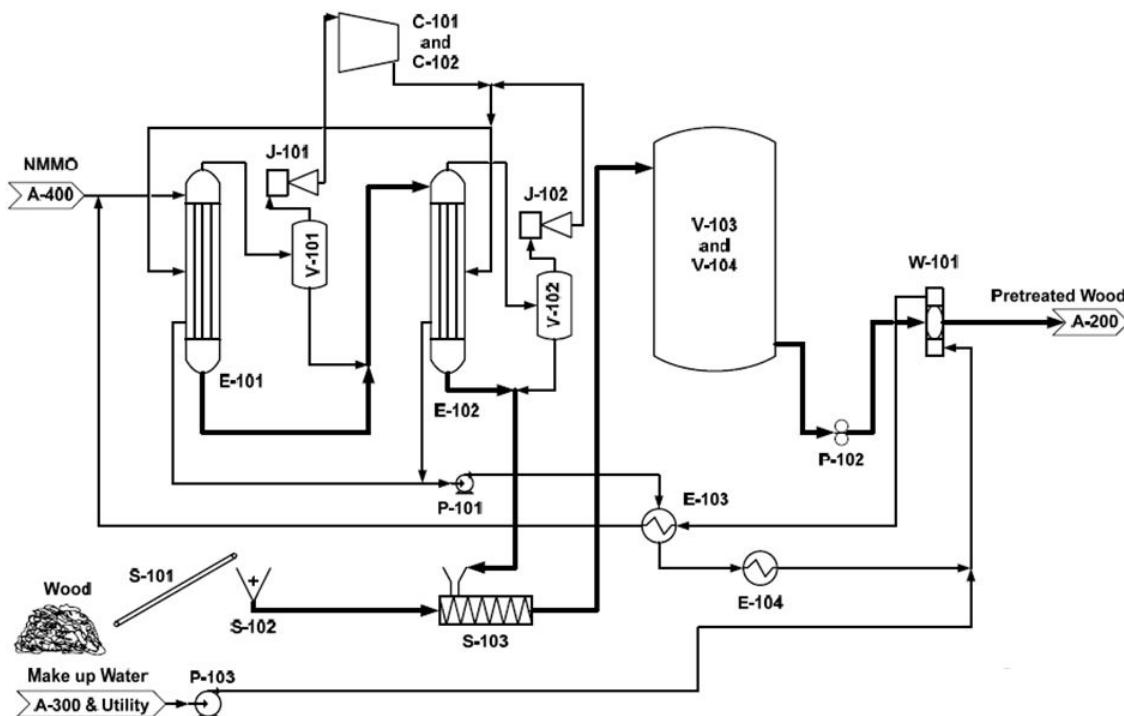
NMMO-koncentrationen analyserades i rötrestprover genom titrering med 0,1M HCl under kontinuerlig mätning av pH. Långtidseffekter av behandlingen samt hur rötrestkvalitén påverkats kan med fördel undersökas genom kontinuerliga rötningsförsök. På grund av tid- och resursbegränsningar kunde dock inte sådana försök utföras inom ramen för detta projekt. Vi kunde därför inte genomföra en mer detaljerad karakterisering av rötresten.

3.6 Tekno-ekonomisk utvärdering

Syftet med den delen av projektet var att utvärdera NMMO-tekniken från en teknisk, energimässig och ekonomisk synvinkel.

Med utgångspunkt från laboratorieförsök har ett preliminärt processkiss för NMMO-behandling tagits fram inklusive tvätt och destilleringssteg (Figur 3.1). De första energibalansberäkningarna baserades på det här preliminära processflödet och frågan var om den ökade biogasproduktionen (energivärdet) från GROT motsvarar de energirelaterade kostnaderna i form av värmehållning under behandling, uppkoncentrering av NMMO, eftertvättning och destillering av tvättvattnet, vilka ingår i det här processteget. Beräkning av EROI (*Energy return on investment*), som anger förhållandet mellan levererad energi och energikostnaderna, används ofta i sådana här sammanhang. Exempelvis har ett väl fungerande vindkraftverk en ratio på 15:1.

Figur 3.1 visar det preliminära processschemat för NMMO-behandling, som användes vid energibalansberäkningarna. Som den framstår i figuren, GROT (wood) sönderdelas först och sedan behandlas i ett bad med 85 % NMMO på 90 °C under 30 timmar. Materialet tvättas för att nå en renhet så att NMMO inte hämmar den efterföljande biologiska rötningsprocessen. Tvättvattnet och flödena värmeväxlas.



Figur 3.1. Översiktligt processschema för NMMO-behandling

Figure 3.1. Process flow diagram of NMMO pretreatment unit for the pretreatment of forest residues

I beräkningarna förutsätts att den bästa tillgängliga tekniken används för att reducera energiförlusterna. Denna del av arbetet utfördes av Grontmij AB i samråd med referens- och projektgruppen. Mer detaljerad information om den preliminära energibalansberäkningen återfinns i Bilaga D.

Vidare gjordes en teknEkonomisk utvärdering av en samröttningsprocess där GROT (*Forest Residues*) behandlas med NMMO, sedan det behandlade och tvättade materialet blandas med källsorterat hushållsavfall (OFMSW) och utnyttjas för biogasproduktion (Figur 3.2). Utöver förbehandlingsstegen och rötning ingick även upgradering av den producerade biogasen i utvärderingen. Rötresten som kommer ut från processen har en hög lignin halt och därigenom ett högt energivärde. Därför valdes för avsättning av rötrest, att efter avvattnning, skicka den till förbränning för att producera el och värme.

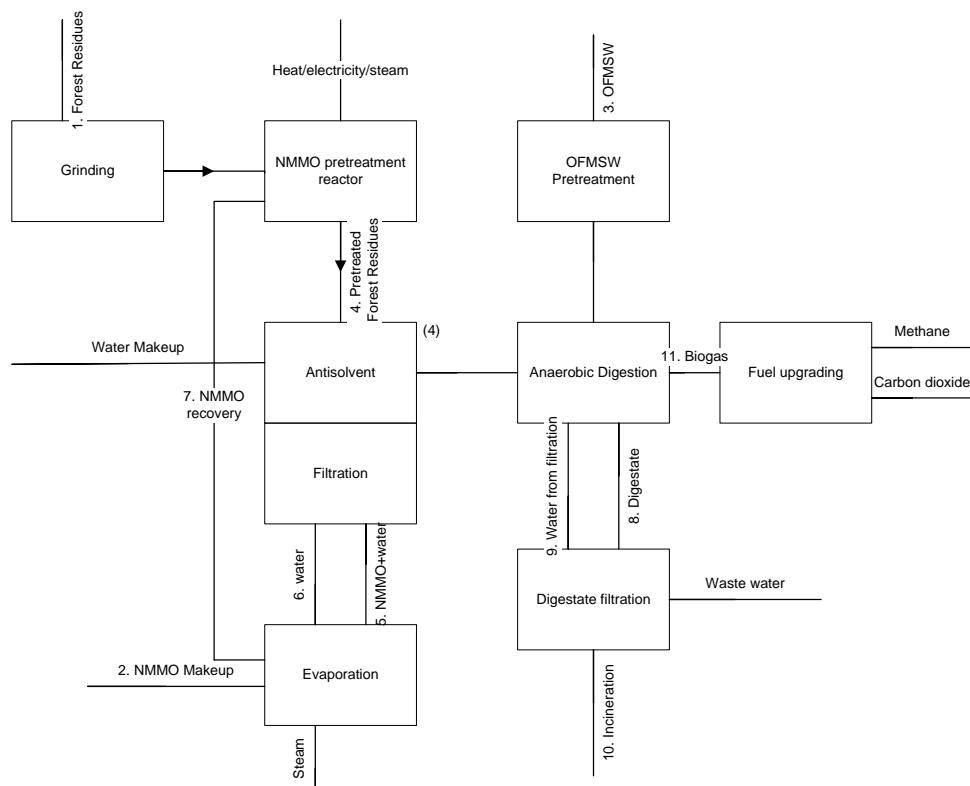


Figure 3.2. Processschema för NMMO-behandling av GROT med efterföljande rötning inom en samröttningsprocess med källsorterat hushållsavfall, framtagen med hjälp av programmet Intelligen SuperPro Designer®

Figure 3.2. Process flow diagram for NMMO treatment of forest residues together with a following anaerobic co-digestion process where the treated forest residues are subjected to co-digestion together with the organic fraction of source sorted municipal solid waste (OFMSW)

Utvärderingen utfördes med hjälp av en avancerad process simulator program, *Intelligen SuperPro Designer®* (Intelligen, Inc., NJ, USA, www.intelligen.com/superpro_overview).

Programmet är ett värdefullt verktyg för ingenjörer och forskare inom processutveckling, processteknik och tillverkning. Ingenjörshögskolan vid Högskolan i Borås har licens och använder programmet regelbundet vid olika utvärderingar. Bland annat utvärderades en process där NMMO behandlade träavfall användes för etanolproduktion med hjälp av detta program tidigare [22]. Programmet underlättar modellering, utvärdering och optimering av integrerade processer och kan användas inom ett brett spektrum av industrier. Det har många inbyggda funktioner och löser material- och energibalans ekvationer.

Detaljerad beskrivning av arbetet kring processdesign och simulation finns i bifogade manuskriptet i Bilaga C.

4 Resultatredovisning och resultatanalys

Arbetet började med behandlingsförsök, där effekten av olika behandlings förhållanden (dvs partikelstorlek på det behandlade materialet, behandlingstemperatur, behandlingstid samt NMNO-koncentration) vid NMNO-behandlingen undersöktes med avseende på metanutbytet under den efterföljande rötningen. Syftet med att undersöka NMNO behandling vid lägre temperaturer (90°C) var att kunna utnyttja fjärrvärmesystemet för behandlingen inom den framtida processen. Vidare undersöktes även förändringar i materialet struktur och sammansättning efter behandlingen med målet att kunna koppla dessa förändringar till det förbättrade metanutbytet.

NMNO beskrivs vid tidigare studier som en miljövänlig kemikalie, som kan återvinnas utan någon kemisk förändring eller produktion av giftiga biprodukter [8, 9]. BMP tester på NMNO behandlade prover visade dock inhiberingseffekter i vissa fall. Dessa inhiberingseffekter undersöktes vidare med toxicitetstester, för att säkerställa den minsta NMNO koncentrationen som kan förekomma vid rötning.

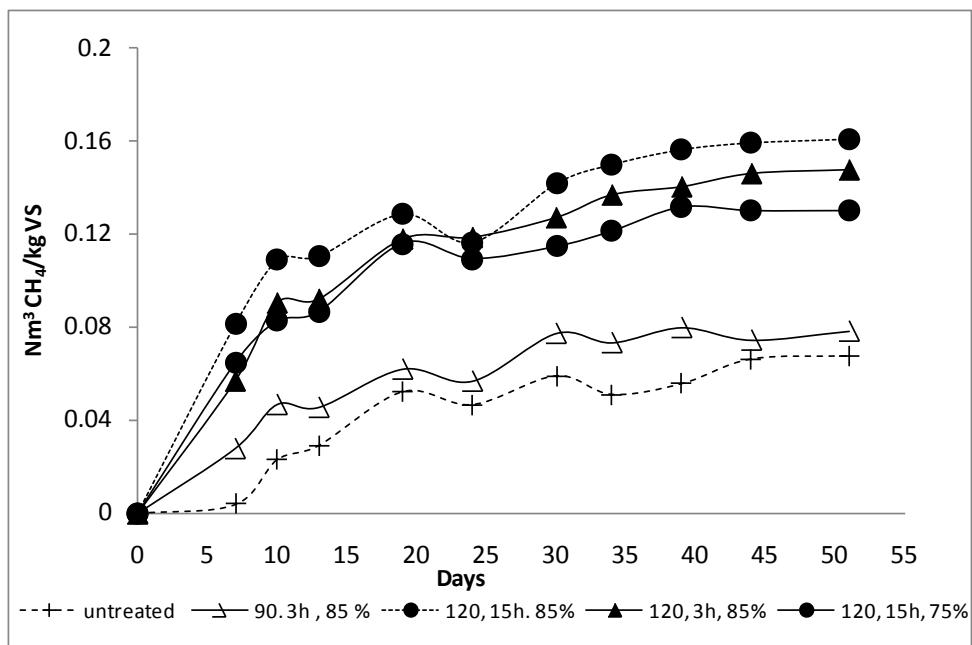
För ekonomisk och miljömässig hållbarhet var det viktigt att undersöka hur NMNO kan recirkuleras efter behandling och om den recirkulerade NMNO har samma effekter som den färskta. Rötrester efter dessa försök samlades och undersöktes med avseende på kvarstående NMNO i rötrestprover. Långtidseffekterna av behandlingen samt dess påverkan på rötrestkvalitén kan med fördel undersökas genom kontinuerliga rötningsförsök. På grund av tids- och resursbegränsningar kunde dock inte sådana försök utföras inom ramen för detta projekt. Vi har därför inte kunnat utföra en mer detaljerad karakterisering av rötresten än den redovisas här.

Lignocellulosarikt substrat är kolrika material och kan inte brukas till rötning som enbart substrat, i och med att näringssbalansen för rötningen skulle inte fungera på grund av kvävebrist. Den teknico-ekonomiska utvärderingen gjordes därför på en samrötningsprocess där en tredjedel av det rötade materialet kommit från behandlade GROT som blandas med källsorterat hushållsavfall. GROT utvärderades först och främst i den teknico-ekonomiska studien eftersom skogslänens tillgångar på biomassa är omfattande. Bara då det gäller avverkning visar beräkningar att omkring 30 procent förblir outnyttjade resurser, vilka bland annat utgörs av grenar och toppar (GROT). Potentialen i Sverige för biogasproduktion av biprodukter från skognäringen är beräknade till uppemot 59 TWh per år, vilket motsvarar omkring 40 % av Sveriges årliga förbrukning av fordonsdrivmedel [23].

4.1 Effekt av partikelstorlek, temperatur och behandlingstid vid förbehandling med NMNO på metanpotentialen

Den första preliminära försökserien behandlades GROT med olika koncentrationer av NMNO på olika temperatur och tid. Behandlingsförhållanden visas i Tabell 3.1. och resultaten på Figur 4.1.

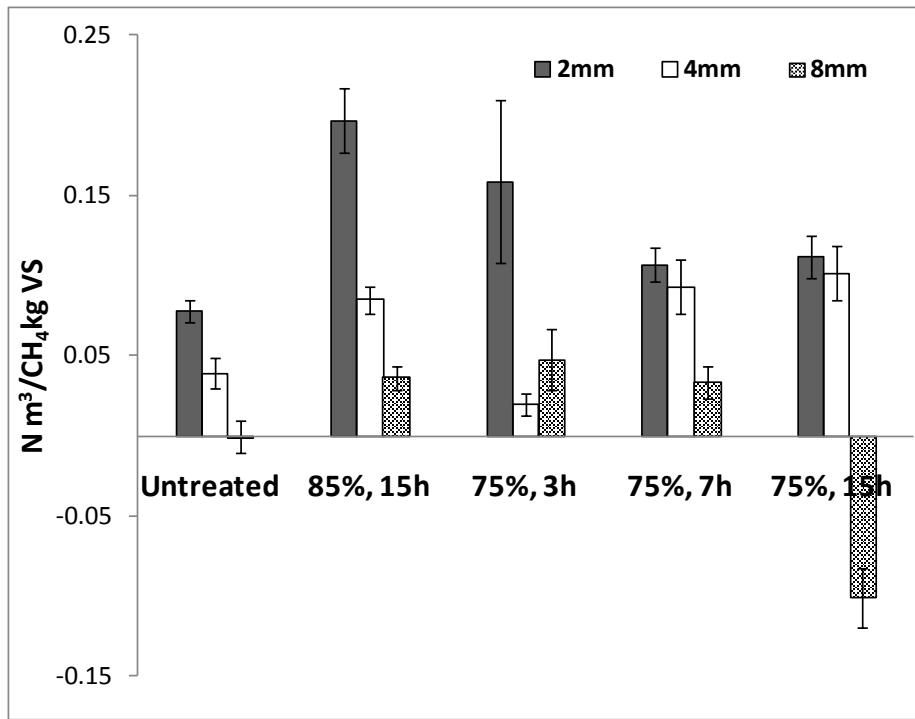
Enligt dessa preliminära resultat beslutade vi om en ny behandlingsserie på 120 °C med den lägre NMNO-koncentrationen på 75 % under en behandlingstid som varierades mellan 3, 7 och 15h, samt en partikelstorlek på det behandlade materialet som varierades mellan 2, 4 och 8 mm. En kontroll behandling med 85 % NMNO under 15h ingick också i serien (Serie2 i Tabell 3.1.).



Figur 4.1. Ackumulerad metanproduktion från GROT (partikelstorlek 2mm) förbehandlade med NMNO, uttryckt i Nm^3/kgVS . Förhållanden (temperatur behandlingstid och NMNO-koncentration) som används vid behandlingen visas i figuren.

Figure 4.1. Accumulated methane production from forest residues (particle size of 2 mm) treated with NMNO in comparison with that from untreated samples. The different treatment conditions are presented in the figure

Resultaten som sammanfattas i Figur 4.2., visar entydigt att behandlingen på mindre partikelstorlekar fungerar bättre. Den högsta metanpotentialen av $0,2 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$, som motsvarar $0,13 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg GROT}$ kunde uppnås efter behandling med 85 % NMNO under 15h och med 2 mm partikelstorlek på GROT.



Figur 4.2. Effekt av partikelstorlek och olika behandlingsförhållanden på metanutbyten från NMNO-behandlade GROT jämfört med metanpotentialen från de obahandlade provena. Behandlingsförhållandena är angivna på figuren.

Figure 4.2. Accumulated methane yields obtained from NMNO-pretreated vs untreated forest residues during thermophilic batch digestion assays. The pretreatment conditions are described on the figure.

Det negativa värdet på Figur 4.2. betyder att blanken (ympen själv) producerar mer gas än själva provet, som tyder på någon slags inhibering under rötning. Vi hade en hypotes om att NMNO trängde sig in i de stora partiklarna, och inte kunde tvättas bort efter behandling, utan frigjordes tydligt under den efterföljande rötningen. För att prova den hypotesen utfördes även inhiberingstester, där metanpotential av cellulosa, som typsubstrat testades vid tillsättning av olika koncentrationer av NMNO. Resultat av dessa försök redovisas i kapitel 4.4.

Målet med den sista behandlingsserien (Serie3 i Tabell 3.1) var att undersöka möjligheter att använda lägre temperaturer med syftet att kunna utnyttja fjärrvärmesystemet för behandlingen. Partikelstorleken under dessa försök var 2 mm eftersom den visade sig att mindre partiklar ger högre metanutbyten (Figur 4.2). Minskning av partikelstorlek ger ökade kontaktyta mellan materialet och mikroorganismerna som leder till en effektivare nedbrytning av materialet med högre metanutbyten som resultat. Eftersom temperaturen var lägre, testades också längre behandlingstider (uppemot 30h). Vidare undersöktes om blötläggning i vatten under 24h inför behandling skulle kunna ge positiva effekter genom att förbättra diffusion av NMNO in i materialet. Resultat för GROT och halm visas i Tabell 4.1.

Tabell 4.1. Sammanfattning av resultat efter behandling av GROT och halm med NMNO vid 90°C. Blötläggning skedde under 24 timmar innan NMNO-behandling

Tabell 4.1. A summary of results obtained after NMNO pretreatment of forest residues (GROT) and wheat straw. Pre-soaking was performed for 24h prior to NMNO treatment.

	Behandlingsförhållanden					<i>Ackumulerade metanproduktion (Nm³CH₄/kg VS)</i>	<i>Metanpotential i jämförelse med den av obehandlat material (%)</i>
	Temp. (°C)	NMMO (%)	Tid (h)	Storlek (mm)	Blötläggning		
GROT	-	-	-	2	-	0,07± 0,005	-
	90	85	3	2	-	0,08± 0,021	114,28
	90	85	7	2	-	0,12± 0,006	171,14
	90	85	15	2	-	0,13± 0,013	185,71
	90	85	30	2	-	0,15± 0,015	214,28
	-	-	-	2	+	0,07± 0,006	-
	90	85	3	2	+	0,06± 0,004	85,71
	90	85	7	2	+	0,08± 0,131	114,28
	90	85	15	2	+	0,12± 0,190	171,42
Halm	-	-	-	2	-	0,32± 0,011	-
	90	85	3	2	-	0,34± 0,031	106,28
	90	85	7	2	-	0,47± 0,041	146,875
	90	85	15	2	-	0,43± 0,010	134,375
	90	85	30	2	-	0,41± 0,061	128,125
	-	-	-	2	+	0,31± 0,051	-
	90	85	3	2	+	0,38± 0,032	118,75
	90	85	7	2	+	0,37± 0,007	115,62
	90	85	15	2	+	0,42± 0,023	131,25

Det bästa resultatet för GROT under denna serie uppnåddes efter 30h behandlingstid som fördubblade metanpotentialen jämfört med obehandlad GROT. För halm räckte det med en behandling på bara 7h, vilket gav en ökning i metanutbytet med 50 %. Metanutbytet är något lägre än när behandlingen utfördes på 120 °C. Att behandlingen fungerar nästa lika bra även på denna låga temperatur ger å andra sidan väldig positiva indikationer för ekonomin inför en framtida process, eftersom det betyder att fjärrvärmesystemet kan utnyttjas för behandlingen. Behandlade material under dessa förhållanden valdes därför ut för vidare undersökningar med avseende på sammansättning och struktur. Resultaten redovisas och diskuteras vidare i kapitel 4.2.

Blötläggningen gav inte förbättrade effekter, snarare orsakade den att provets vattenhalt ökades som i sin tur gav en utspädd NMNO koncentration under behandlingen. Våra tidigare studier visade att lägre koncentrationen av NMNO ger sämre effekter [13].

Resultaten visade dock att behandlingen kan ge betydande effekter på metanutbytet även då den utförs vid temperatur av 90°C. Enligt samråd med referens- och projektgruppen målet med den delen av projektet var att undersöka hur NMMO-behandling fungerar på lägre temperaturer, där fjärrvärmesystemet kan utnyttjas för behandlingen. Detta är väldigt viktigt ur en framtid energikombinat-perspektiv. Hur mycket högre metanutbytet kan ökas och hur stor metanproduktionen blir per ton råvara beror dock på sammansättningen av själva råvaran. Halm har en annorlunda struktur än GROT. Samtidigt har halm mindre lignin och högre kolhydrat halt än GROT, och därför blir metanutbytet av obehandlad halm mycket högre än obehandlat GROT. Å andra sidan kan NMMO-behandling fördubbla metanutbytet för GROT, medan ökning i metanutbytet för halm blir 50 %. När man däremot tittar på hur mycket metan man får per ton råvara blir metanutbytet betydligt högre för halm efter NMMO-behandling (0,47 Nm³/kg VS), den det blir för GROT (0,15 Nm³/kg VS). Metanutbytet för behandlade GROT motsvarar dock 87 % av det teoretiska utbytet man kan få ut när man räknar på hur mycket kolhydrater som finns i GROT och som kan omvandlas till metan.

Mer detaljer om resultat och utvärdering av förbehandlingsförsöken finns i de bifogade manuskripten i Bilaga A och Bilaga B.

4.2 Karakterisering av NMMO-behandlade material

Effekten av behandlingen utvärderades genom analyser på materialets struktur och sammansättning före och efter behandlingen. Sammansättningsdata med avseende på kolhydrat och lignininnehåll samt metanutbyten förre och efter behandling visas i Tabell 4.2 för både GROT och halm.

Tabell 4.2. Analys av den totala halten lignin och kolhydrater i obehandlade och NMMO-behandlade GROT och halm, samt metanutbyten förre och efter behandlingen

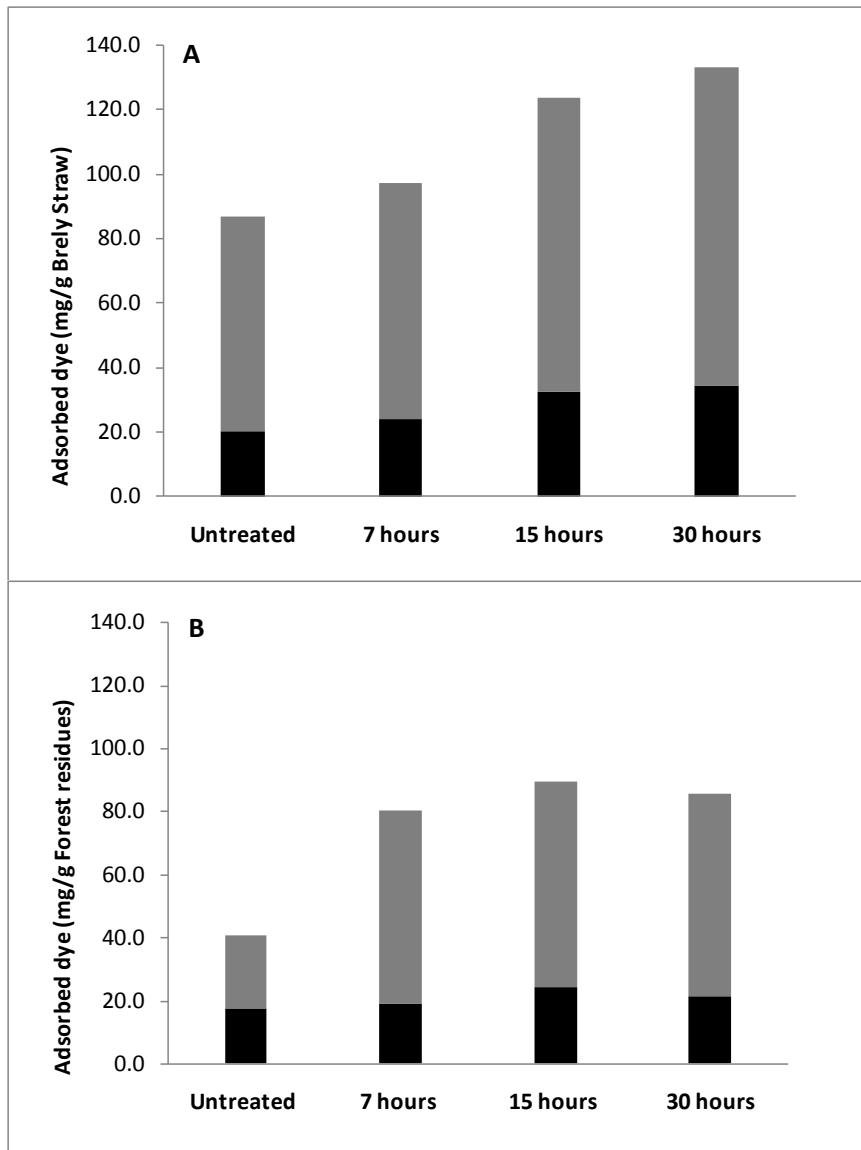
Table 4.2. Analyses of total lignin and total carbohydrates in NMMO treated vs untreated forest residues and straw samples together with methane yields obtained from batch anaerobic digestion assays.

Material	Behandlingsförhållanden			Total mängd Kolhydrater (vikt% av torrt prov)	Total mängd Lignin (vikt% av torrt prov)	Metanutbyte (Nm ³ CH ₄ / kg VS)
	NMMO (%)	Temperatur (°C)	Tid (h)			
GROT	-	-	-	41,59	43,44	0,07
	85%	90	3	41,80	42,68	0,08
	85%	90	15	44,38	39,36	0,13
	85%	90	30	45,62	39,60	0,15
Halm	-	-	-	47,68	27,00	0,32
	85%	90	3	50,45	25,95	0,34
	85%	90	7	48,46	28,61	0,47
	85%	90	15	46,80	27,26	0,43
	85%	90	30	51,10	23,34	0,41

Under anaerob nedbrytning av lignocellulosa material kan kolhydrater utnyttjas för metanproduktion medan lignin inte kan brytas ner så den stannar kvar i rötresten. Data i Tabell 4.2 visar att behandlingen inte påverkar sammansättningen nämnvärd. Kolhydrat innehållet ökar medan lignin innehållet minskar med några procent. En av fördelarna med den här behandlingen är att kolhydrater inte bryts ned om nedbrytning av lignin sker i mindre utsträckning. Det är positivt eftersom lignin annars skärmar av kolhydratfibrerna i materialet från enzymatisk nedbrytning i biogasprocessen. Enligt data som presenteras här minskar lignininnehåll med ökade behandlingstid som i sin tur resulterar i högre metanutbyten. Trenden är tydlig för GROT, medan för halm ytterligare ökning av behandlingstid efter 7 timmar gav inte högre metanutbyten.

En annan fördel med behandlingen är att NMMO, kapabel att lösa upp cellulosa, som sedan kan fällas ut igen när behandlingen avslutas (dvs med tillsättning av en antisolvant agent, nämligen vatten). Under den här processen förändras cellulosans kristallina struktur till en mer porös amorf struktur, vilket i sin tur gör att materialet blir mer tillgängligt för enzymerna och mikroorganismerna under den efterföljande rötningsprocessen. Vidare är kol/kväve kvoten (C/N) en viktig parameter som påverkar processens stabilitet. I samband med rötning av lignocellulosa rika material bör man beakta att dessa typer av substrat med fördel behöver samrötas med kväverika substrat för att hålla näringssämnesammansättningen för den biologiska rötningsprocessen på optimal nivå. I framtiden kan nya undersökningar behövas som ger svar, inte bara på hur mycket kol som finns i materialet, utan som även identifierar kolets tillgänglighet för omvandling till metan.

Den strukturella förändringen undersöktes med hjälp av en ny metod, som kallas *Simon's staining* [17]. I metoden används två olika färgämnen med två olika molekylärstorlekar. Dessa ämnen kan sedan fastna i olika mängd på materialet och i porerna. Fördelningen i mellan hur mycket av dessa två ämnen som fastnar beror på porositeten i materialets struktur.



Figur 4.3. Adsorption av de två olika färgämnen på ytan av obehandlad eller behandlad GROT (A) och halm (B) uttryckt i mg färgämne/g material. De gråa staplarna motsvarar adsorptionen av det orange färgämnet medan de svarta visar adsorptionen av den blå färgen.

Figure 4.3. Adsorbed dye, expressed as mg/g barely straw, from Simons' stain analysis on untreated and NMNO – pretreated forest residues (A) and straw (B). Gray bars show the adsorption of orange dye and the black bars show the adsorption of blue dye

Mängden på de totala adsorberade färgämnen i mg/g material ger indikationer om porösiteten. De ökade staplarna på Figur 4.3 visar att porösiteten ökar ju längre tid behandlingen pågår. Mängd färgämnen som adsorberades på obehandlad GROT och halm var 40,6 respektive 86,7 mg/g. Dessa värden ökades till 89,7 mg/g för GROT och till 133,0 mg/g för halm. Den orange färgen har en större molekylär storlek än den blå. Molekylär storleken (dvs 5 – 36 nm) av detta färgämne är också större än det typiska bakteriella enzymkomplexet, cellulosome (dvs 4 – 16 nm). Cellulosome kallas det enzymkomplexet, som är aktivt vid nedbrytning av cellulosa. Enzymet kan tränga in i

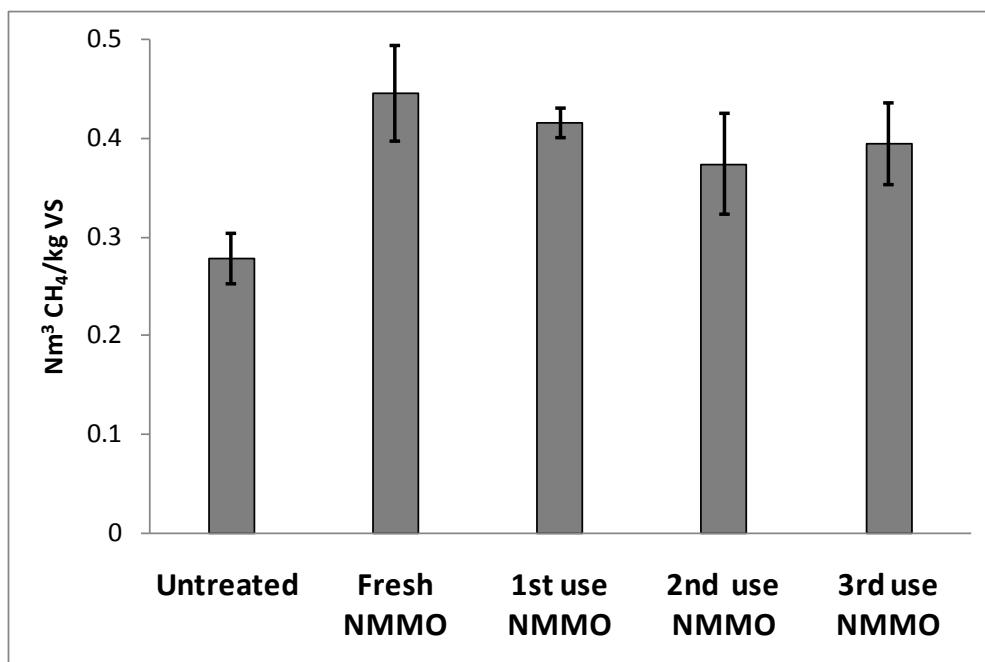
alla de platser som orange färgen kan. Därför ger adsorptionsvärdet av orange färg indikationer på hur tillgängligt materialet är för enzymet. Ökningen av fördelning av orange färgämne (ljusgråa delen av staplarna i Figur 4.3) visar ökning av porer som är i storleksordning som motsvarar den cellulosa nedbrytande enzymkomplexets storlek. Det betyder att den biologiska nedbrytbarheten förväntas öka efter behandling, vilket i sin tur förväntas resultera i ett ökat metanutbyte.

Sammanfattningsvis kan vi säga att karakteriseringssdata från Tabell 4.2 och Figur 4.3 väl kan relateras till metanutbyten som uppmättes under satsvisa utrötningsförsök av de substrat som behandlades med NMMO (Tabell 4.1). En ökat porositet ger i sin tur ökad yta för enzymerna att fästa sig på materialet för att kunna bryta ner det bättre och snabbare.

Mer utförlig information om behandlingsförsök vid 90°C samt efterföljande karakterisering och rötning finns i manuskriptet i Bilaga B.

4.3 NMMO återvinning och återanvändning

Med utgångspunkt från resultat från förbehandlingsstudier ovan utfördes även en studie om återvinning och recirkulering av NMMO. Behandling av halm (2mm partikelstorlek) utfördes på 90 °C, med 85 % NMMO koncentration under 7 timmar. Därefter gjordes återvinning och recirkulering av NMMO, samt en ny behandling som utfördes under liknande förhållanden fast med det återvunna kemikaliet. Denna procedur upprepades 3 gånger. Effekten utvärderades med efterföljande satsvisa rötningsförsök och resultaten visas på Figur 4.4.



Figur 4.4. Metanutbytes data för halm behandlade med fräsch vs recirkulerade NMMO.

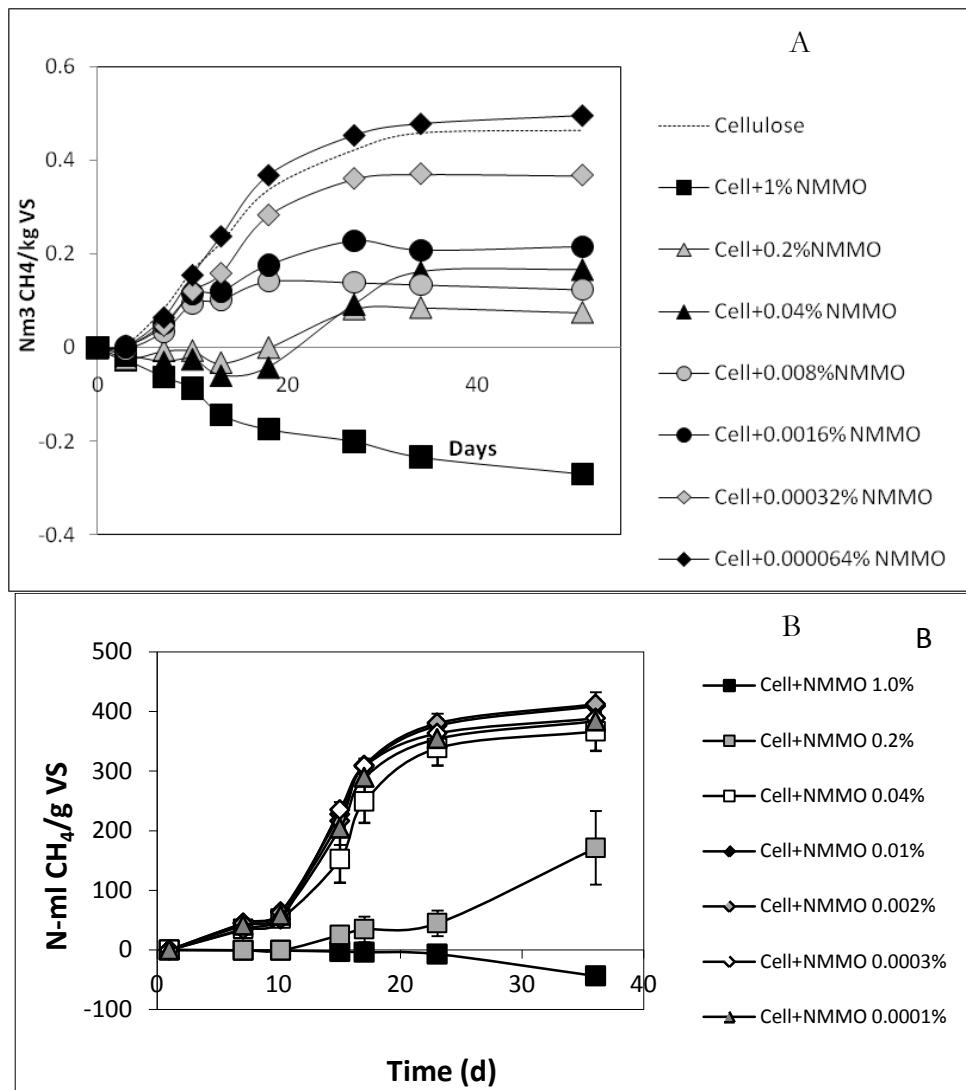
Figure 4.4. Methane yields obtained from straw samples treated with fresh vs recycled NMMO.

Resultaten visar att inom den felsmarginal (som är vanliga för sådana biologiska utröttningsförsök tester) har recirkulerade NMMO samma effekter som den fräscha.

4.4 NMMO-test i behandlade prover samt i rötresten

NMMO beskrivs vid tidigare studier som en miljövänlig kemikalie, vilken kan återvinnas utan att någon kemisk förändring eller produktion av giftiga biprodukter rapporteras [8, 9]. BMP tester på NMMO behandlade prover visade dock i vissa fall på inhiberingseffekter (Figur 4.2, samt bilaga A). För att verifiera effekten av eventuella NMMO rester i prover utfördes ett kontrollexperiment med satsvis rötning av cellulosa som substrat och i närvaro av olika koncentrationer av NMMO. Målet var att säkerställa den minsta NMMO koncentrationen som kan förekomma vid rötning.

Resultaten angivna i Figur 4.5 A och B bekräftade att det är viktig att tvätta bort all NMNO- rester efter behandlingen, eftersom närvaren av bara spåradiska mängder av NMNO kan störa rötningen. Känslighet mot NMNO beror också på ympens sammansättning och kvalité. Gasproduktion med ymp som hämtades från Sobackens biogasanläggning (Borås Energi & Miljö AB, Borås) minskades redan vid förekomst av så liten mängd av NMNO som 0,0016 % (Figur 4.5A), medan ympen som hämtades från en anläggning i Uppsala inte visade tecken på inhibering upptill närvare av 0,2 % NMNO (Figur 4.5B).



Figur 4.5. Inhibition test för NMNO med cellulosa som modell substrat. Till testet användes två olika ymp; från BEMAB biogasanläggning i Borås (A) och från Uppsala biogasanläggning (B)

Figure 4.5. Inhibition test for NMNO using cellulose as model substrate with two different inoculums; one from BEMAB's large scale biogas plant in Borås (A) and the other from Uppsala biogas plant (B)

Det mest känsliga steget för NMMO-behandling är tvättning och filtrering efter behandlingen. Processen blir ekonomiskt gångbar bara om återvinning av NMMO fungerar. Tvättning och filtrering är viktig för att kunna separera bort NMMO inför rötningen, som sedan kan återvinnas och återanvändas till att behandla nya råvaror igen. När behandlingen gjordes i laboratorieskala användes först 15 delar tvätt och sköljvatten till en del material och NMMO-blandning. Energiåtgången för att koka bort så mycket vatten blev alltför stor, därför beslutades att vattenåtgången behöver minskas. Det bekräftades med nya laboratorieförsök att det var möjligt. Rötningsteget fungerade även efter att vattenåtgången för tvätt och filtrering minskades med 90 %.

NMMO koncentrationen mättes även i rötrestprover efter avslutad rötning. Vid ett välfungerande tvättningssteg kunde inte NMMO rester påvisas i rötresten. Bevis på detta är också den ackumulerade metanproduktionen som uppmäts under satsvisa rötningförsök (se kapitel 4.1.), och som inte visar några inhibitioner under rötningsprocessen.

4.5 Tekno-ekonomisk utvärdering av biogasproduktion från NMMO-behandlade lignocellulosa material

Med utgångspunkt från laboratoriedata om NMMO-behandling gjordes först ett preliminärt processschema för behandlingssteget (Figur 3.1). Vi beräknade sedan energibalansen över energiåtgång för behandling av GROT, tvätt samt återvinning av NMMO mot energivärdet av den producerade gasen från det behandlade GROT-en. Sedan gjordes en omfattande teknico-ekonomisk utvärdering över en samrötningsprocess där GROT rötades efter behandling med källsorterat hushållsavfall. Lignocellulosarikt material kan inte tillämpas för rötning som enbart substrat på grund av kvävebrist i det biologiska rötningsteget. Processdesign och utvärdering genomfördes med hjälp av ett avancerat process simulator program *Intelligen SuperPro Designer®*.

4.5.1 Preliminära energibalansberäkningar

För att bedöma potentialen hos NMMO-behandling har en energibalans på det här processteget utförts. Det förutsattes att genom en förfinad teknik med värmeväxlare och mekanisk ångkompression skulle energiåtervinningen kunna optimeras.

En summering av de energier som går åt i behandlingssteget samt för tvätt och återvinning av NMMO och den energi som finns i biogasen som produceras från det behandlade materialet visade att det blir svårt att få ihop det här processteget energimässigt. Genom att installera ett värmeväxlarsystem med mekaniska ångkompressorer skulle energibalansen förändras något och med bästa möjliga teknik skulle energiåtgången kunna reduceras med 3-4 gånger. Det innebär fortfarande att endast en bråkdel (ca 10 %) av den tillförläggda energin erhålls via gasutbytet.

Genom att tillämpa en kombination av tekniker, bland annat *Multiple effect distillation* (MED), värmeväxlare och eventuellt mekanisk ångkompression (MVR) kan energibalansen i teorin förbättras drastiskt.

Processschema för NMNO behandlingssteget visas på Figur 3.2.

Relevanta leverantörer för en sådan process listas upp nedan:

- Tryckkärl, kopplingar, kretsar (offerter, teknisk support)
 - Cambi
- Värmeväxlarsystem
 - Malmberts water (offerter, mm)
- Mekanisk ångkompression (offerter, teknisk support, mm)
 - Proceco; <http://www.proceco.com/products/wastewater-treatment/Wastewater-Treatment-Eco-Smart.php>
 - Jiangsu Madebao Energy-saving Equipment; http://www.chinamvr.com/english/about_us.htm
- MED-teknologi (Teknisk support)
 - Veolia; <http://www.veolia.se/>
 - Sasakura; <http://www.sasakura.co.jp/e/products/water/106.html>

HB har lyckats reducera tvättvattenvolymen efter behandling med 90 % vilket förbättrar balansen ytterligare. Det är dock oklart om MED-tekniken kan tillämpas på detta material. Tabell 4.3 visar energibehovet för att framställa 1 kg VS NMNO-behandlad träflis inför rötning.

Tabell 4.3. Energibehov för att framställa NMNO-behandlad träflis

Table 4.3. Energy need for NMNO treatment of woodchips

	Energibehov kJ	Energislag
Delprocess		
Malning av trä	60	El
Koncentrering av NMNO	4 000	Värme (VX , red. Tryck, MEB)*
Uppvärmning	1 000	Värme (VX)
Temperaturhållning av bad	1 000	Värme (VX)
Destillering av tvättvatten	2 200	El (med MEB + red tryck + VX)* + 90 % mindre tvättvatten
<i>Sönderdelning av träflis, energi för processen, pumpar</i>	<i>Ej inkluderat</i>	<i>El/ Värme</i>
Summa	8 300	

Utbytet via gasen uppgår till 4 814 kJ. Det innebär ett EROI-index på cirka 0,5, vilket betyder att den producerade biogasen från GROT innehåller ungefär hälften så mycket energi som vi stoppar in för NMNO-behandling, samt för återvinning av NMNO till nästa behandling.

Beräkningen ovan visar att det i dagsläget är svårt att få ihop det här delströmssteget energimässigt. Vid en fullskalig process blir energibalansen än mer negativ eftersom andra delar i processen som exempelvis efterbehandling av rötrest eller energiinsatser i form av drift (transportörer, pumpar mm) inte är medtagna i ovanstående beskrivning. Rent ekonomiskt eller ur ett lönsamhetsperspektiv kan det se annorlunda ut eftersom där är priset på produkten, i detta fall gasen (metan) som är styrande. Preliminärt är dock priset på gasen i dagsläget för lågt för att NMNO-processen i sig ska vara lönsam.

Ytterligare detaljer om de preliminära energibalansberäkningarna finns i Bilaga D.

4.5.2 Process design och simulerings

Lignocellulosarika material kan inte tillämpas till rötning som enbart substrat, i och med att näringssbalansen för rötningen skulle inte fungera på grund av kvävebrist. I praktiken kan behandlad GROT användas som en delström i en samrötningsprocess där andra kväverika substrat också ingår. Ett processschema har tagits fram därför över en samrötningsprocess, med hjälp av ett avancerat processsimulator- program, *SuperPro Designer®* (Figur 3.3). Blandningsförhållandena för samrötningen är valda för att kunna uppnå en optimal C/N balans inom processen, dvs en tredjedel av det rötade materialet (33%) kommer från lignocellulosa och resten (67%) från källsorterat hushållsavfall. Den bildade gasen uppgraderas till 98 % metan med hjälp av vatten skrubber-teknik och säljs som fordonsgas. Rötresten som kommer ut från processen har en hög lignin halt och därigenom ett högt energivärde, så att den efter avvattnning kan skickas till förbränning för att producera el och värme.

Programmet löser material- och energibalansekvationer och kan beräkna investerings-utrustnings- och driftkostnader, samt lönsamhet med mera utifrån process design, driftförhållanden och sammansättning av material som ingår. Priset för utrustningsdelarna beräknades enligt Turton et al, 2003 [24]. De fasta investeringenkostnader såsom inköp, installationer, rörsystem och andra instrumentkostnader osv beräknades med hjälp av programmets inbyggda funktioner. Alla kostnader är indexerade till år 2012. Entreprenörsavgift samt oförutsägbara kostnader räknades som 5 respektive 10 % av de totala investeringenkostnaderna [22]. För basfallet antas en kapacitet för behandling och rötning av 100 000 ton GROT/år. Anläggningen har en total kapacitet på 300 000 ton substrat/år och beräknas att producera 470 GWh/år energi.

Rörelsekapitalet räknades som 5 % av investeringsbeloppet. De årliga driftkostnaderna utgör summan av material- och energikostnader, underhållsavgifter samt försäkrings- och lönekostnader.

Det detaljerade process schemat visas i Figur 4.6 och beteckningen för de viktigaste stegen inom processen är sammanfattade i Tabell 4.4.

Den preliminära energibalansberäkning visade att vattenåtgången för tvätt efter behandling behöver minskas med 90 %, som i sin tur skulle minska energibehovet för återvinning av NMMO avsevärt. Nya laboratorieförsök gjordes för att testa minskning av tvättvattnet efter behandling. Metanutbytet blev oförändrat även när mängd tvättvatten minskades från 5L till 500mL för samma mängd behandlat material.

Inom processdesign använde vi därför roterande vakuumfiltrering för tvätt- och separationssteget. Med en sådan tvätt- och filtreringsprocess kan man minska vattenbehovet avsevärt och därigenom spara energi i det efterföljande avdunstningssteget. För avdunstning i sin tur använde vi mekanisk ångkompressor med två effekter och två kompressorer som har 70–90 % mindre energibehov än en traditionell enstegs evaporator [22].

Tabell 4.4. Förtäckning över olika process steg och utrustning för NMMO behandling samt efterföljande rötning av lignocellulosa material framtagen med process simulator programmet SuperPro Designer®. Processschemat visas på Figur 4.6.

Table 4.4. List over different process steps as well as equipments involved in NMMO pretreatment and anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. The process flow diagram was constructed by a computer program called SuperPro Designer® and is shown on Figure 4.6.

Beteckning	Namn
P-1	NMMO förbehandling
P-2	Malning
P-3	Förvaringskärl
P-4	Förvaringskärl
P-5	Förvaringskärl
P-6	Transportband
P-10	Roterande vakuumfiltrering
P-12	Skruvtransport
P-15	Evaporator
P-18	Skruvpress
P-21	Rötkammare
P-22	Absorptionstorn
P-23	Desorptionstorn
P-25	Gaskompressor
P-26	Avvattnande centrifug

En lönsamhetsanalys för en process som behandlar och rötar 100 000 ton GROT eller halm per år inom en samrötningsprocess tillsammans med källsorterat hushållsavfall sammanfattas i Tabell 4.5. Den visar att en sådan anläggning skulle kosta omkring 145 miljoner € att bygga.

Tabell 4.5. Lönsamhetanalys för en anläggning som behandlar och rötar årligen 100 000 ton GROT eller halm

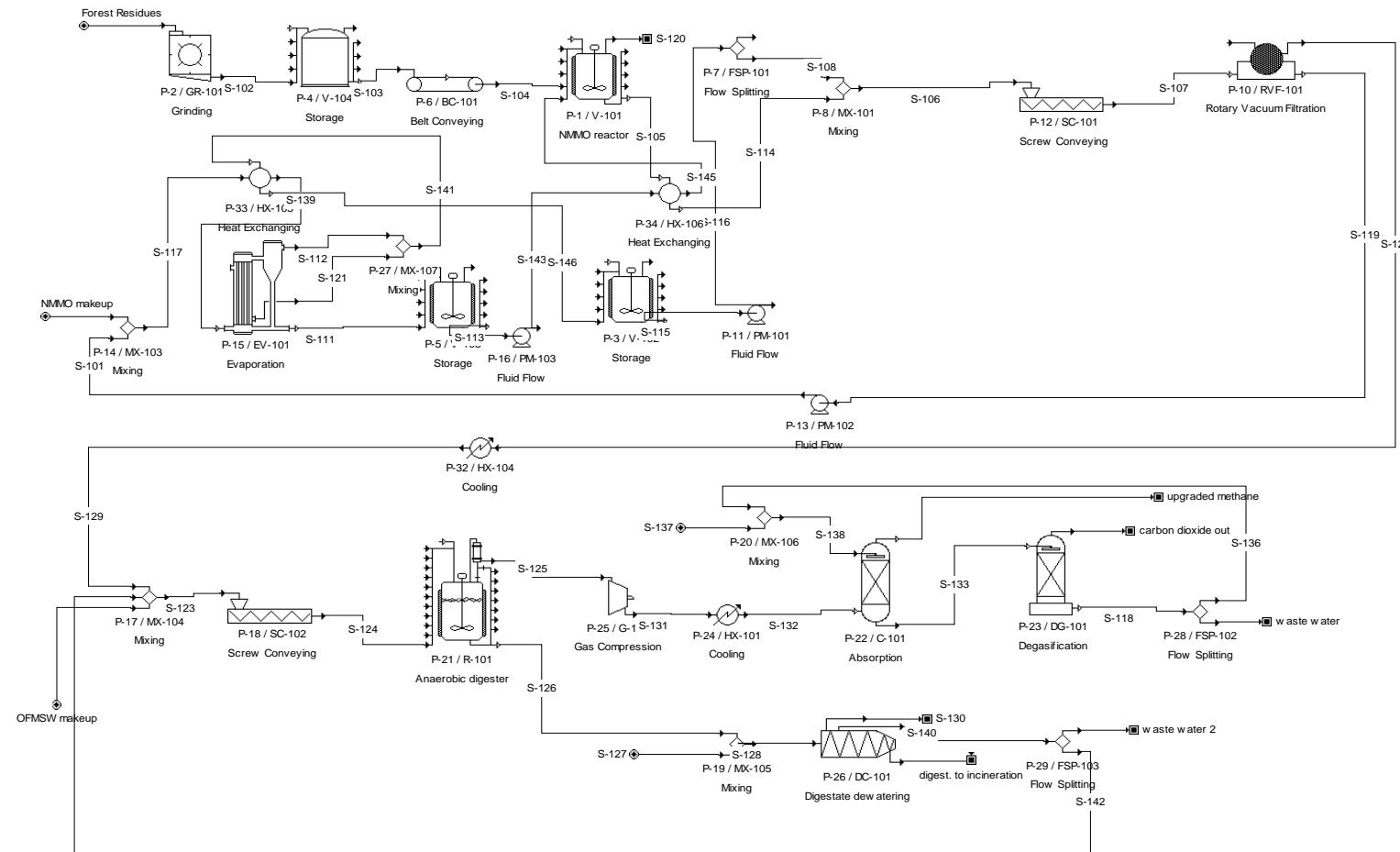
Table 4.5. Economic evaluation report for a plant with a capacity of treatment and anaerobic digestion of 100 000 tons forest residues or straw per year

	GROT	Halm
Kapitalkostnad (Investeringskostnad)	145 031 000 €	146 141 000 €
Årliga driftskostnader	103 812 000 €/år	102 333 000 €/år
Produktionskostnad för metan	1,55 €/ kg CH ₄ 0,1 €/kWh	1,21 €/ kg CH ₄ 0,08 €/kWh
Årliga intäkter	142 216 000 €/år	171 909 000 €/år
Bruttoresultat	38 404 000 €	69 576 000 €
Bolagsskatt (22 %)	8 449 000 €	15 307 000 €
Nettoresultat¹	42 434 000 €	66 862 000 €
Internränta före skatt	27,11%	40,39 %
Internränta efter skatt	22,89%	34,30 %

¹beräknades som bruttoresultat minus skatt och plus avskrivning

Tabellen visar bättre lönsamhet när halm används som råvara. Det beror i första hand på högre biogasutbyte från halm (Tabell 4.1).

Beräkningarna visade att vid investering (dvs byggandet och installationer mm) är det rötkammaren, samt utrustningen för filtrerings- och avdunstningssteget (som behövs efter NMMO-behandling), som kostar mest (Figur 3 i Bilaga C). Om man tittar på driftkostnaderna, är det råvarupriset som utgör den största delen (Figur 4 i Bilaga C) med NMMO som svarar för 80 % av råvarukostnaderna.

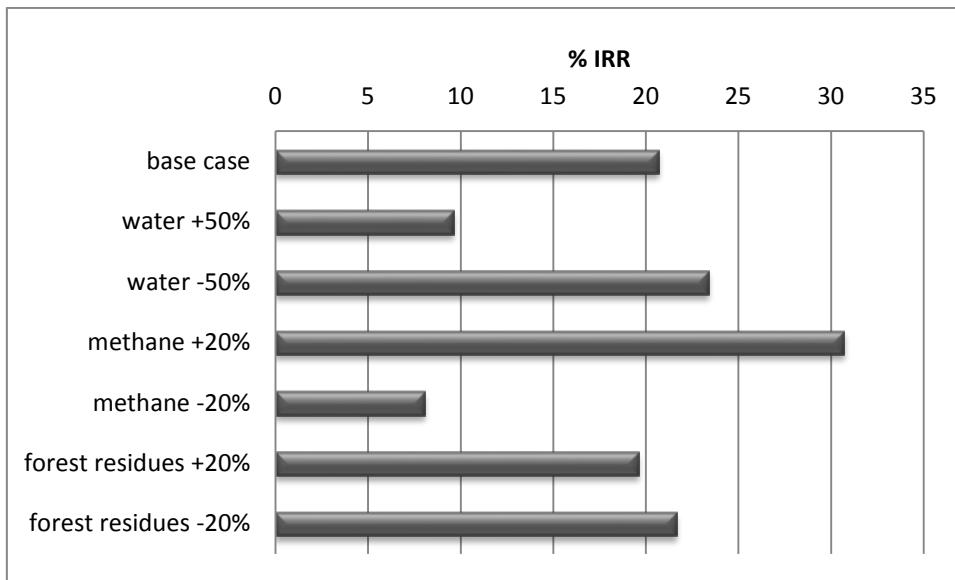


Figur 4.6. Detaljerat processschema för behandling och rötning av GROT inom en samrörningsprocess tillsammans med källsorterat hushållsavfall. Processdesignen är framtagen med hjälp av datorprogrammet SuperPro Designer®

Figure 4.6. Detailed process flow diagram design by SuperPro Designer® software for the pretreatment and anaerobic digestion of forest residues within a co-digestion process together with source sorted municipal solid waste

Fler detaljer om processdesign och teknö-ekonomisk analys finns i det bifogade manuskriptet i Bilaga C.

Internräntan eller *Internal Return Rate* (IRR) är en parameter som ger indikationer angående processens lönsamhet. Processen anses vara lönsam om IRR är 15 % eller högre [25]. Figur 4.7. visar hur lönsamheten kan förändras med ändrade processparametrar, dvs 50 % mer eller mindre vattenåtgång i tvättningsteget, samt ändrade priser på GROT eller den producerade gasen.



Figur 4.7. Lönsamhetsanalys; en jämförelse med basfallet, när mängd tvättvatten ökas eller minskas med 50 %, samt när priser för metan och för GROT ökas eller minskas med 20%. Processen anses vara lönsam om IRR är högre än 15 %

Figure 4.7. Results of cash flow analysis; the change in Internal Return Rate (IRR) when 50 % increased or decreased water consumption during washing is applied, and with 20 % increase or decrease in the price of methane or forest residues, respectively, compared with those in the base case. The process is assumed to be economically feasible when IRR is higher than 15 %

Enligt Figur 4.7 har ändringar i vattenmängden som används för tvättningssteget samt priset på metan stort inflytande för lönsamheten, medan priset för GROT inte har så stor betydelse.

GROT är ett kolrikt substrat som med fördel kan användas i samrötningprocesser. Hur mycket gas som produceras i en sådan samrötningprocess beror på sammansättning av de olika substratströmmar som ingår, samt blandningsförhållanden, därför utvärderades processekonomin även med avseende på olika andra substrat som GROT kan samrötas med. Tabell 4.6 nedan sammanfattar resultaten. Vid blandning av substrat för samrötningprocessen eftersträvade vi att uppnå en optimal C/N kvot på omkring 20.

Tabell 4.6. Processdesign och ekonomisk beräkning för samrötning av GROT med hushållsavfall eller avloppsslam

Table 4.6. Economical calculations for different co-digestion scenarios: OFMSW or sewage sludge with forest residues

Substrat i samrötningen	C/N kvot	GROT (% i samrötningen)	Produktionskostnad (€/kg CH ₄)	Avkastning (€/kgCH ₄)	Råmaterial som rötas totalt (ton/år)	IRR (%)
Hushållsavfall	29,5	33	1,58	2,12	300 000	20,70
Avloppsslam	20,5	67	2,78	2,75	300 000	3,52

Beräkningarna visar att rötning av GROT med fördel kan genomföras i samrötning med hushållsavfall, medan rötning av GROT med avloppsslam inte blir lönsam. Skillnaden beror på att avloppsslam i sig har en lägre gaspotential än hushållsavfall, som i sin tur leder till lägre gasutbyte inom samrötningsprocessen.

Den genomförd uppskattningen av energibehov för processteget, NMMO-behandling, gentemot energiinnehållet i den producerade biogasen visar att det i dagsläget är svårt att få ihop det här delströmssteget energimässigt. Å andra sidan visar processimulering av en process, där den lignocellulosarika fraktionen efter malning och NMMO behandling ingår i en samrötningsprocess tillsammans med källsorterat hushållsavfall, kan bli ekonomiskt lönsamt. Den producerade gasen efter uppgradering säljs som fordongas.

Det vore intressant att även experimentellt undersöka hur en sådan samrötningsprocess skulle fungera. Hur fungerar det behandlade materialet med andra substrat? Hur ser den optimala substratblandingen ut för en stabil och robust rötningsprocess när cellulosa- och lignocellulosarika avfallsfraktioner används inom en samrötningsprocess? Tidigare studier där obehandlat samt ångexplosionsbehandlat papersavfall rötades med en kväverik substratsblandning visade stabilisering- och synergieffekter, när pappersavfallet var med bland de olika substratsströmmar i samrötningsprocessen [2, 26]. En stabil process som genom synergieffekter kan ge högre metanutbyte än de beräknade utifrån de enskilda substratens metanutbyte, blir ekonomiskt mer lönsamt.

5 Slutsatser

Forskning har visat att det är möjligt att avsevärt öka metanutbytet från lignocellulosarika material efter förbehandling. Utmaningen ligger i att utveckla tekniker och processer för att kunna uppnå kosteffektiv biogasproduktion från dessa råvaror i kommersiell/industriell skala. Det här projektet fokuserade på att teknio-ekonomiskt utvärdera en förbehandlingsteknik, som använder ett organiskt lösningsmedel, NMMO. NMMO har visat sig vara effektivt vid upplösning av cellulosa och minskning av kristallinitet och därigenom öka metanutbytet under den efterföljande rötningen under våra tidigare studier.

Nedan följer en sammanfattning av studiens viktigaste resultat och hur dessa kan kopplas till projektets syfte och mål:

1. Behandlingen fungerar bra vid lägre temperaturer och leder till fördubblat metanutbyte från skogsavfall (GROT) samt ökar metanutbytet från halm med 50%.

Målet var att utvärdera och optimera förbehandlingseffekterna med avseende på NMMO koncentration, temperatur, förbehandlingstid, samt partikelstorlek av det behandlade materialet (Bilagor A och B). Under projektets gång har vi format behandlingsförhållandena i samråd med referensgruppen så att effekten av behandlingen undersöktes även i lägre temperaturer, i syfte att kunna utnyttja fjärrvärme. Med den avsikten lade vi särskild tyngd på NMMO-behandling vid 90 °C (Bilaga B). För ett framtida energikombinatsperspektiv var det viktigt att titta närmare på dessa förhållanden.

2. Det kritiska steget i processen är tvätt och filtrering av råvaran efter behandling, samt återvinning av NMMO. Energibalansberäkningarna visar att det i dagsläget är svårt att få ihop det här processteget energimässigt.

En biogasprocess där NMMO behandlingen ingår blir ekonomiskt gångbar bara om behandlingskemikaliet kan recirkuleras och återanvändas. Tvättning av det behandlade materialet och filtrering efter behandling visade sig vara det känsliga steget. Det är viktigt att kunna separera bort NMMO inför rötningen, dels för att NMMO sedan kan återvinnas och återanvändas till att åter behandla nya råvaror, dels för att kvarvarande rester inte ska störa rötningsprocessen. Energiåtgången för att koka bort vatten och få fram en koncentrerad NMMO-lösning är stor jämfört med motsvarande energivinsten i form av ett ökat metanutbyte under den efterföljande rötningen (Bilaga D). Därför är det viktigt att optimera vattenåtgången för det här steget. Vid dessa försök minskades vattenåtgång med 90 % jämfört med det ursprungliga protokollet, där 15 delar vatten används för en del material. I en storskalig process rekommenderas därför en roterande vakuumfiltreringsanläggning, för tvätt och filtrering, samt en mekanisk ångkompressor för det efterföljande avdunstningssteget. Dessa utrustningsalternativ användes därför även vid processimulering och vidare i de ekonomiska beräkningarna (Bilaga C). Kontakt med leverantörer har visat att det finns mycket alternativ när det gäller sådana utrustningar på marknaden idag. Detta innebär att det finns mycket kvar att göra för att kunna lyfta ut förbehandlingssteget från laboratoriet och etablera det som en integrerad del i en biogasanläggning.

3. Behandling med återvunnen NMMO har testats på halm, som gav lika stort metanutbytte som behandling med färsk NMMO. Efter en välfungerande tvätt- och filtreringsteg kunde inte NMMO påvisas i rötresten som samlades under dessa försök.

En av projektets målsättningar var att studera rötrestkvalitén. Långtidseffekter av behandlingen, samt dess effekter på rötrestkvalitén kan med fördel säkerställas genom kontinuerliga rötningsförsök. Denna studie antog att förbehandlingssteget ska kopplas till en befintlig anläggning, där det behandlade materialet ingår i samrötningen. Inom detta projekt fanns dock inte tid och resurser kvar för att utföra kontinuerlig rötning med sådana olika sammansättningar som utvärderadas i processimuleringen. Därför kunde inte heller mer utförliga undersökningar av rötrestkvalité genomföras. Vidare, när lignocellulosa rika material, med högt lignininnehåll används för rötning, har rötresten också högt lignininnehåll, då ligninet inte bryts ner under anaeroba förhållanden, som råder i rötkammaren. Lignin har ett högt energivärde, det antogs därför i den teknEkonomiska utvärderingen att rötresten efter avvattring ska gå för energiåtervinning genom förbränning, istället för avsättning som biogödsel.

4. GROT och halm är lignocellulosarika material som med fördel kan ingå i en samrötningsprocess tillsammans med andra substrat (helst kväverika) för att kunna uppnå en tillfredställande näringbalans för rötningen.

Den teknEkonomiska utvärderingen skedde genom processdesign och simulering av en storskalig process där det antogs att det behandlade materialet skulle rötas tillsammans med källsorterat hushållsavfall inom en samrötningsprocess och att den producerade gasen efter uppgradering skulle säljas som fordongas. Resultaten visade att en sådan process kan fungera ekonomiskt lönsamt. På andra sidan, simuleringstudier där GROT rötades med avloppsslam istället för hushållsavfall visade att det inte blir lönsamt (Bilaga C). Metanpotentialen av avloppsslam är mycket lägre än den av källsorterat hushållsavfall. Även om substratblandningen motsvarar optimala näringförhållanden beror metanutbytet av en samrötningsprocess på metanpotential av råvaror som ingår.

6 Rekommendationer och användning

En av de största utmaningarna när man försöker utnyttja lignocellulosa rika avfallsfaktioner i en anaerob rötningsprocess är att hitta ett kostnadseffektivt sätt att göra denna typ av substrat tillgängligt för den biologiska nedbrytningen. För att nå målet är det nödvändigt att samordna insatser över flera discipliner och fält; till ex teknik måste harmonisera med ekonomi, konstruktion med tillstånd och regelverk, samt logistik med substrat tillgänglighet för att nämna några.

Det är vanligt i Sverige att lignocellulosans rika avfallsfaktioner utnyttjas till energiåtervinning genom förbränning för att producera el och värme istället, så konkurrens om råvaran är därför relativt hög. Detta påverkar kostnaden för substratet som ingår i processen.

Fördelen med att kunna utnyttja lignocellulosa rika avfallsfaktioner även till biogasproduktion är att kunna producera mer förnybar bränsle till transportsektorn. Ett övergripande miljömål för Borås Stad och det kommunalägda energibolaget Borås Energi och Miljö (BEMAB) är en fossilbränslefri stad. Ett viktigt fokusområde i arbetet med att skapa en fossilbränslefri stad är transportsektorn. Inom den sektorn måste användandet av fossilfria bränslen öka kraftigt. För att uppnå detta skall BEMAB arbeta med att öka biogasproduktionen och förse invånarna med fordonsgas producerad av organiskt avfall. Företaget planerar att öka sin produktion av fordonsgas från dagens 2 miljoner Nm³ till 4,7 miljoner Nm³ till år 2016.

För att kunna öka biogasproduktionen behöver flera substrat göras tillgängliga för rötning. En viktig faktor att beakta när man överväger användning av lignocellulosa i en rötningsprocess är flödet av energi och material genom hela anläggningen. NMNO används redan idag i kommersiellt skala inom textilindustrin. Dess förmåga att lösa upp cellulosa, som sedan fälls ut efter behandling i amorf form gör kemikaliet intressant att använda som förbehandling inför biogasproduktion. I och med att materialet förlorar kristallinitet, blir den mer tillgängligt för mikrobiologisk nedbrytning.

Studien inom detta projekt var begränsade till att utvärdera behandlingseffekterna i laboratorieskala genom att mäta biometanpotentialen under efterföljande satsvisa rötningsförsök. Energibalans beräkningen baserade på data från laboratorieförsök visar att det i dagsläget är svårt att få ihop behandlingssteget energimässigt. EROI värdet av 0,5 betyder att den producerade biogasen från GROT innehåller ungefär hälften så mycket energi som vi stoppar in för NMNO-behandling, samt för återvinning av NMNO till nästa behandling.

Vid tekn-ekonomisk utvärdering är det viktigt att vi vid processdesign beaktar möjligheter för att utnyttja energi- och materialströmmar på bästa sätt, att överskottsvärme blir till nyttå för andra delar av processen, att vattnet återcirkuleras så mycket som möjligt och att kemikaliet som används i förbehandlingssteget återanvänds i nästa sats. Detta kräver samordning med ingenjörer, entreprenörer och leverantörer redan vid planeringsstadiet.

Inom det här projektet gjorde vi en processdesign och ekonomisk utvärdering av en samrötningsprocess där den lignocellulosarika fraktionen är en av delströmmarna som

kommer till rötkammaren efter NMNO behandlingssteget (Bilaga C). Samrötning valdes i och med GROT och halm är kolrika material och kan inte tillämpas till rötning som enbart substrat. Näringsbalansen för rötningen skulle annars inte fungera på grund av kvävebrist. Vid blandningsförhållanden för samrötningen bestämdes så att kunna uppnå en optimal C/N kvot av 20. Utvärderingen utfördes med hjälp av en avancerad process simulator program, *Intelligen SuperPro Designer®*. Programmet är ett värdefullt verktyg för ingenjörer och forskare inom processutveckling, processteknik och tillverkning. Det löser material- och energibalans ekvationer och kan beräkna investerings- utrustnings- och driftkostnader, samt lönsamhet med mera utifrån processdesign, driftförhållanden och sammansättning av material som ingår.

Vid utvärderingen användes karakteriseringssdata (TS, VS, sammansättning, metanpotential osv) för substratet enligt experimentella resultat. Utifrån dessa beräknades blandningsförhållanden och metanutbyten för olika samrötningsmöjligheter. Priset för utrustningsdelarna beräknades enligt referenser [24]. De fasta investeringskostnader såsom inköp, installationer, rörsystem och andra instrumentkostnader osv, beräknades med hjälp av programmets inbyggda funktioner. En anläggning som behandlar 100 000 ton GROT per år utvärderades som ett basfall och processen visade sig vara ekonomisk lönsam om den behandlade GROT-en blandas med 200 000 ton hushållsavfall för att uppnå en optimal näringssbalans i samrötningsprocessen. Investeringskostnader för bara förbehandlingssteget blir omkring 7 miljoner €. Den största kostnaden för förbehandlingen utgörs av kostnaden för NMNO som svarar för 80 % av de årliga materialkostnaderna (Figur 3 i Bilaga C).

Beräknat utifrån att ca 72 kg matavfall samlas in per person per år, skulle en sådan anläggning behöva tillgång till det insamlade matavfallet från en stad i storleksordning Stockholm eller större. Å andra sidan visade känslighetsanalysen att anläggningar med en kapacitet från 50 000 ton GROT per år kan vara ekonomiskt lönsamma (Figur 6 i Bilaga C). Till en sådan process behövs endast 100 000 ton matavfall tillsättas. BEMAB behandlar 43 000 ton organiskt avfall per år i nuläget och planerar att fördubbla sin kapacitet genom nya investeringar. Det betyder att även en stad som Borås med omgivningar skulle kunna ha möjlighet att samla in den mängd organiskt avfall som behövs för samrötningen.

I framtiden vore det även intressant att experimentellt undersöka hur samrötningsprocessen fungerar. Hur fungerar det behandlade materialet med andra substrat? Hur ser den optimala substratblandningen ut för en stabil och robust rötningsprocess när cellulosa- och lignocellulosarika avfallsfraktioner används inom en samrötningsprocess? Tidigare studier där obehandlat samt ångexplosionsbehandlat papersavfall rötades med en kväverik substratsblandning visade stabiliseringss- och synergieeffekter, när pappersavfallet var med bland de olika substratsströmmar i samrötningsprocessen [2, 26]. En stabil process som genom synergieeffekter kan ge högre metanutbyte än den beräknade utifrån de enskilda substratens metanutbyte, blir ekonomiskt mer lönsamt.

Ett sådant kontinuerligt rötningstests där NMNO behandlade material rötas med andra substrat skulle ge ytterligare möjligheter att undersöka långtidseffekter, samt att kunna säkerställa rötrestkvalitén. Laboratorieresultat av rötrester från satsvisa rötningsserier visade att efter ett välfungerade tvätt- och filtreringssteg kunde dock NMNO-rester inte påvisas i rötresten.

Eftersom rötrestkvalitén inte kunde säkerställas inom det här projektet har vi inte räknat med att rötresten kan återföras till åkermark som biogödsel, utan vid processdesign valdes en annan avsättningmöjlighet för rötresten. Materialet som rötats har ett högt lignininnehåll och därmed ett högt energivärde. Processen designades därför så att rötresten efter avvattnning skulle kunna utnyttjas för el- och värmeproduktion genom förbränning istället.

Vi är medvetna om att återföring av rötrest till åkermark är väldigt viktigt för att säkerställa kvävekretsloppet. Därför blir det viktigt att göra ytterligare undersökningar i framtiden med målet att separera ligninet efter förbehandlingssteget och innan rötningen. På det viset kan sockerdelen av lignocellulosan föras vidare till rötning utan att påverkan av rötrestkvalitén sker. Lignin fraktionen kan då användas för förbränning eller utnyttjas för framställning av värdefulla produkter som exempelvis vanillin.

7 Litteraturreferenser

- [1] Taherzadeh M.J., Karimi K.; "Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review", International Journal of Molecular Sciences, 2008
- [2] Sárvári Horváth I., del Pilar Castillo M., Lorén A., Brive L., Ekendahl S., Nordman R., Kanerot M.; "Förbehandlingsteknikers betydelse för ett ökat biogasutbyte", Rapport WR 12, 2010
- [3] Teghammar A., Yngvesson J., Lundin M., Taherzadeh M. J., Sárvári Horváth I.; "Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production", Bioresource Technology, 2010
- [4] Berlund Odhner P., Sárvári Horváth I., Mohseni Kabir M., Schabbauer A.; "Biogas from lignocellulosic biomass", Rapport SGC 147, 2012
- [5] Jeihanipour, A., Karimi K., Niklasson C., Taherzadeh M. J.; "A novel process for ethanol or biogas production from cellulose in blended-fibers waste textiles", Waste Management, 2010.
- [6] Jeihanipour, A., Karimi K., Taherzadeh M. J.; "Enhancement of Ethanol and Biogas Production From High-Crystalline Cellulose by Different Modes of NMMO Pretreatment", Biotechnology and Bioengineering, 2010
- [7] Shafiei, M., Karimi K., Taherzadeh M. J.; "Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for efficient conversion of their cellulose to Ethanol", Bioresource Technology, 2010
- [8] Adorjan I., Sjöberg J., Rosenau T., Hofinger A., Kosma P.; "Kinetic and chemical studies on the izomerization of monosaccharides in N-methylmorpholine-N-oxid (NMMO) under Lyocell conditions", Carbohydrate research, 2004
- [9] Hall M., Horrocks A.R., Seddon H.; "The flammability of Lyocell", Polymer degradation and Stability, 1999
- [10] Teghammar A., Karimi K., Sárvári Horváth I., Taherzadeh, M.J.; "Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and soft wood spruce by NMMO pretreatment", Biomass and Bioenergy, 2012
- [11] Cuissinat C., Navard P.; "Swelling and dissolution of cellulose Part 1: Free foating cotton and wood fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide-Water mixtures", Macromol. Symp. 2006
- [12] Aslanzadeh S., Taherzadeh M.J., Sárvári Horváth I.; "Pretreatment of straw fraction of manure for improved biogas production", BioResources, 2011

- [13] Purwandari F.A., Sanjaya A.P., Millati R., Cahyanto M.N., Sárvári Horváth I., Niklasson C., Taherzadeh M.J.; “Pretreatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for biogas production: Structural changes and digestion improvement”, Bioresource Technology, 2013
- [14] Davidsson Å., “Increase of biogas production at waste water treatment plants – Addition of urban organic waste and pretreatment of sludge”, PhD thesis at Water and Environmental Engineering, Lund University, Lund, Sweden, 2007
- [15] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D.; “Determination of ash in biomass”, Standard biomass analytical procedures, National Renewable Energy Laboratory, 2005.
- [16] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D. et al.; “Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass”, Standard biomass analytical procedures, National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [17] Chandra R., Ewanick S., Hsieh C., Saddler J.N.; ”The characterization of pretreated lignocellulosic substrates prior to enzymatic hydrolysis, Part 1: A modified Simon’s staining technique”, Biotechnology Progress, 2008
- [18] Teghammar A., Chandra R., Saddler J.N., Taherzadeh M.J., Sárvári Horváth I.; “Substrate characteristic analysis for anaerobic digestion: a study on rice and triticale straw” BioResources, 2012
- [19] Yu X., Atalla R.H.; “A staining technique for evaluating the pore structure variations of microcrystalline cellulose powders”, Powder Technology 1998
- [20] Palmowski L.M., Müller J.A.; “Anaerobic digestion of organic materials - significance of the substrate surface area”, Water Science Technology, 2003
- [21] Angelidaki, I., Alves, M., et al; “Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays”, Water Science and Technology, 2009
- [22] Shafiei M., Karimi K., Taherzadeh M. J.; “Techno-economical study of ethanol and biogas from spruce wood by NMMO-pretreatment and rapid fermentation and digestion” Bioresource Technology, 2011
- [23] Thuresson T., Skogsindustrierna, 2010
- [24] Turton R., Bailie R. C., Whiting W. B., Shaeiwitz J. A.; “Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes”, Pearson Education, Upper Saddle River, New Jersey, 2003
- [25] Dolan T., Cook M. B., Angus, A. J.; “Financial appraisal of wet mesophilic AD technology as a renewable energy and waste management technology” Science of the Total Environment, 2011

- [26] Teghammar A., Del Pilar Castillo M., Ascue J., Niklasson C. and Sárvári Horváth I.;
“Improved anaerobic digestion by the addition of paper tube residuals:
pretreatment, stabilizing and synergetic effects” Energy and Fuels, 2013

A Enhanced biogas production from forest residues by NMMO pretreatment; effect of particle size, NMMO concentration and treatment time

Maryam Mohseni Kabir^{a*}, Maria del Pilar Castillo^b, Mohammad J. Taherzadeh^a, Ilona Sárvári Horváth^a

A.1. Abstract

Pretreatment of forest residues using N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO or NMO) prior to anaerobic digestion was investigated. The pretreatments were carried out at 120 °C for 3, 7, and 15 h in two different modes of NMMO treatment; dissolution by 85% NMMO and swelling without dissolution using 75% NMMO solution. The pretreatment process led to minor changes in composition of forest residues. The best improvement in methane yield was achieved by a dissolution mode pretreatment of forest residues, using conditions of 85% NMMO, 15 h, and 120 °C. It resulted in 0.19 Nm³/kg VS methane yield which corresponds to 95% of the expected theoretical yield on carbohydrates present in the material. Additionally, the accumulated methane yield and the rate of the methane production are highly affected by the amounts of remaining NMMO if it is not well separated during washing and filtration step after the treatment. Presence of as low concentration as 0.008 % NMMO resulted in a decrease in the final methane yield by 45%, while the presence of 1% of this solvent in the digester, completely terminated the anaerobic digestion process.

Keywords: Forest residues; NMMO; anaerobic digestion; inhibition; degradation; biogas

Contact information: ^a School of Engineering, University of Borås, P. O. Box SE 50190, Borås, Sweden
^bSwedish Institute of Agricultural and Environmental Engineering (JTI) *Corresponding author: Maryam.kabir@hb.se

A.2. Introduction

Increased concern for the security of oil supply and the negative impact of fossil fuels on the environment, particularly greenhouse gas emissions, has put pressure on societies to find renewable alternatives (Midilli et al. 2006). Bioenergy from renewable resources is a viable alternative to fossil fuels.

Among renewable energies, biogas has a great potential as an alternative to fossil fuels. It can be utilized in generation of power and heat and it can also be upgraded to gaseous vehicle fuel (Börjesson and Mattiasson 2008; Klass 1998; Louwrier 1998; Saddler 1993). There are several studies have been carried out on the conversion of wastes (animal, industrial, household, municipal etc) to biofuels by anaerobic biodegradation (Brown 2003; Cheng and Hu 2010; Elango et al. 2007; Klass 1998; McKendry 2002; Mussatto and Teixeira 2010). Large scale biogas technologies utilizing a variety of wastes have already been developed in some countries in Europe, especially in Germany and Sweden, however, to meet the increasing need for bioenergy production, new raw materials have to be considered (Petersson et al. 2007). One of the most abundant wastes available for biofuel production is lignocellulosic biomass. Lignocellulosic biomass refers to plant biomass,

which is composed mainly of cellulose, hemicellulose, and lignin (Hendriks and Zeeman 2009; Malherbe and Cloete 2002; Percival Zhang et al. 2009) and represents the major renewable source of potentially fermentable carbohydrates on earth (Nakamura and Mtui 2003).

However, the anaerobic digestion of lignocellulosic materials is limited by the rate of their hydrolysis (Boone 1984; Noike et al. 1985). The main biodegradable polymers in these kinds of biomass, the cellulose and hemicellulose, are protected by lignin, a relatively inert, polyphenylpropane three-dimensional polymer (Grohmann et al. 1986; Sarkany and Ludwig 1971). This complex structure of lignocellulosic materials causes therefore physical and chemical barriers for biofuel production, unless, the structure is subjected a suitable pretreatment prior to anaerobic digestion.

N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) is one of the cellulose solvents which is used industrially for the spinning of cellulosic fibers (Lyocell process) and recently has been shown to improve the biofuel production from lignocellulosic materials when used for the pretreatment. NMMO is known to change the highly crystalline structure of cellulose after it has been dissolved (Cuissinat and Navard 2006). One of the advantages with this treatment is that the dissolution is a physical process without derivatization (Rosenau et al. 2001). Moreover, NMMO is fully biodegradable with moderate working conditions, i.e. atmospheric pressure and 80 – 130 °C.

Several studies have been carried out on optimization of NMMO pretreatment conditions prior to bioethanol or biogas production (Goshadrou et al. 2013; Shafiei et al. 2010; Teghammar et al. 2011). Goshadrou et al. (2013) carried out NMMO pretreatment on conversion of birch into biogas using batch mode. The pretreatment was performed with 85% NMMO at 130°C for 3h. The biodegradability of the birch was improved, resulting 0.23 Nm³ CH₄/kg VS which is almost 1.5-fold increase in the methane production compared to that of the untreated sample, and counts up to 80% of the theoretical biogas yield.

In another study, Teghammar et al. (2012) investigated biogas production from rice straw, triticale straw and spruce by NMMO pretreatment. The results of this study revealed that NMMO pretreatments have improved the methane yields by 400 - 1200%, and the best result achieved was corresponding to 87% of the theoretical yield of 415 Nml CH₄/g carbohydrates.

Pretreatment of OPEFB (oil palm empty fruit bunch) by NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) and its subsequent digestion was investigated by Purwandari et al. (2013). The pretreatments were carried out at 90 and 120 °C for 1, 3, and 5 h in three different NMMO concentration 85%, 79% and 73%. The best improvement in biogas production was achieved, using conditions of 85% NMMO, 3 h, and 120 °C. It resulted in 0.408 Nm³/kg VS methane improving the methane yield by 48% compared to untreated OPEFB.

NMMO pretreatment was also investigated on spruce and oak prior to bioethanol production. The pretreatment of oak and spruce at 130 °C with 85% NMMO, resulted in almost total conversion of cellulose to ethanol and improved ethanol yield up to 85.4% and 89%, respectively (Shafiei et al. 2010).

The present paper is a further development of some ideas presented in previous works (Goshadrou et al. 2013; Purwandari et al. 2013; Teghammar et al. 2011). It deals with the optimization of NMMO treatment on forest residues. In 2008, the tree branches and tops that received from Swedish forests were about 1.6 Mtons Total solids /year, and this amount is expected to increase to 3.5 Mtons total solid /year by 2018 (Thuresson 2010). Forest residues have been selected as substrate due to their abundance in Sweden. However, forest residues consist of branches, tops, bark and needles, are a very inhomogeneous substrate with high lignin content, considered as a very challenging substrate for anaerobic digestion. Two different modes of NMMO treatments; dissolution by 85% NMMO and swelling without dissolution using 75% NMMO solution, were considered. The effects of various treatment times *i.e.*, 3, 7, 15 hours and different particle sizes *i.e.*, 2, 4 and 8 mm of the substrate were investigated. Additionally, this study explores the inhibitory effects of different concentrations of the remaining NMMO after treatment followed by anaerobic digestion process. The purpose of this investigation was to verify that the presence of the solvent after insufficient washing might inhibit the anaerobic digestion process. According to the author's knowledge, no previous work on pretreatment of forest residues prior to methane production has previously been carried out.

A.3. Materials and methods

Materials

Native forest residues were obtained from the forest outside Borås in Sweden. They were dried at room temperature for a couple of days before cut, milled and screened to achieve three different fractions with particle sizes of 2 mm, 4 mm and 8 mm.

Pretreatment

Industrial grade 50% (w/w) NMMO solution (BASF, Ludwigshafen, Germany) was used in all pretreatment experiments. The concentration of NMMO was first increased to 75% and 85% (w/w) using a rotary evaporator (Laborata 20 eco, Heidolph, Germany), operating at a total pressure of 100 mbar and a maximum temperature of 130°C. The NMMO solution was supplemented with 0.625 g/kg propylgallate to prevent oxidation of the NMMO during pretreatment (Bang et al. 1999; Kim et al. 2006).

For the pretreatment 94 g 85% or 75 % NMMO solution was mixed with 6 g dry weight of forest residues with particle size of 2, 4 or 8 mm in 250 mL bluecap bottles. The bottles were then placed in an oil bath at 120°C for 3, 7 and 15 h, respectively. The mixtures were stirred in every 15 min with a glass rod (Shafiei et al. 2010) except for the 15-hour treatment where the mixtures were left overnight without mixing. The pretreatment was stopped and the cellulose was recovered by addition of 150 mL of boiled distilled water, followed by vacuum filtration and washing with hot distilled water until a clear filtrate was achieved (Shafiei et al. 2010). The pretreated samples were stored in 4 degrees until further investigations in anaerobic digestion assays. In addition, a part of the materials was freeze-dried to prepare samples for further analyses.

Batch anaerobic digestion assays

The batch digestion assays were carried out using thermophilic inoculum obtained from a large scale digester treating municipal solid waste at 55°C (Borås Energi

och Miljö AB, Borås, Sweden) and according to the method described by Hansen et al. (2004). The digesters used in the assays were serum glass bottles with 118 ml total volume, closed with butyl rubber seals and aluminum caps. Each flask contained 30 ml inoculum, and 0.25 g VS of substrate to achieve a VS ratio of inoculum: substrate to 2:1. Furthermore, deionized water and inoculum was used as blank to be able to determine the gas production of the inoculum itself. In addition, pure cellulose was also used as a control substrate to check the quality of the inoculum. Moreover, the inhibition effect of NMMO was also investigated by digestion of pure cellulose fibers in the presence of different concentrations (between 6.4×10^{-5} and 1%) of NMMO.

All experimental setups were performed in triplicate. Finally, the headspace of each bottle was flushed with 80% nitrogen and 20% carbon dioxide gas mixture to obtain anaerobic conditions. Gas samples were withdrawn regularly from the headspace of each bottle and analyzed by gas chromatography in order to measure the accumulated methane production during the digestion period of 50 days.

Analytical methods

The percentage value of the Total solids (TS) and Volatile solids (VS) in the different samples were determined by first oven drying them to a constant weight at 105°C and then continue the ignition at 575°C in a furnace, respectively (Sluiter et al. 2008a). Cellulose, hemicellulose and lignin contents of the pretreated or untreated samples were determined according to NREL procedures (Sluiter et al. 2008b). In these methods, a two-step acid hydrolysis with concentrated and diluted sulfuric acid was performed to liberate the sugars from the cellulose and the hemicellulose. The formed sugars were then quantified by HPLC. The acid-soluble and acid-insoluble lignin contents were determined using UV spectroscopy at 205 nm and after drying the samples at 575 °C, respectively. All lignin and carbohydrate analyses were performed in duplicate.

The sugars were analyzed on HPLC (Waters 2695, Millipore, Milford, USA) equipped with a refractive index (RI) detector (Waters 2414, Millipore, Milford, USA) and an ion-exchange column (Aminex HPX-87P, Bio-Rad, USA) at 85 °C using ultra-pure water as eluent with a flow rate of 0.6 ml/min.

The methane produced in anaerobic digestion was measured using a gas chromatograph (Auto System Perkin Elmer, Waltham, MA) equipped with a packed column (Perkin Elmer, 60x1, 800OD, 80/100, Mesh) and a thermal conductivity detector (Perkin Elmer) with injection temperature of 150 °C. The carrier gas used was nitrogen-operated with a flow rate of 23 ml/min at 60 °C. A 250 µl pressure-tight gas syringe (VICI, Precision Sampling Inc., LA) was used for the gas sampling. Excess gas was released through a needle after the time of gas analyses, to avoid overpressure higher than 2 bar in the head space of the flasks. All the results of methane volumes are presented at standard conditions.

Kinetic model

A first order kinetic model described previously by Jiménez et al. (Jiménez et al. 2004) was used to determine the inhibition effects of the presence of different concentrations of NMMO on the anaerobic digestion process:

$$G = G_{\infty} [1 - \exp(-K_0 t)] \quad (1)$$

Where G is the accumulated methane volume (ml) after a time t (days), G_{∞} is the maximum accumulated methane volume (ml) after an infinite digestion time, and K_0 is the observed specific rate constant of the overall process (days^{-1}). To calculate the value of the specific rate constant, Eq. (1) is transformed as follows:

$$\ln [G_{\infty} / (G_{\infty} - G)] = K_0 t \quad (2)$$

indicating that the plot of $\ln [G_{\infty} / (G_{\infty} - G)]$ versus t should give a straight line with a slope equal to K_0 with intercept zero.

A.4. Results and discussion

Pretreatment of forest residues with particle sizes of 2, 4 and 8 mm, respectively, was performed using 75 and 85 % w/w NMNO solution at 120 °C for 3, 7 and 15 h, and the effects of the pretreatment on the composition, crystallinity and methane yield and methane production rate were investigated.

Carbohydrate composition of untreated and NMNO treated forest residues

The results of the compositional analyses regarding to contents of total carbohydrates and total lignin were carried out only on the smallest particle size (2mm) of forest residues (Table1). The other components, such as extractives and acetyl content, were not analyzed. The content of total carbohydrates in untreated forest residues was 41.59%. As shown in Table 1, the content of total carbohydrates slightly increased as results of the NMNO treatment, achieving values between 44.12 – 49.27%. The highest total carbohydrate content was obtained when the longest treatment time (15h) and 85% NMNO was applied.

While the content of total carbohydrates was increasing the total lignin content was decreasing with increased treatment times. The total lignin content (acid soluble lignin and acid insoluble lignin) of untreated forest residues was 43.44% and this value has been reduced after the treatment to between 37.39 – 39.24% (Table 1).

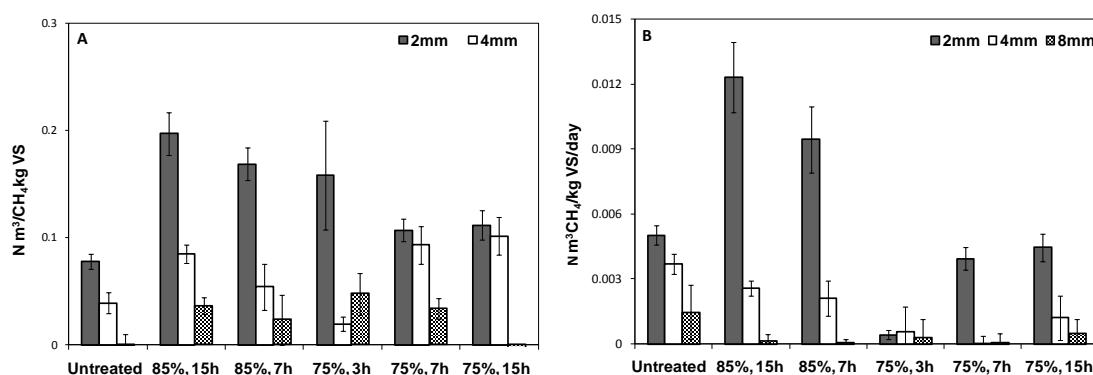
In general, the results of the compositional analyses show that the treatment does not seriously affected the composition of the substrate. These results are in accordance with previous findings after NMNO pretreatment of spruce, birch and rice straw (Goshadrou et al. 2013; Poornejad et al. 2013; Teghammar et al. 2012).

Table 1. Lignin and carbohydrates content, initial methane production rates as well as accumulated methane yields of untreated and treated forest residues

Pretreatment conditions		NMNO Conc. (%)	Particle Size (mm)	Temperature (°C)	Time (h)	Total Carbohydrates (%)	Total Lignin (wt %)	Initial methane production rates (Nm ³ CH ₄ /kg VS/day)	Accumulated methane yield (Nm ³ CH ₄ /kg VS)
Untreated	2	-	-	41.59	43.44	0.005	0.07 ± 0.007		
85%	2	120	15	49.27	38.11	0.012	0.19 ± 0.020		
85%	2	120	7	45.31	39.56	0.009	0.17 ± 0.018		
75%	2	120	15	46.17	37.39	0.004	0.11 ± 0.014		
75%	2	120	7	46.00	38.45	0.003	0.11 ± 0.012		
75%	2	120	3	44.12	39.24	0.000	0.16 ± 0.051		

Effects of NMNO pretreatment on the performance of anaerobic digestion

The results of accumulated methane yields obtained after 50 days of digestion period are shown on Figure 1. The methane potential of untreated assays with particle sizes of 2 mm, 4 mm and 8 mm of forest residues were 0.07, 0.03 and 0 Nm³CH₄/kg VS, respectively. However, after the treatment methane yields increased up to 10, 15 and 50 times for 2, 4 and 8 mm particle sizes, respectively. The best result of anaerobic digestion was obtained, when forest residues with 2 mm particle size was treated with 85% NMNO for 15 h resulting in a methane yield of 0.19 ± 0.020 Nm³CH₄/kg VS. This is an improvement by 152% compared to the yield of 0.07 ± 0.007 Nm³CH₄/kg VS measured from untreated forest residues (Figure 1A). The decrease in NMNO concentration to 75% contributed to lower methane yield of 0.16 ± 0.051 Nm³CH₄/kg VS after 3 h treatment. In contrast, as it is shown on Figure 1A, longer pretreatment time did not necessarily lead to higher biogas yield. Treatment of forest residues with larger particle sizes of 4 mm and 8 mm resulted in methane yields up to 0.10 and up to 0.05 Nm³CH₄/kg VS, respectively. This was to be expected since decreasing particle size will increase the surface area which will in turn lead to better performance of enzymatic degradation (Taherzadeh and Karimi 2008; Teghammar et al. 2012).

**Fig.1A.** Accumulated methane yield during 50 days of anaerobic digestion of untreated and NMNO-pretreated forest residues expressed as Nm³ CH₄/kg VS**Fig. 1B.** Initial digestion rate determined as the mean of the methane production per day during the first 12 days of the digestion period expressed as Nm³ CH₄/kg VS/day.

Generally, the highest methane yields were obtained when forest residues with 2mm particle size were treated with 85% NMNO in dissolution modes of action (0.19 ± 0.020 and 0.17 ± 0.018). However, pretreatment in swelling without dissolution mode using 75% NMNO solution w/w NMNO, considerable improved the methane production after all duration times (Figure 1A).

The initial reaction rates were determined as the mean of the methane production per day during the first twelve days of the incubation period, and are presented in Figure 1B. Again, the highest digestion rate of $0.012 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kgVS/day}$ was achieved, when forest residue with 2 mm particle size was treated with higher concentration of NMNO (85% w/w) for 15 h.

For larger particle sizes (*i.e.* 4 and 8mm) nevertheless a long lag phase was observed (data not shown). This might be due to the low efficiency of the NMNO pretreatment on larger particle size to reduce the highly crystalline cellulose. Weimer et al. (1990) reported that the presence of high crystalline cellulose in digestion may lead to much longer lag time comparing to the amorphous cellulose. Their explanation for this phenomenon was that the cellulolytic microorganism may more rapidly attach and/or recognize the amorphous cellulose than the crystalline cellulose (Weimer et al. 1991; Weimer et al. 1990).

Additionally, comparison between the initial reaction rates of the pretreated assays with particle size of 4 and 8mm and untreated assays with similar particle size showed noticeable slower reaction rates (Figure 1B). This might be due to the inhibitory effect of the remaining NMNO on the anaerobic digestion process. This finding is in accordance to previous work on oil palm empty fruit bunch (OPEFB), reporting that the presence of commercial NMNO can significantly inhibit the digestion process (Purwandari et al. 2013). In another study, the inhibitory effect of NMNO on *Zygomycetes* fungi was also observed during bioethanol production (Lennartsson et al. 2011). However, as it is shown in Figure 1A the accumulated methane production of the pretreated samples with larger particle size was higher compared with that of the untreated samples which shows that the methanogens bacteria may be adapted to the presence of small amounts of NMNO eventually presented in the broth during the longer period of the digestion tests.

In general, pretreatment with NMNO is a beneficial method comparing to many other pretreatments since the composition of the treated wood remains unchanged including the hemicelluloses (Purwandari et al. 2013; Shafiei et al. 2010) and it provides high flexibility in the choice of lignocellulosic feedstocks (Rosenau et al. 2001). However, the main drawbacks of NMNO pretreatment are probably longer pretreatment times, which are measured in hours, and the need of a very efficient recovery and recycling of the treatment chemical after the treatment (Hall et al. 1999).

NMNO as an organic solvent possesses a highly polar nature which provides an excellent solvent for disruption of the extensive hydrogen-bonded network formed by carbohydrate polymers (Kuo and Lee 2009; Rosenau et al. 2001). The water added in the end of the treatment to stop the reaction acts as anti-solvent agent leading to regeneration of cellulose. During this dissolution regeneration process the crystalline structure of cellulose will change to amorphous cellulose, making it more accessible to the degrading cellulolytic enzymes during the anaerobic digestion. Jeihanipour et al (Jeihanipour et al. 2010) reported an efficient conversion of cellulose I to cellulose II by treating cellulose fibers in 85%

NMMO, which resulted in an increase of biodegradability by both the bacterial cellulosome and cellulase enzymes.

The interaction between the solvent and the treated material is shown to be more effective when decreasing the particle size, increasing the NMMO concentration and the treatment time (Figure 1).

Inhibition effects of NMMO on the following anaerobic digestion process

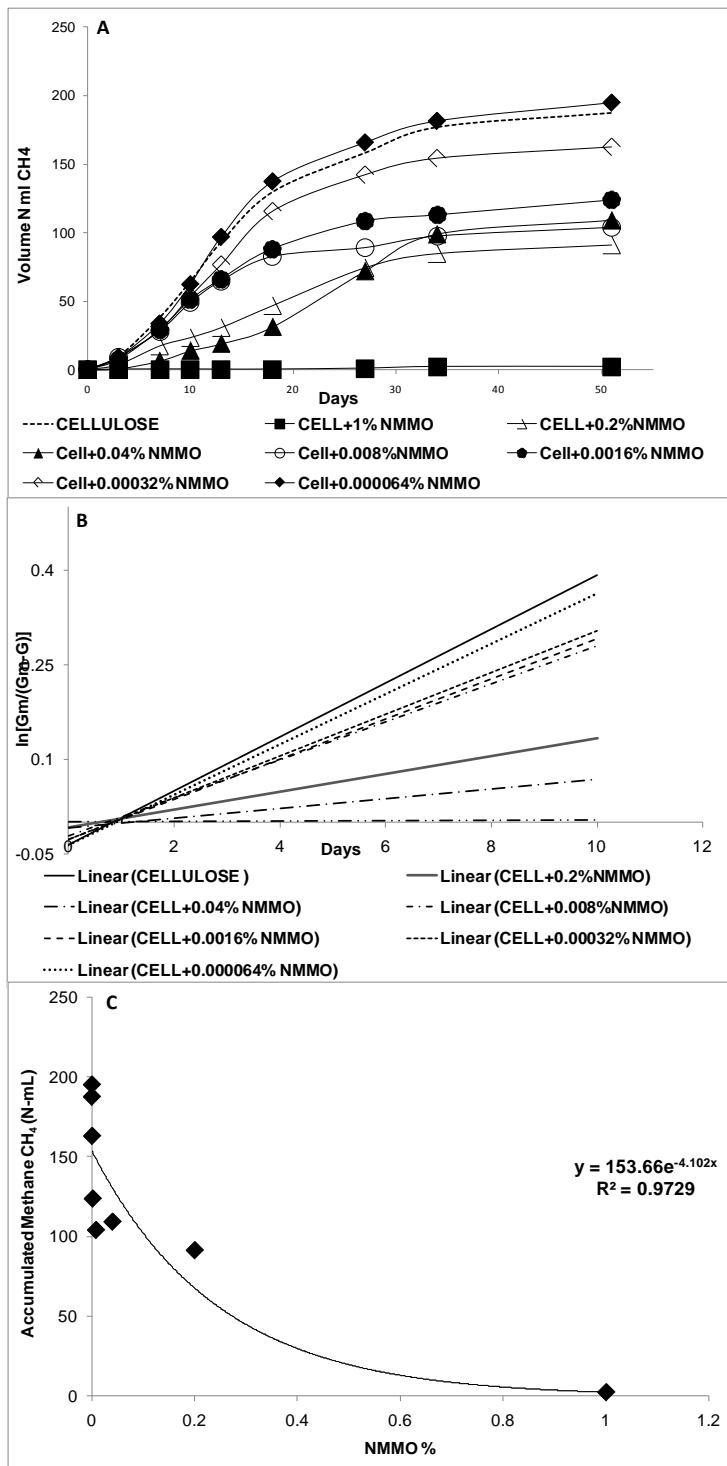
Despite of the positive effects of NMMO treatment one of the drawbacks might be the presence of the solvent after insufficient washing which might inhibit the following anaerobic digestion process. Purwandari et al, (2013) examined the inhibitory effect of the NMMO in batch mode of anaerobic digestion. For this purpose 2.5 g/l commercial NMMO solution was added to the inoculum and digested at 55 °C. The result of their study showed that only 15% of the expected gas production from inoculum was achieved in the presence of the NMMO at this concentration.

For that reason, in this work, a more detailed analysis on the inhibitory effects has been carried out. Anaerobic digestion assays on pure cellulose with NMMO added at different concentrations (between 0 - 1%) were performed. All the reactors contained 8 g VS /L cellulose and the results on accumulated methane production during the 50 day long incubation period are shown in Figure 2 A. It has been found that NMMO even at as low concentration as 0.0016% can reduce the accumulated methane yield by 34 % (Figure 2A and Table 2). No inhibition has been observed at concentrations below 0.000064%, however, the methane yield has been decreased by almost 50% in reactors containing NMMO at concentration of between 0.0016- 0.02%. Moreover, the highest concentration of NMMO, *i.e.* 1%, resulted in negligible methane yield indicating that the microorganisms involved in digestion process were completely inhibited.

Degradation pathway of NMMO revealed that the degradation begins with the reduction of NMMO to N-methylmorpholine (NMM) which is subsequently demethylated and transformed into morpholine and formaldehyde (Rosenau et al. 2001).

NMMO was considered to be persistent until Meister and Wechsler (1998) showed that it could be metabolize by certain microbial species/environments as activated sludge, anaerobic degradation processes and two yeast cultures.

Conventional aerated sludge plants showed to be able to completely degrade NMMO and its metabolites NMM and formaldehyde after previous adaptation of the sludge to these chemicals (Meister and Wechsler 1998). The results showed that the most critical step was the demethylation of NMM and that the sludge age had to be high enough to enable the activity of microorganisms with the right catabolic abilities. Co-metabolic degradation of NMMO was also observed in the presence of glucose and in such cases the NMMO may be used as nitrogen source instead of carbon source (Knapp et al. 1996; Meister and Wechsler 1998).



The adaptation of the microorganisms to NMNO and its metabolites is a sequential process. First the microorganisms must be adapted to NMNO to form NMM. The adaptation to NMM can take certain days until a certain threshold concentration is obtained. Therefore the NMM degradation could not start until NMNO had been reduced to NMM. In the same way, morpholine degradation was only possible until the sludge was adapted to NMM. Morpholine then is known as much better biodegradable than NMNO or NMM (Schräder et al. 2000).

The reduction of NMNO to NMM was also observed at anaerobic conditions, but the reaction stopped at NMM and no further biodegradation was obtained even though in the presence of a co-substrate as glucose at the conditions tested (Knapp et al. 1996).

In order to characterize the inhibition effects further a first-order kinetic model was used (Jiménez et al. 2004). Figure 2B provides information about the kinetics of the degradation within the first 10 days of digestion. The results show that not only accumulated methane production (Figure 2A), but also the degradation rate was declined with the presence of increasing NMNO concentrations in the reactors (Figure 2B and Table 2).

Table 2. Accumulated methane production, specific rate constant K_0 obtained during 50 days of incubation, of cellulose with different concentrations of NMNO. The inhibition effects are expressed as percentage of methane yield of that obtained for the control, i.e. pure cellulose fibers.

Sample sets	Specific rate	Accumulated	Final methane yield
	constant K_0	methane	comparing to that of
	(day ⁻¹)	production(Nml)	pure cellulose (%)
Cellulose +1% NMNO	0.0003	2.42	1.30
Cellulose +0.2%NMNO	0.0142	91.30	48.71
Cellulose +0.04% NMNO	0.0077	109.15	58.23
Cellulose +0.008%NMNO	0.03	103.95	55.46
Cellulose +0.0016% NMNO	0.0319	123.63	66.00
Cellulose +0.00032% NMNO	0.0331	162.85	86.88
Cellulose +0.000064% NMNO	0.0399	194.99	104.05
Cellulose	0.0428	187.43	-

Methane production rate and NMNO concentration in the digester are correlated ($R^2=0.973$ in Fig 2C). Besides, results presented in Table 2 show a direct correspondence between the NMNO concentrations and final methane yield in the systems.

The K_0 obtained for cellulose with no addition of NMNO and in the presence of very low concentrations of NMNO (0.000064% and 0.00032%) was 0.04, 0.04 and 0.03 d⁻¹, respectively, which was considerably decreased in the presence of higher concentrations of NMNO (Table 2).

Finally, the results of this study showed that NMNO can have significant effect on anaerobic digestion, however, because no NMNO levels were measured throughout the digestion process, it is not possible to establish if NMNO was reduced to NMM and whether it was the NMM accumulation or NMNO itself the factor resulting in the inhibition of the process. Further investigations are therefore recommended to study the degradability of NMNO and its metabolites in anaerobic systems.

CONCLUSIONS

1. The digestibility of the forest residues enhanced significantly, using an industrial solvent for cellulosic fibers, NMNO, for the pretreatments. The dissolution mode of NMNO treatment using 85% NMNO resulted in 95% of the theoretical yield which was almost three-fold higher methane production compared to that observed from untreated forest residues.
2. The advantage of NMNO treatment is that it does not cause destruction of cellulose and hemicellulose, while the lignin content could be decreased by approximately 7% when the longest pretreatment time (15h) has been applied.
3. The washing and filtering step seems to be critical for the performance of the following anaerobic digestion process, since NMNO remaining in concentrations higher than 0.002% can considerably decrease the methane yield.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Swedish Excellence Centre, Waste Refinery.

REFERENCES CITED

- Bang, Y. H., Lee, S., Park, J. B., and Cho, H. H. (1999). "Effect of coagulation conditions on fine structure of regenerated cellulosic films made from cellulose/N-methylmorpholine N-oxide/H₂O systems." *Journal of Applied Polymer Science*, 73(13), 2681-2690.
- Boone, D. R. (1984). "Propionate Exchange Reactions in Methanogenic Ecosystems." *Applied and Environmental Microbiology*, 48(4), 863-864.
- Brown, R. (2003). "Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture." Wiley, ed., New York.
- Börjesson, P., and Mattiasson, B. (2008). "Biogas as a resource-efficient vehicle fuel." *Trends in Biotechnology*, 26(1), 7-13.
- Cheng, H., and Hu, Y. (2010). "Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China." *Bioresource Technology*, 101(11), 3816-3824.
- Cuissinat, C., and Navard, P. "Swelling and Dissolution of Cellulose Part 1: Free Floating Cotton and Wood Fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide-Water Mixtures." *Macromolecular Symposia*, 1-18.
- Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., and Sivanesan, S. (2007). "Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage." *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 301-304.
- Goshadrou, A., Karimi, K., and Taherzadeh, M. J. (2013). "Ethanol and biogas production from birch by NMNO pretreatment."
- Grohmann, K., Torget, R., and Himmel, M. E. (1986). "Optimization of dilute acid pretreatment of biomass." Biotechnology and Bioengineering Symposium 15, 59-80.
- Hall, M. E., Horrocks, A. R., and Seddon, H. (1999). "The flammability of Lyocell." *Polymer Degradation and Stability*, 64(3), 505-510.
- Hansen, T., Schmidt, J., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J., Mosbæk, H., and Christensen, T. (2004). "Method for determination of methane potentials of solid organic waste." *Waste Management*, 24(4), 393-400.
- Hendriks, A. T. W. M., and Zeeman, G. (2009). "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass." *Bioresource Technology*, 100(1), 10-18.
- Jeihanipour, A., Karimi, K., and Taherzadeh, M. J. (2010). "Enhancement of ethanol and biogas production from high-crystalline cellulose by different modes of NMNO pretreatment." *Biotechnology and Bioengineering*, 105(3), 469-476.
- Jiménez, A. M., Borja, R., and Martín, A. (2004). "A comparative kinetic evaluation of the anaerobic digestion of untreated molasses and molasses previously fermented with *Penicillium decumbens* in batch reactors." *Biochemical Engineering Journal*, 18(2), 121-132.
- Kim, C.-W., Kim, D.-S., Kang, S.-Y., Marquez, M., and Joo, Y. L. (2006). "Structural studies of electrospun cellulose nanofibers." *Polymer*, 47(14), 5097-5107.
- Klass, D. L. (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press.
- Knapp, J. S., Emtiazl, G., Yusoff, S., and Heron, S. T. (1996). "The utilization of morpholine as a sole nitrogen source by Gram-negative bacteria." *Letters in Applied Microbiology*, 23(5), 334-338.

- Kuo, C.-H., and Lee, C.-K. (2009). "Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by N-methylmorpholine N-oxide pretreatment." *Bioresource Technology*, 100(2), 866-871.
- Lennartsson, P. R., Niklasson, C., and Taherzadeh, M. J. (2011). "A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor." *Bioresource Technology*, 102(6), 4425-4432.
- Louwrier, A. (1998). "Industrial Products - the Return to Carbohydrate-Based Industries." *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 27(1), 1-8.
- Malherbe, S., and Cloete, T. E. (2002). "Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(2), 105-114.
- McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass." *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- Meister, G., and Wechsler, M. (1998). "Biodegradation of N-methylmorpholine-N-oxide." *Biodegradation*, 9(2), 91-102.
- Midilli, A., Dincer, I., and Ay, M. (2006). "Green energy strategies for sustainable development." *Energy Policy*, 34(18), 3623-3633.
- Mussatto, S. I., and Teixeira, J. A. (2010). "Lignocellulose as raw material in fermentation processes." *IBB – Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, University of Minho*.
- Nakamura, Y., and Mtui, G. (2003). "Anaerobic fermentation of woody biomass treated by various methods." *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 8(3), 179-182.
- Noike, T., Endo, G., Chang, J.-E., Yaguchi, J.-I., and Matsumoto, J.-I. (1985). "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion." *Biotechnology and Bioengineering*, 27(10), 1482-1489.
- Percival Zhang, Y. H., Berson, E., Sarkanyen, S., and Dale, B. (2009). "Sessions 3 and 8: Pretreatment and Biomass Recalcitrance: Fundamentals and Progress." *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 153(1-3), 80-83.
- Petersson, A., Thomsen, M. H., Hauggaard-Nielsen, H., and Thomsen, A. B. (2007). "Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean." *Biomass and Bioenergy*, 31(11), 812-819.
- Poornejad, N., Karimi, K., and Behzad, T. (2013). "Improvement of saccharification and ethanol production from rice straw by NMMO and [BMIM][OAc] pretreatments." *Industrial Crops and Products*, 41, 408-413.
- Purwandari, F. A., Sanjaya, A. P., Millati, R., Cahyanto, M. N., Horváth, I. S., Niklasson, C., and Taherzadeh, M. J. (2013). "Pretreatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for biogas production: Structural changes and digestion improvement." *Bioresource Technology*, 128(0), 461-466.
- Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., and Kosma, P. (2001). "The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process)." *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1763-1837.
- Saddler, J. N. (1993). "Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues: Biotechnology in Agriculture." CAB International, Wallingford, UK.
- Sarkanen, K. V., and Ludwig, C. H. (1971). *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, Wiley-Interscience, New York

- Schräder, T., Schuffenhauer, G., Sielaff, B., and Andreesen, J. R. (2000). "High morpholine degradation rates and formation of cytochrome P450 during growth on different cyclic amines by newly isolated *Mycobacterium* sp. strain HE5." *Microbiology*, 146(5), 1091-1098.
- Shafiei, M., Karimi, K., and Taherzadeh, M. J. (2010). "Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for efficient conversion of their cellulose to ethanol." *Bioresource Technology*, 101(13), 4914-4918.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., and Templeton, D. (2008a). "Determination of ash in biomass." *National Renewable Energy Laboratory*.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., and Crocker, D. (2008b). "Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass." *Laboratory Analytical Procedure*.
- Taherzadeh, M., and Karimi, K. (2008). "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review." *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9), 1621-1651.
- Teghammar, A., Karimi, K., Sárvári Horváth, I., and Taherzadeh, M. J. (2012). "Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment." *Biomass and Bioenergy*, 36, 116-120.
- Thuresson, T. (2010). "Bioenergi från skog- uppdaterad bedömning av potentialer och förutssättningar för svenska skogsbruk att producera främst primära skogsbränslen".
- Weimer, P. J., French, A. D., and Calamari, T. A. (1991). "Differential fermentation of cellulose allomorphs by ruminal cellulolytic bacteria." *Applied and environmental microbiology*, 57(11), 3101-3106.
- Weimer, P. J., Lopez-Guisa, J. M., and French, A. D. (1990). "Effect of cellulose fine structure on kinetics of its digestion by mixed ruminal microorganisms in vitro." *Applied and environmental microbiology*, 56(8), 2421-2429.

B. Biogas production from lignocelluloses using NMMO pretreatment; effect of recycling and reuse of NMMO

Maryam Mohseni Kabir, Md. Moniruzzaman Akhand, Abraham Méndez Blancas, Mohammad J. Taherzadeh, Ilona Sárvári Horváth

School of Engineering at University of Borås

(Manuscript in Preparation)

B.1 Abstract

Forest residues and barley straw were pretreated with N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) prior to anaerobic digestion to produce biogas. The pretreatments were performed with 85 % NMMO at 90 °C for 3-30 h on particles (approximately 2 mm diameter) and the following batch digestion assays were carried out at thermophilic conditions for 50 days. The digestions of untreated milled (2 mm) barley straw and forest residues resulted in 0.32 and 0.07 Nm³CH₄/kg VS, respectively. However, the pretreatments improved these methane yields by 14 – 114 %. The best digestion results of the pretreated (90 °C and 30h) barely straw and forest residues were 0.47 and 0.15 Nm³CH₄/kg VS, correspondingly.

Simon's stain analysis to measure the pore size of the substrate showed considerable increase in accessible surface area of both straw and forest residues which can be correlated to improvements in methane production.

B.2. Introduction

Biogas is one of the most important renewable biofuels, which can be produced by anaerobic digestion from various types of organic waste materials, including lignocellulosic resources.

Straw and forest residues are among the most abundant lignocellulosic waste materials in Sweden, and their potential for energy production is estimated to 60 TWh/year [1]. Therefore, biogas production from these lignocellulosic substrates can be more advantageous compared to other alternatives, such as landfilling or living them on farmland. However, the compact recalcitrant structure of lignocelluloses makes them difficult to degrade biologically. Therefore a key step in producing biogas from lignocelluloses is to introduce a suitable pretreatment prior to anaerobic digestion. The highly crystalline cellulose is well protected by a matrix of lignin and hemicellulose in macrofibrils that slow down the conversion of native cellulose. Moreover, the pretreatment should also modify the structure of cellulose to enhance its enzymatic conversion [2, 3].

There are several pretreatment methods, which have been investigated on lignocellulosic biomass prior to anaerobic digestions. Pretreatments based on cellulose dissolution have several advantages. These can be applied using milder conditions than for instance thermal pretreatments, and these are also among the most effective methods for the reduction of cellulose crystallinity [4-6]. N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) is an effective “green” solvent which is already in use today on industrial scale for the dissolution and regeneration of cellulose fibers. It can be used to efficiently decrease the cellulose crystallinity due to the high polarity of its N-O bonds, which break the hydrogen bonds and van der Waals forces stabilizing the cellulose structure leading to formation of new bonds with the solute. An additional advantage of NMMO is that it can be recovered to more than 98%, with no chemical derivatization, and no production of toxic waste pollutants [7, 8].

Depending on the water content in NMMO during the pretreatment, three different modes of acting on cellulose fibers, i.e. dissolution, ballooning, and swelling can appear [9]. Previous

investigations have shown the dissolution mode, when using an NMMO concentration of 85%, to be the best one for treatment of high crystalline cellulose [10].

In many of the previous studies, NMMO was used for pretreatment of lignocelluloses at moderate conditions, e.g. atmospheric pressure and a temperature between 90 °C and 130 °C. The pretreatment of oak, spruce and birch with 85% NMMO in 120 – 130 °C seemed to be successful in order to enhance the enzymatic hydrolysis and the yield of ethanol or biogas [7, 10, 11].

The aim of the current study is to optimize the pretreatment of the barely straw and forest residues at 90 °C. Using this relatively low temperature would be beneficial, since the excess heat produced today in a combined heat and power plant and utilized for district heating in many places in Sweden, could also be used for the pretreatment. Moreover, because of the low severity of the pretreatment conditions, longer duration times were also investigated (3, 7, 15, and 30 h). The effects of the treatment conditions were evaluated by composition and structural analyses and by running anaerobic batch digestion assays.

B.3. Material and methods

Materials

The lignocellulosic materials of interest were forest residues and barley straw obtained from forest areas around Borås, Sweden, and from a farmland outside Uppsala, Sweden (2010), respectively. Prior to the treatment, both raw materials were milled to approximately 2 mm particle size using a sieve shaker (Octagon 200, UK).

Pretreatment

An industrial grade 50% (w/w) NMMO solution (BASF, Ludwigshafen, Germany) was used in all experiments. The concentration of NMMO was increased to 85% (w/w) using a rotary evaporator (Laborata 20 eco, Heidolph, Germany), operating at a total pressure of 100 mbar and a maximum temperature of 130 °C. The NMMO solution was supplemented with 0.625 g/kg propylgallate to prevent oxidation of the solvent during the pretreatment [12, 13].

The pretreatment was carried out by mixing 94 g 85% NMMO solution with 6 g dry weight of substrates (forest residues and straw) in 500 ml bottles. These bottles were then placed in an oil bath at 90 °C for 7 and 15 and 30h, respectively.

Another series of pretreatments was carried out for 3 hours, 7 hours and 15 hours, with samples which were previously soaked in water for 72 hours. This was done in order to find out if soaking would improve the effect of the treatment by increasing the diffusion of the solvent into the particles.

In order to avoid the formation of clusters and to enhance proper mixing, the samples were stirred every 15 min during the first 7 hours, then every 2 hours during the following 15 hours. In the case of 30-hour treatment the samples were left overnight without stirring.

The pretreatment was stopped and the cellulose was recovered by the addition of boiled distilled water, followed by vacuum filtration and washing with hot distilled water until a clear filtrate was achieved [10]. This washing/filtration step was repeated at least 3 times to ensure that all NMMO was separated. The pretreated substrates were stored at 4 °C until the anaerobic digestion experiments. In addition, some of the materials were freeze-dried to prepare samples for further structural and compositional analyses.

Anaerobic batch digestion assays

The anaerobic batch digestion assays were performed for triplicate samples at 55°C using thermophilic bacteria. The digesters were serum glass bottles with 118 ml total volume, closed with butyl rubber seals and aluminum caps [14]. The inoculum was obtained from a 3000-m³ large municipal solid waste digester operating at thermophilic (55°C) conditions (Borås Energi och Miljö AB, Borås, Sweden).

Each flask contained 26 ml inoculum and 0.25 g VS (Volatile Solids) of untreated or treated substrate, and the final working volume was adjusted to 30 ml by the addition of deionized water. Furthermore, a mixture of deionized water and inoculum was used as a reference in order to determine the gas production of the inoculum. In addition, cellulose was used as control substrate to determine the quality of the inoculum.

Finally, the headspace of each bottle was flushed with a mixture of 80% nitrogen and 20% carbon dioxide to obtain anaerobic conditions. Gas samples were withdrawn regularly from the headspace of each bottle and the accumulated methane production was determined using gas chromatography.

Analytical methods

Total solids (TS) and Volatile solids (VS) were determined first by oven drying the samples at 105°C until the weight was constant and then by ignition at 575°C in a furnace [15]. The compositional analyses to determine the cellulose, hemicellulose and lignin contents of the untreated and pretreated materials were performed according to NREL procedures [16]. In these methods, a two-step acid hydrolysis with concentrated and dilute sulfuric acid is used to liberate the sugars and the formed sugars are then quantified by HPLC. The acid-soluble and acid-insoluble lignin contents were determined using UV spectroscopy at 205 nm and after drying the samples at 575 °C, respectively. All lignin and carbohydrate analyses were performed in duplicate.

The sugars were analyzed on HPLC (Waters 2695, Millipore, Milford, USA) equipped with a refractive index (RI) detector (Waters 2414) and an ion-exchange column (Aminex HPX-87P, Bio-Rad, USA) at 85 °C using ultra-pure water as eluent with a flow rate of 0.6 ml/min.

The methane produced in anaerobic digestion was measured using a gas chromatograph (Auto System Perkin Elmer, Waltham, MA) equipped with a packed column (Perkin Elmer, 60x1, 800OD, 80/100, Mesh) and a thermal conductivity detector (Perkin Elmer) with an injection temperature of 150 °C. The carrier gas used was nitrogen, operated with a flow rate of 23 ml/min at 60 °C. A 250 µl pressure-tight gas syringe (VICI, Precision Sampling Inc., LA) was used for the gas sampling. Excess gas was released through a needle after the time of gas analyses to avoid overpressure higher than 2 bar in the head space of the flasks. Then a new sample was taken from the headspace and analyzed by GC [17]. All the results of methane volumes are presented at standard conditions.

In order to determine structural changes caused by the treatment, a method called Simons' Stain (SS) was used. SS measures the pore size of the substrate by applying two different dyes; direct orange and direct blue. The two different dyes have different particle sizes. The blue dye has a well-defined chemical formula and a diameter of 1 nm, while the orange dye is filtered to obtain a high molecular weight fraction with molecules with diameters of 5 to 36 nm [18]. Moreover, the orange dye has a higher affinity for the cellulosic hydroxyl groups than the blue dye [19]. Depending on the pore sizes, different amounts of the two dyes can be adsorbed onto the substrate, so an indication of the increased surface area can hereby be measured [18].

In this study a modified version of the Simons' staining (SS) procedure, developed previously by Chandra et al. (2008) [19], was used and the two dyes, Direct Blue (DB) (Pontamine Fast Sky Blue 6BX) and Direct Orange (DO) (Pontamine Fast Orange 6RN) were obtained from Pylam Products Co., (Garden City, NY, USA). The measurements were performed as described in detail by Teghammar et al. (2012) [20].

B.4. Results and discussion

Barley straw and forest residues were subjected to NMMO pretreatment at 90 °C prior to anaerobic digestion. A schematic description of the different process steps is shown on Figure 1. Furthermore, compositional and structural analyses on the untreated *vs* pretreated substrates were also performed to investigate the effects of the different pretreatment conditions.

Compositional and structural analysis before and after NMMO pretreatment

The results of the compositional analyses regarding to contents of total carbohydrates and total lignin are presented in Table 1. The other components, such as extractives and acetyl content, were not analyzed. The content of total carbohydrates in untreated barley straw and forest residues were 47.7 % and 41.6 %, respectively. The content of total carbohydrates slightly increased as results of the treatment for both treated materials, obtaining values from 48.5 to 51.1 % and from 41.8 to 45.6 % for barley straw and for forest residues, respectively. A higher amount of carbohydrates was obtained with increasing treatment times in both cases (Table 1). The highest total carbohydrate content for both substrates was obtained when the longest treatment time (30h) was applied.

The total lignin content (acid soluble lignin and acid insoluble lignin) of untreated straw was 27.0 % and this value changed after the treatment to between 23.3 and 28.6 %. In the case of forest residues, the total lignin content for the untreated sample was 43.4% which was reduced to between 39.4 and 42.7 % after NMMO treatment (Table 1). While the content of total carbohydrates was increasing the total lignin content was decreasing with increased treatment times. However, increasing the treatment time from 15 to 30h did not result in additional removal of lignin (Table 1).

In general, the results of the compositional analyses show that the treatment does not seriously affect the composition of these materials. These results are in accordance with previous findings after NMMO pretreatment of spruce, birch and rice straw [7, 11, 19].

Furthermore, this composition analysis gives a comprehensive overview of comparing these two lignocellulosic substrates. The lignin content of the forest residues is almost twice high as it is in the barley straw; on the other hand the total carbohydrate content of the straw is higher. Since the lignin is particularly difficult to degrade biologically, and reduces the bioavailability of the other cell wall constituents, it is expected that the subsequent anaerobic digestion of the straw would result in relatively high biogas yield and production rate.

The structural changes by the mean of determining the inner and outer surface area of the untreated *vs* treated substrates were investigated by using Simons Staining (SS) technique and the results are summarized in Figure 2 and Table 2. By studying the porosity it is possible to determine if the surface area of the lignocellulosic material has increased as a result of the NMMO pretreatment, allowing enzymes to have an improved access to the fibers.

It has previously been suggested that enzyme accessibility is a major limiting factor affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials [22]. Therefore, determining the porosity of the sample after the pretreatment can provide very valuable information on the effectiveness of the

pretreatment. Since the orange dye (OD) has a bigger molecular size of 5 to 36 nm [18], this compared to the size of a typical bacterial cellulosome of approximately 4 to 16 nm [23] the enzyme can penetrate into a pore at all the places where the orange dye can. Accordingly, the orange dye adsorption gives an indication of how accessible the substrate is for the degrading enzyme.

The total adsorbed dye (mg/g), representing the number of overall pores, increases with increasing pretreatment times (Figure 2). The overall dye adsorbed by native barley straw and forest residues was 86.7 and 40.6 mg/g, respectively, which was increased as highest to 133.0 mg/g for the treated straw and to 89.7 for the treated forest residues (Figure 2 and Table 2). Furthermore, the increase in the amount of adsorbed orange dye after the pretreatment indicates an increase in biodegradability, which in turn is expected to result in increased biogas production (Figure 2 and Table 2).

Biogas production

The anaerobic batch digestion assays on untreated and pretreated materials were performed during 45 days. Additionally, another series of batch assays containing barley straw and forest residues previously soaked in water and then treated with NMMO was also run to study the effect of soaking on the diffusion of the solvent into the material during the treatment. The results of accumulated methane production during the incubation period of 45 days are presented in Figures 3 and 4. Batch assays are suitable to detect the biomethane potential of the substrate and additionally they can provide information about the kinetics of the degradation process. The results show that the NMMO pretreatment could significantly increase the produced methane yield for both substrates (Figure 3 and 4). Furthermore, in the case of straw, the degradation rate was also increased (Figure 3).

The highest methane production obtained was 0.47 and 0.15 Nm³ CH₄/kgVS for the unsoaked sample of straw pretreated for 7 hours and unsoaked sample of forest residues pretreated for 30h, respectively. This corresponds to about 50 % and 100 % increase in methane yield, respectively, since the methane yield of native barely straw and forest residues was 0.32 and 0.07 Nm³CH₄/kg VS. Additionally, the results also show that the 3h-long pretreatment at 90 °C is not long enough to enhance the methane production, neither from straw nor from forest residues (Figure 3A and 4A, Table 1).

Interestingly, the presoaking did not improve the effects of NMMO pretreatment, resulting in lower production of methane (Figure 3B and 4B). The accumulated methane production for presoaked and treated barely straw ranged between 0.38 and 0.42 Nm³ CH₄/kgVS and the results for the presoaked and treated forest residues were between 0.07 and 0.12 Nm³ CH₄/kgVS. The best methane production for both presoaked substrates could be achieved after a 15h-long NMMO treatment. Moreover, especially the presoaked forest residue samples showed a longer lag phase during the digestion assays (Figure 4B). The lower methane yield obtained for the presoaked samples can be explained by the fact that the higher water content present in the presoaked samples caused dilution of the solvent during the treatment. Treatment with lower concentrations of NMMO than 85% (w/w) has previously shown to be less effective, since the degree of solubilization of cellulose in NMMO-water mixture depends on the NMMO concentration [24, 25].

The theoretical methane production from cellulose would be 0.415 Nm³ CH₄/kgVS [26]. However, the biodegradability of the substrate is the key factor when determining how much of this theoretical yield can be achieved. Lignocellulosic materials are known to be very resistant to anaerobic digestion [27-29]. The lignin present in these materials cannot be degraded and utilized

by anaerobic bacteria and since the lignin physically shields the cellulose and hemicellulose parts, most of these fractions of the material would probably be left unutilized after a 1 to 2 months long digestion process [29].

Calculating the methane yield on the basis of total carbohydrate content it can be concluded that 87 % of the theoretical yield was achieved after an NMMO treatment of 30 h for forest residues. This is a very promising result, taking into consideration the high lignin content of this kind of materials.

B.5. Conclusions

Pretreatment with the organic solvent NMMO resulted in an enhanced methane production from both investigated substrates - barley straw and forest residues. Depending on the applied pretreatment time the methane yields were increased by between 18 and 47 % for straw and between 14 and 114% for forest residues.

It was shown that the treatment even the low temperature of 90°C results in a significant achievement in the methane production, corresponding to 87% of the theoretical yield for forest residues. Therefore, excess heat which today is utilized in district heating system can be utilized in this treatment, making a future industrial application economically feasible.

B.6. Acknowledgement

This work was financially supported by the Swedish Excellence Centre, Waste Refinery.

B.7. References

- [1] Eriksson O, Bisailon M, Haraldsson M, Sundberg J. Improvements in environmental performance of biogas production from municipal solid waste and sewage sludge.
- [2] Taherzadeh MJ, Karimi K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials:a review. Bioresources 2007;2:707-38.
- [3] Demirbas A. Competitive liquid biofuels from biomass. Appl Energ 2011;88:17-28.
- [4] Taherzadeh M, Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. Int J Mol Sci 2008;9:1621-51.
- [5] Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Industrial & Engineering Chemistry Research 2009;48:3713-29.
- [6] Jeihanipour A, Taherzadeh MJ. Ethanol production from cotton-based waste textiles. Bioresour Technol 2009;100:1007-10.
- [7] Teghammar A, Karimi K, Sárvári Horváth I, Taherzadeh MJ. Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment. Biomass Bioenergy 2011.
- [8] Liu CF, Sun RC. Cellulose. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Amsterdam: Elsevier; 2010. p. 131-62.
- [9] Jeihanipour A, Karimi K, Taherzadeh MJ. Enhancement of ethanol and biogas production from high-crystalline cellulose by different modes of NMO pretreatment. Biotechnol Bioeng 2010;105:469-76.

- [10] Shafiei M, Karimi K, Taherzadeh MJ. Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for efficient conversion of their cellulose to ethanol. *Bioresour Technol* 2010;101:4914-8.
- [11] Goshadrou A, Karimi K, Taherzadeh MJ. Ethanol and biogas production from birch by NMMO pretreatment. 2013.
- [12] Kim C-W, Kim D-S, Kang S-Y, Marquez M, Joo YL. Structural studies of electrospun cellulose nanofibers. *Polymer* 2006;47:5097-107.
- [13] Bang YH, Lee S, Park JB, Cho HH. Effect of coagulation conditions on fine structure of regenerated cellulosic films made from cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O systems. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;73:2681-90.
- [14] Angelidaki I, Alves MM, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos JL, Guwy AJ, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science Technology*, 2009.
- [15] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D. Determination of ash in biomass. National Renewable Energy Laboratory 2008.
- [16] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure 2008.
- [17] Teghammar A, Yngvesson J, Lundin M, Taherzadeh MJ, Horváth IS. Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresour Technol* 2010;101:1206-12.
- [18] Yu X, Atalla RH. A staining technique for evaluating the pore structure variations of microcrystalline cellulose powders. *Powder Technology* 1998;98:135-8.
- [19] Chandra R, Ewanick S, Hsieh C, Saddler JN. The characterization of pretreated lignocellulosic substrates prior to enzymatic hydrolysis, part 1: a modified Simons' staining technique. *Biotechnology Progress* 2008;24:1178-85.
- [20] Teghammar A, Chandra R, Saddler JN, Taherzadeh MJ, Horváth IS. Substrate characteristic analysis for anaerobic digestion: A study on rice and triticale straw. *BIOResources* 2012;7:3921-34.
- [21] Poornejad N, Karimi K, Behzad T. Improvement of saccharification and ethanol production from rice straw by NMMO and [BMIM][OAc] pretreatments. *Industrial Crops and Products* 2013;41:408-13.
- [22] Ishizawa CI, Davis MF, Schell DF, Johnson DK. Porosity and Its Effect on the Digestibility of Dilute Sulfuric Acid Pretreated Corn Stover. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007;55:2575-81.
- [23] Palmowski LM, Müller JA. anaerobic digestion of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Science & Technology* 2003;47:231-8.
- [24] Cuissinat C, Navard P. Swelling and Dissolution of Cellulose Part 1: Free Floating Cotton and Wood Fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide–Water Mixtures. *Macromolecular Symposia*: Wiley Online Library; 2006. p. 1-18.
- [25] Eckelt J, Eich T, Röder T, Rüf H, Sixta H, Wolf BA. Phase diagram of the ternary system NMMO/water/cellulose. *Cellulose* 2009;16:373-9.
- [26] Davidsson Å. Increase of Biogas Production at Wastewater Treatment Plants. PhD thesis, Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden 2007.
- [27] Xiao W, Clarkson WW. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. *Biodegradation* 1997;8:61-6.
- [28] Buffiere P, Loisel D, Bernet N, Delgenes JP. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research* 2006;53:233.
- [29] Jimenez S, Cartagena MC, Arce A. Influence of lignin on the methanization of lignocellulosic wastes. *Biomass* 1990;21:43-54.

Figure legends

Figure 1: Schematic presentation of biogas production from straw and forest residues using NMNO pretreatment

Figure 2: Adsorbed dye, expressed as mg/g (barely straw, forest residues), from Simons' stain analysis on untreated and NMNO – pretreated barely straw (A) and forest residues (B) after treatment for 7, 15, and 30h. Gray bars show the adsorption of orange dye and black bars show the adsorption of blue dye

Figure 3: Yield of methane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) from anaerobic digestion of barely straw (A) and soaked barely straw (B), obtained during 45 days of digestion. The pretreatment conditions are described in the figure.

Figure 4: Yield of methane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) from anaerobic digestion of forest residues (A) and soaked forest residues (B), obtained during 45 days of digestion. The pretreatment conditions are described in the figure.

Table legends

Table 1: Total carbohydrate and lignin contents as well as accumulated methane production together with applied pretreatment conditions for untreated and NMNO- pretreated barely straw and forest residues

Table 2: The results of Simon Stain analysis together with applied pretreatment conditions, for untreated and NMNO- pretreated barely straw and forest residues

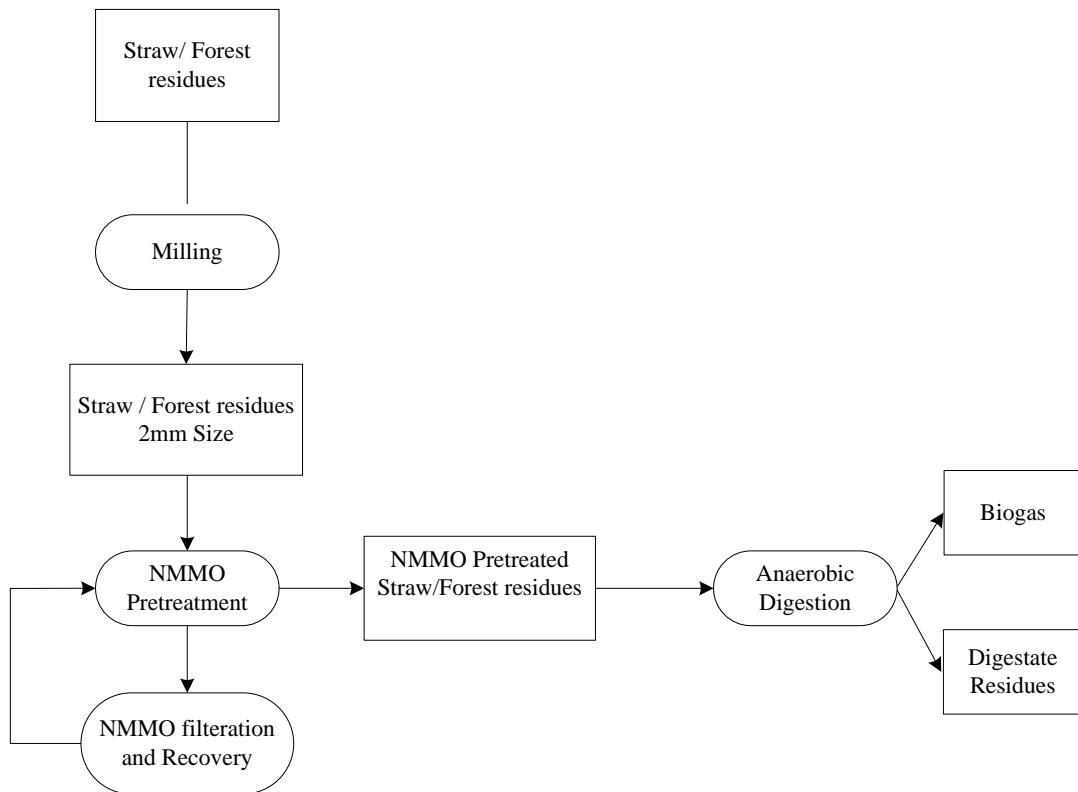
Figure 1.

Figure 2.

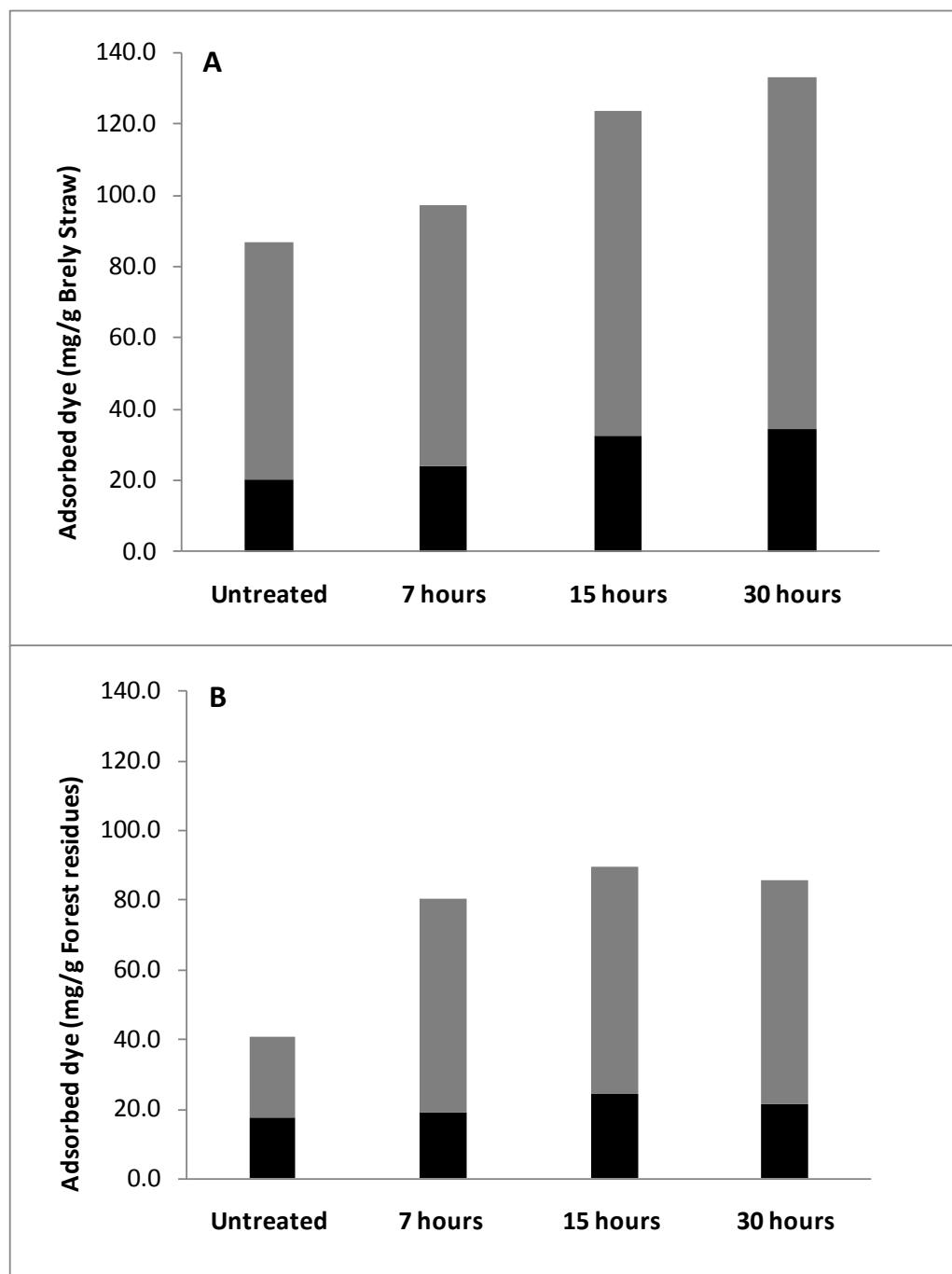


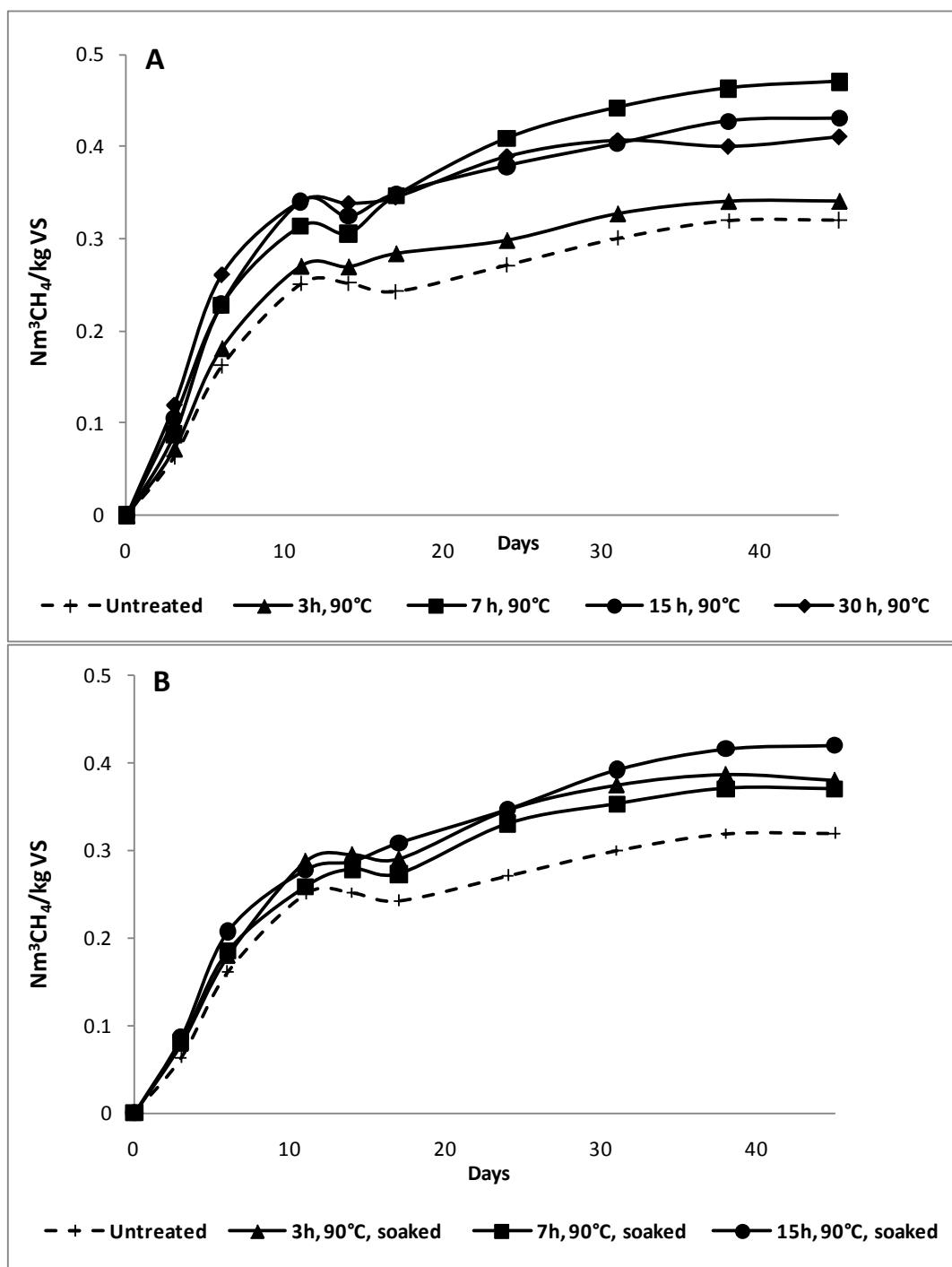
Figure 3.

Figure 4.

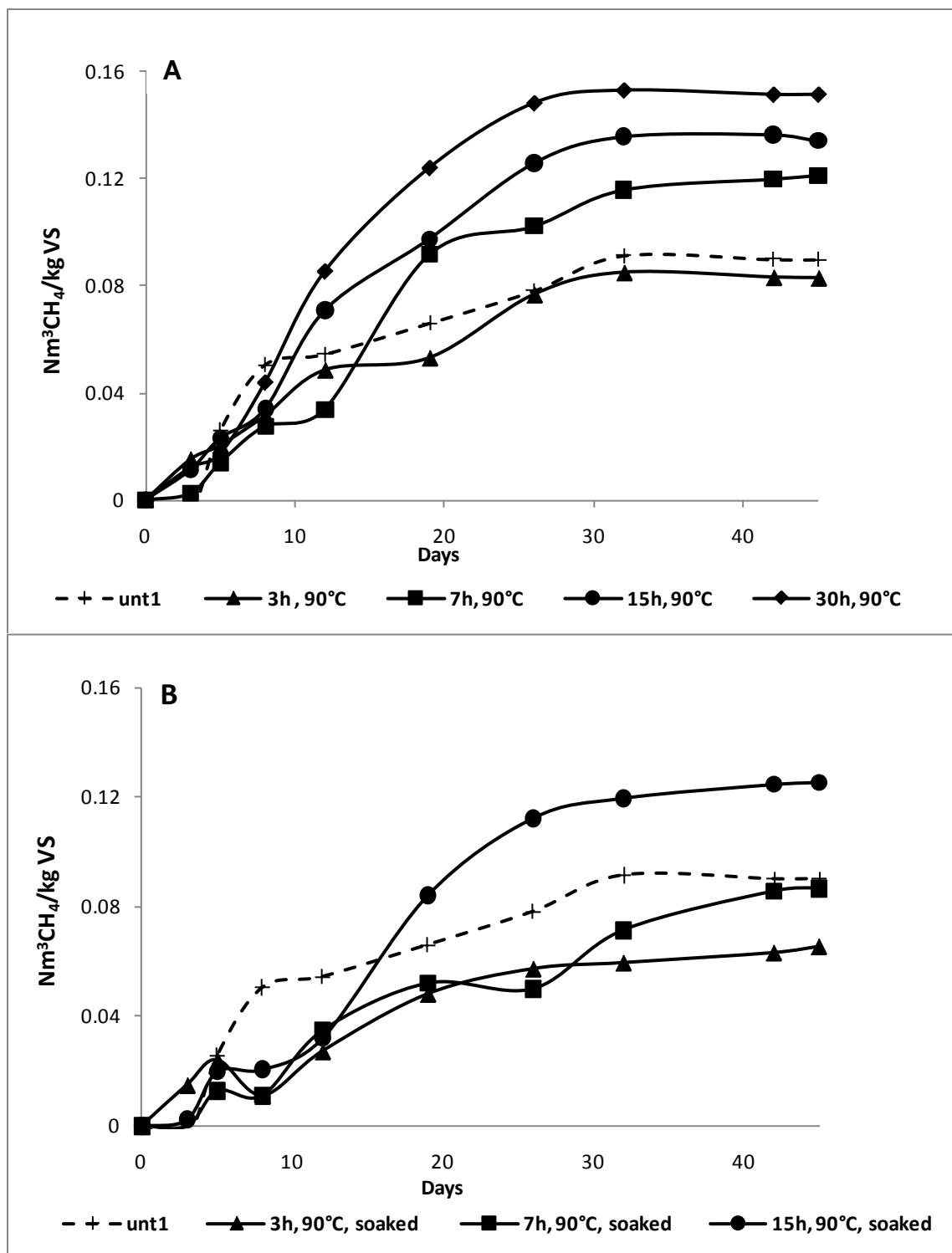


Table 1.

Pretreatment conditions					
NMMO Conc. (%)	Temperature (°C)	Time (h)	Total Carbohydrates (w/w %)	Total Lignin (w/w %)	Accumulated methane yield (Nm³CH₄/kg VS)
Untreated St ¹	-	-	47.68	27.00	0.32± 0.011
85%	90	30	51.10	23.34	0.41± 0.060
85%	90	15	46.80	27.26	0.43± 0.010
85%	90	7	48.46	28.61	0.47± 0.040
85%	90	3	50.45	25.95	0.34± 0.031
Untreated FR ²	-	-	41.59	43.44	0.07± 0.005
85%	90	30	45.62	39.60	0.15± 0.159
85%	90	15	44.38	39.36	0.13± 0.013
85%	90	3	41.80	42.68	0.08± 0.021

¹St stands for Straw²FR stands for forest residues**Table 2.**

Pretreatment conditions	NMMO Conc. (%)	Temperature (°C)	Time (h)	Absorbed dye (mg/g)		
				Total dye	Orange dye	Blue dye
Untreated St ¹	-	-	-	86.7	66.4	20.2
85%	90	7	7	97.2	73.0	24.1
85%	90	15	15	123.5	91.1	32.4
85%	90	30	30	133.0	98.6	34.4
Untreated FR ²	-	-	-	40.6	23.0	17.6
85%	90	7	7	80.5	61.2	19.3
85%	90	15	15	89.7	65.2	24.5
85%	90	30	30	85.9	64.5	21.4

¹St stands for Straw²FR stands for forest residues

C. Techno-economic study of NMMO pretreatment and biogas production from forest residues

Anna Teghammar ^{a,b}, Ilona Sárvári Horváth ^{a,*}, Mohammad J. Taherzadeh ^a

^a School of Engineering, University of Borås, Allégatan 1, 50190 Borås, Sweden

^b Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, 41296 Göteborg, Sweden,

*Corresponding author: Tel: +46-33 435 46 84; Fax: +46-33 435 40 08; E-mail: ilona.horvath@hb.se

C.1 ABSTRACT

The process of biogas production from N-methylmorpholine oxide (NMMO) pretreated forest residues used in a co-digestion process was economically evaluated. The co-digestion occurs together with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). The process simulated the milling of the lignocelluloses, NMMO pretreatment unit, washing and filtration of the feedstock, followed by an anaerobic co-digestion, upgrading of the biogas and de-watering of the digestate. The process also took into consideration the utilization of 100,000 tons of forest residues and 200,000 tons of OFMSW per year. It resulted in an internal rate of return (IRR) of 24.14% prior to taxes, which might be attractive economically. The cost of the chemical NMMO treatment was regarded as the most challenging operating cost, followed by the evaporation of the washing water. Sensitivity analysis was performed on different plant size capacities, treating and digesting between 25,000 and 400,000 tons forest residues per year. It shows that the minimum plant capacity of 50,000 tons forest residues per year is financially viable. Moreover, different co-digestion scenarios were evaluated. The co-digestion of forest residues together with sewage sludge instead of OFMSW, and the digestion of forest residues only were shown to be non-feasible solutions with too low IRR. Furthermore, biogas production from forest residues was compared with the energy produced during combustion.

KEYWORDS: anaerobic digestion, NMMO pretreatment, lignocellulose, forest residues, economic analysis

C.2 HIGHLIGHTS

- Biogas from co-digestion with pretreated forest residues was simulated and evaluated
- Plant capacity of 50,000 tons per year forest residues and above is financially feasible
- The cost of the NMNO was regarded as the largest operating expenditure
- Biogas production was compared with the energy produced during incineration

C.3. INTRODUCTION

The global market and demand for biogas as a vehicle fuel, electricity production, and even as a heating energy source has had a positive trend. Today, the traditional substrates, such as municipal solid waste, organic wastes from industrial and agricultural activities, as well as high strength wastewater, utilized for biogas production, however, are limited. Accordingly, there is a demand for the development of new technologies utilizing new materials. Lignocellulosic-rich materials have a great potential as an alternative feedstock for anaerobic digestion, since they are found in high abundance globally.

The degradation of lignocelluloses into biogas, however, is complicated, since the lignocelluloses are naturally designed to promote enzymatic degradation. Lignocelluloses are formed in a compact and crystalline structure and often contain a high amount of lignin. In order to permit degradation of these materials in an anaerobic digester, the structure has to open up and/or the lignin has to be degraded or removed. This can be performed by using different pretreatment methods [1], such as mechanically, e.g., by milling; physically by steam explosion or radiation; chemically by acids, bases or solvents; and biologically by enzymes or fungi [1-3].

Solvent pretreatment on lignocelluloses was shown to be an effective method due to the low degradation of the carbohydrates in the material under the applied, relatively mild conditions. Furthermore, pretreatment with a solvent does not require neutralization, and almost a complete recirculation of the treating chemical is possible [4]. The pretreatment using the solvent N-methylmorpholine oxide (NMNO) has previously been studied on bagasse [5] and on spruce [6] for ethanol production, and on spruce, rice, and triticale straws [7] as well as pure cellulose [8] for biogas production. NMNO is an organic solvent that interrupts inter- and intra-molecular bonds [9] in the lignocelluloses, making the carbohydrates of the material more accessible and thereby facilitating the enzymatic degradation. NMNO is used in industrial scale in the lyocell process [10, 11], where cellulose fibers are treated to produce textile. Since no toxic compounds are produced within the NMNO pretreatment and the recirculation of the solvent is possible [10, 12], this process can be regarded as environmentally friendly.

The focus of this study was to develop a feasible industrial process for the utilization and NMNO pretreatment of forest residues (branches, tops, barks, and needles) in anaerobic

digestion. Forest residues were selected because they are the most abundant lignocellulosic waste stream in Sweden, and several other countries. In 2008, 1.6 Mtons total solids (TS) /year of the tree tops and branches were delivered from the forests in Sweden, and this is expected to increase to 3.5 Mtons total solids /year by 2018 [13]. Moreover, the total energy potential of bioenergy production from the forest is calculated as being 49 TWh [13]. Based on the unpublished biomethane potential test (BMP) experimental data [14], an industrial scale process was designed by SuperPro Designer® simulation program. The process was then analyzed to determine economic feasibility and profitability, such as capital costs for the total plant, annual operating costs, and unit costs. Finally, sensitivity analyses were performed on different scenarios, where plant size, different co-digestion scenarios as well as methane price and water consumption were evaluated.

C.4. PROCESS DEVELOPMENT AND FINANCIAL ANALYSIS

Process description

A novel process of the NMMO pretreatment of forest residues prior to anaerobic digestion was developed. The process includes the feedstock handling, pretreatment by NMMO, anaerobic digestion, and upgrading of the biogas as well as the dewatering of the digestate. It is assumed that the plant is located close to a power plant, so that steam and electrical power are readily available. It is further assumed that the plant is situated in Sweden with a high availability of forest residues. The type of forest residues investigated in this study includes the rejected tops and branches.

The base case is constructed for 100,000 tons DW (dry weight) forest residues per year. However, capacities ranging from 25,000 to 400,000 tons DW forest residues/year were also studied. The plant is in operation for 7,920 h/year, and the construction material was chosen to be stainless steel 304. The cost index was set at 2012.

Pretreatment unit

The forest residues arrive at the plant in truck trailers, where the price of the feedstock includes the handling all the way to the plant. The feedstock contains 42% carbohydrates, 44% lignin, 75% total solids (TS), and 64% volatile solids (VS) [14]. The forest residues have a C/N ratio of 325 [15]. The raw material is then placed into a grinder, which reduces the size of the biomass to 2 mm. After grinding, the biomass is conveyed to the pretreatment unit. The pretreatment is performed using 85% NMMO solution in water for 12 h at 90°C. During the pretreatment, the lignocellulosic structure is opened up, resulting in less intra-molecular linkages and less cellulosic

crystallinity [9]. The pretreated biomass is then washed with water and filtered using a rotary vacuum filtration unit (Figures 1 and 2). The NMNO-solution is then evaporated back to 85% for reuse in the pretreatment unit. The recovery in the washing step is expected to be 99.5%. The use of the rotary vacuum filtration allows for a minimum usage of water during the washing, in order to save energy in the following evaporation unit. Previous experimental studies were performed with 500 mL washing water for 200 g NMNO/biomass mixture [14], where these conditions were applied in the base case of the simulation study. The evaporation unit was designed with a mechanical vapor design (MVR). The MVR design with two effects and two compressors was found to be the most energy efficient and an economically beneficial alternative for the evaporation of NMNO water solution in a previous investigation, focusing on NMNO pretreatment of spruce prior to ethanol production [6]. The same design for the evaporation step was applied in this study.

Biogas and digestate production

The washed and pretreated forest residues are mixed with the organic fraction of municipal waste (OFMSW, Figures 1 and 2), in order to achieve a C/N ratio of between 20-30 which is regarded as the optimum ratio [16]. Two-thirds of the OFMSW and one-third of the forest residues are used in the base case, which results in a C/N ratio of 30. The OFMSW in the simulation consist of 53% carbohydrates, 15% fats, 7% proteins, and 25% water [17]. The cost of OFMSW is set to zero. The methane yield of the same substrate mix was 0.470 Nm³/kg VS [17], which corresponds to a conversion rate of 86.7%. The methane production from forest residues is based on experimental results from lab scale BMP tests showing a yield of 0.137 Nm³ CH₄ per kg total solids of forest residues [14], which corresponds to a conversion rate of 73.4%. The two fractions are together passed through a screw press prior to the anaerobic digester, together with extra water in order to reach a TS of 12% in the incoming stream. The digester is run at thermophilic conditions (55°C), and with a hydraulic retention time of 20 days. It is a fixed roof storage tank, which allows for mixing, constructed of stainless steel. The gas produced is a mixture of the main components methane and carbon dioxide, and trace amounts of some other components, such as hydrogen sulfide, nitrogen, and hydrogen, which are neglected in the study. The gas produced in the anaerobic digester is upgraded to 98% methane content, using the water scrubber technique. The water scrubber technique is regarded as a low cost technique [18], and is globally the most widespread upgrading technique [19]. This upgrading step consists of a gas compressor, an absorption tower where the carbon dioxide is absorbed in water, and a degasification tower, where the carbon dioxide and water are separated. The upgraded methane is

then injected into the biogas/natural gas grid. The solid residuals remaining from the process, so called digestate residues, are dewatered in a centrifugal separator to 45% TS, together with 10 kg flocculating agent polyacrylamide per ton TS, in order to improve the dewatering process [20]. The solid fraction after the dewatering step is lignin rich, which has a high heating value, and can be used as fuel for combustion in combined heat and power (CHP) plants [21]. In this study, the dewatered digestate is sold to CHP plants. However, due to the high nutrient value, the digestate residue can also be used as a fertilizer in agriculture or on forestland. Consequently, the dewatering process would then be unnecessary.

Process simulation and economic calculations

SuperPro Designer® 8.0 (Intelligen, Inc., NJ, USA, licensed to the University of Borås) was used for the simulation of the main steps of the process. The software performs the rigorous material and energy balance calculations. The purchase costs of the equipment were calculated with the built-in software calculations, except for the purchase cost of the tanks, which was calculated according to Turton et al [22]. Other than the purchase costs, SuperPro Designer estimates the cost for the installation, the process piping, instrumentation, insulation, electrical utilities, buildings, yard improvements, and auxiliary facilities. The total direct plant cost (DC) is a sum of these costs and was 329% of the equipment purchase cost at base conditions. The total indirect plant costs, such as engineering (25% of DC) and construction fee (35% of DC) was based on the equipment purchase cost, and was obtained by the above- mentioned software. The fixed capital investment (FCI) was calculated as a sum of the direct costs, the indirect costs, the contractor's fee, and the contingency. The contractor's fee and contingency were estimated to be 5% and 10%, respectively, of the sum of the direct cost and the indirect cost together [23]. The project is regarded as 100% equity financed. The project life is set to 20 years and the depreciation period to 10 years. The construction period is set to 30 months and a startup period of 4 months is used. The working capital was assumed to be 5% of the fixed capital investment [24], and the cost index for all calculations was set at 2012.

The annual operating cost was calculated as the sum of the expenses for raw materials, utilities, labor, waste management, and facility dependent cost and can together with the product prices be found in Table 1. The maintenance and insurance costs are regarded as facility dependent operating costs, and are together 1 and 2%, respectively, of the total plant capital costs [25, 26]. The methane price used in the present study was the price of methane sold in the market in Sweden, minus the cost for the connection and distribution into the gas grid, including compression and cost for tank stations. The methane price used in this study was 1.895 euro/kg

[27]. A value of 22% taxation rate is assumed, which is the current corporation tax in Sweden since 2013 [28].

Furthermore, the plant was divided into sections in order to determine the cost distribution for the different parts of the plant. These calculations were performed using the base case.

Sensitivity analysis

Different plant sizes were investigated in a sensitivity analysis in order to study the effect of the capacity on the construction and production costs. Plant sizes with the feed capacity of 25, 50, 100, 200, and 400% of the base case were studied. The cost prediction of the total investment costs, annual operating costs, and production cost per unit methane produced, as a function of the plant capacity was studied and simulated. Cash flow analysis was performed where the net present value (NPV) was set to zero and the process time was equal to 20 years. The internal rate of return (IRR) was calculated, and was regarded as being financially feasible at 15% rate of return (IRR) or higher, in order to cover the firms costs of raising funds and making a sufficient profit [29]. The IRR is the discount rate, when the NPV is set to zero and was calculated as [29]:

$$NPV = \sum_{t=0}^n \frac{A_t}{(1+r)^t} = 0$$

Where:

NPV net present value

t project year

n total project lifetime

A_t the cashflow in year t

r the discount rate

The cash flow analysis was performed in order to study the effect of the methane price, the water consumption in the washing step following the NMMO pretreatment, and the price of the feedstock on the economic feasibility of the process under different scenarios. A co-digestion study where the forest residues were co-digested with sewage sludge instead of OFMSW was also performed, as well as a scenario where only forest residues were digested.

C.5. RESULTS

Process development and economic calculations

The plant was divided into five different sections: (1) the NMMO pretreatment, (2) the filtration and evaporation following the NMMO pretreatment, which also includes the recirculation of water and NMMO, (3) the anaerobic digestion of both forest residues and OFMSW, (4) the

upgrading of the biogas, and (5) the dewatering of the lignin rich digestate. The fixed capital investment (FCI) for the different sections can be found in Figure 3. The most capital-intensive sections are the anaerobic digestion, followed by the filtration and evaporation, and the upgrading. Auxiliary capital investments, buildings, and yard improvements are excluded from the calculation.

A block flow diagram of the process is presented in Figure 1, which gives an overview of the process. The material composition of the streams in the block flow diagram is presented in Table 2. The developed process flow sheet, showing the equipment used in all processes, is presented in Figure 2. All process steps were run continuously, except the NMMO-pretreatment reactor, which was operated in batch mode. The base case was considered to pretreat and utilize 100,000 tons forest residues/year (dry weight), together with 200,000 tons OFMSW/year (dry weight), and the plant was calculated to produce about 900 GWh (93 MNm³) ~~biogas~~-methane per year. The produced amount of dewatered digestate and carbon dioxide are 290 kt/year and 130 kt/year, respectively. The consumption of electricity was 48 MWh per year, steam 625 kt, and water 5,043 kt per year. In order to pretreat 100,000 tons forest residues per year, six batches of NMMO treatment per 24 h were performed. The fixed capital investment (FCI), is a sum of direct fixed capital, working capital, and startup cost, and was calculated for the base case as being 145,053,000 €. The annual operating cost is a sum of raw materials, labor costs, energy and power, waste management, as well as facility dependent costs. For the base case this was calculated as being 103,810,000 €/year. The total revenue per year is a sum of the revenues of produced methane, carbon dioxide, and the dewatered lignin rich digestate. The annual revenue for the base case is 136,179,000 €/year. This gives a net profit value (taxes and depreciation are included) of 181,333,000 €, at 7.0% interest rate over 20 years project lifetime. A cash flow analysis, with the net profit value set at zero resulted in an internal rate of return of 24.14% prior to taxes, and 20.39% after taxes, at a process time of 20 years.

The costs for the distribution of the upgraded methane into the Swedish distribution gas grid, were calculated according to as described by Benjaminsson and Linné [27]. The authors performed a techno-economic study of 300 GWh biogas plant in Sweden. For this size of plant, the cost of a gas pipeline for 40 km connected to the distribution gas grid was 0.001 €/kWh, the distribution cost 0.007 €/kWh, and the compression and tank station cost was 0.012 €/kWh, a total of 0.020 €/kWh. Calculating with an 8% price increase in Sweden between 2007 and 2012 [30], the price for gas grid distribution, compression, and tank stations are set to 0.285 €/kg methane.

The total annual operating costs divided into different cost items are presented in Figure 4. The costs of the raw materials have the highest share of operating costs, followed by facility dependent costs, which include maintenance, depreciation, insurance, and other factory expenses. The cost for the NMMO corresponds to 80% of the material cost for the base case with 99.5% recirculation, and the cost for the forest residues corresponds to 15%. The annual operating cost divided into the different sections is presented in Figure 5, where the price of the materials is excluded. Filtration and evaporation represent the biggest part of the annual operating costs, followed by the anaerobic digestion, where the costs for materials are excluded.

Sensitivity analysis

Different plant sizes were investigated in a sensitivity analysis in order to study the effect of the plant capacity on the construction and production costs. Plants treating 25, 50, 100, 200, and 400 thousand tons forest residues per year were studied in co-digestion with 50, 100, 200, 400, and 800 thousand tons OFMSW per year, respectively. All the estimations of total investment costs, annual operating costs and production cost per unit methane produced, as a function of the plant capacity is presented in Figure 6. The revenue per unit was calculated as being 2.12 euro/kg produced methane, which is higher than the production cost for all plant sizes. However, a cash flow analysis of the five different plant size scenarios show that only plant capacities of 50,000 tons per year and above are financially viable with an IRR over 15%. This is in contrast to the IRR of the plant size of 25,000 tons per year, which was 5.08% prior to taxes.

The economic feasibility of the process was further analyzed through different scenarios. The effect of water consumption in the washing process following the NMMO pretreatment was evaluated with 50% more and 50% less water consumption. The effect of 20% increase and 20% decrease on the methane price and the cost of feedstock was also calculated. Cash flow analysis was performed and the resulting IRR's were compared with the base case and are presented in Figure 7. The water volume during the washing step following the NMMO pretreatment has a large effect on the IRR. The use of more water during the washing step requires a larger and more expensive evaporation unit, which in turn results in a lower IRR. Furthermore, the price of the produced methane has a large impact on the IRR, while the cost of forest residues has a minor effect.

Co-digestion scenarios

In order to achieve a proper C/N ratio, forest residues can be co-digested with other nitrogen rich substrates. Sludge from wastewater treatment (sewage sludge) has been studied as an

alternative co-digestion source. Due to the high nitrogen content, one part of sewage sludge together with two parts of forest residues result in an optimum C/N ratio of about 20, compared with two parts of OFMSW and one part of forest residues in the base case (Table 3). In Sweden, biogas plants get paid for the digestion of sewage sludge (Table 1), which will increase the unit revenue. However, our calculations showed that the co-digestion with sludge results in a unit production cost of 2.78 €/kg and a unit revenue of 2.75 €/kg. The IRR of the process was calculated as being 3.52% (Table 3), which is lower than the financially feasible limit of 15% and is therefore considered to be a non-feasible solution.

The process can furthermore be designed to digest forest residues exclusively, which is not a real scenario, since it is unfavorable to digest forest residues by itself due to the low nitrogen content. However, the simulation of the pretreatment and anaerobic digestion of forest residues only can give us a better insight in the contribution of forest residues in the co-digestion process. With the exclusive digestion of forest residues, the IRR is negative (Table 3). The unit production cost has increased to 9.35 €/kg CH₄, while a higher unit revenue comes from the higher fraction of lignin in the digestate residue which was sold to a combustion plant.

Moreover, a sensitivity analysis has been performed in order to study the effect of different scenarios when only the forest residues are digested (Table 4). The effect of the circulation of NMMO was evaluated, as well as the effect of the methane price. An increase in the recirculation of NMMO from 99.5% to 99.99% will decrease the unit production cost by a factor of three, while an increase in methane price increases the unit revenue. The unit revenue was the same as the unit production cost, after an increase of the NMMO recirculation to 99.99%, together with a methane price increase of 25%. However, none of the present scenarios reached the targeted IRR of 15% (Table 4).

Anaerobic digestion versus combustion

The energy produced from anaerobic digestion of NMMO pretreated forest residues can be compared with the energy production of the same amount of forest residues when incinerated. Combustion of the feedstock in a combined heat and power plant (CHP) will produce 17 MJ/kg TS, with the assumption of 90% efficiency in the CHP [31]. On the other hand, when biogas produced from the anaerobic digestion of only forest residues is utilized in a CHP with 90% efficiency [32], the energy generated can be calculated as being 12 MJ/kg TS. This is with the assumption that the lignin-rich residue from the anaerobic digestion is incinerated separately, and the energy produced by this process is included in the above-mentioned calculation. Both processes are assumed to yield similar fractions of electricity and heat. It can, therefore, be

concluded that the utilization of forest residues in CHP will yield about 1.5 times more energy compared with that in the anaerobic digestion.

C.6. DISCUSSION

The anaerobic digestion of NMMO pretreated forest residues, co-digested with household organic wastes in the base case is an economically viable process, with an IRR over 15%. The analysis of different sections of the process shows that the price of the raw material, i.e., NMMO, used for the pretreatment has the largest share of the costs. A challenge for the future is to increase the recirculation of the NMMO, in order to limit the consumption of the raw material, and thereby the costs. Furthermore, evaporation of the washing water is a costly process, and solving the technical challenge of using less washing water should further improve the economy of the process.

In order to reach a financially viable process for the digestion of pretreated forest residues, the methane price needs to be increased substantially. This could perhaps partly be reached by incentives in order to increase the fraction of renewable vehicle fuels production, together with increasing oil price. The European Commission has set the goal that by 2020, 20% of the energy consumed and 10% of the vehicle fuels should be renewable [33]. Furthermore, the cost of gas injection into the gas grid and the cost of the tank stations are probably reduced with larger plant sizes as is the case in the present study.

The use of the biogas produced from the anaerobic digestion of the NMMO pretreated forest residues in a CHP plant was shown to be a less attractive alternative compared with the combustion of the same amount of forest residues. These two processes, however, produce electricity and heat, while the anaerobic digestion process produces high-valued vehicle fuel. Another advantage of producing biogas from the forest residues, compared with combustion, is that the digestion of the feedstock results in a rich solid residue. In this study, this residue is calculated as being sold to incineration plants. As an alternative, it could also be used as a nutrient rich fertilizer. The use of the solid residue as a fertilizer is a sustainable way of recycling the nutrients back into the soil, and also structural material being placed back into the soil.

Compared with co-digestion of forest residues with OFMSW, the digestion of only pretreated forest residues has a negative IRR. The scenario of digesting only forest residues however, is a fictive scenario, since an optimal C/N ratio of 20-30 should be reached for a sufficient nutritional balance in the digester. Therefore, a co-digestion of nitrogen-rich substrates together with forest residues is required. Many digesters in Sweden have problems with a too low C/N ratio, which means a lack of carbohydrate-rich substrates. Addition of carbon-rich materials, such as lignocelluloses, was previously shown to both stabilize sensitive processes as well as result in

good synergetic effects [34]. These synergetic effects have implied higher methane yields when a lignocellulosic rich material (i.e., paper tube residuals) has been digested with nitrogen-rich substrate mixture compared to the expected methane production calculated from the methane potentials of the single substrate streams alone. The co-digestion of NMNO pretreated forest residues with OFMSW has not yet been experimentally studied, but similar synergetic effects can be assumed, which can lead to higher methane yields and a more economically feasible process. The anaerobic co-digestion of pretreated lignocelluloses is not yet practiced in commercialized plants but could emerge in the future.

C.7. CONCLUSIONS

The possible co-digestion of NMNO pretreated forest residues together with the organic fraction of municipal solid waste is an economically feasible process with an IRR over 15%. In order to avoid nitrogen deficiency, one-third of forest residues were co-digested with two-thirds of OFMSW. Technical improvements such as increased recycling rate of the NMNO solvent, as well as decreased water consumption in the washing step can further increase the economic viability of the process. The co-digestion with sewage sludge instead of OFMSW resulted in lower methane yields, which had a negative effect on the process economy. In general, the co-digestion circumstances, such as the type of feedstock used in the co-digestion and the relationships between the different feedstocks have large consequences on the methane yields and thereby the process economy.

C.8. ACKNOWLEDGEMENT

This work was financially supported by the Swedish Excellence Center Waste Refinery. The authors also wish to thank Dr. Gergely Forgács for his constructive comments throughout the process.

C.9. REFERENCES

- [1] Johnson DK, Elander RT. Pretreatments for enhanced digestability of feedstocks. In: Himmel ME, editor. Biomass Recalcitrance: Blackwell Publishing; 2008. p. 436-53.
- [2] Taherzadeh MJ, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. International Journal of Molecular Sciences. 2008;9:1621-51.
- [3] Hendriks ATWM, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 2009;100:10-8.
- [4] Shafiei M, Karimi K, Taherzadeh MJ. Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMNO) for efficient conversion of their cellulose to ethanol. Bioresource Technology. 2010;101:4914-8.
- [5] Kuo C-H, Lee C-K. Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by N-methylmorpholine-N-oxide pretreatment. Bioresource Technology. 2009;100:866-71.

- [6] Shafiei M, Karimi K, Taherzadeh MJ. Techno-economical study of ethanol and biogas from spruce wood by NMMO-pretreatment and rapid fermentation and digestion. *Bioresource Technology*. 2011;102:7879-86.
- [7] Teghammar A, Karimi K, Sárvári Horváth I, Taherzadeh MJ. Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment. *Biomass and Bioenergy*. 2012;36:116-20.
- [8] Jeihanipour A, Karimi K, Taherzadeh MJ. Enhancement of ethanol and biogas production from high-crystalline cellulose by different modes of NMO pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering*. 2009;105:469-76.
- [9] Cuissinat C, Navard P. Swelling and dissolution of cellulose part 1: free floating cotton and wood fibers in N-methylmorpholine-N-oxide-water mixtures. *Macromolecular Symposia2006*. p. 1-18.
- [10] Adorjan I, Sjöberg J, Rosenau T, Hofinger A, Kosma P. Kinetic and chemical studies on the isomerization of monosaccharides in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) under Lyocell conditions. *Carbohydrate Research*. 2004;339:1899-906.
- [11] Fink HP, Weigel P, Purz HJ, Ganster J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Progress in Polymer Science*. 2001;26:1473-524.
- [12] Hall ME, Horrocks AR, Seddon H. The flammability of Lyocell. *Polymer Degradation and Stability*. 1999;64:505-10.
- [13] Thuresson T. Bioenergi från skog - uppdaterad bedömning av potentialer och förutsättningar för svenska skogsbruk att producera främst primära skogsbränslen. Skogsindustrierna; 2010.
- [14] Kabir M, Sárvári Horváth I. NMMO pretreatment of straw and forest residues for enhanced methane production. Manuscript.
- [15] Båth B, Winter C. Bibliografiska uppgifter för växtnarinsstyrning i ekologisk odling i växthus. VäxtEko, Jordbruksverket, 2008.
- [16] Yadvika, Santosh, Sreekrishnan TR, Kohli S, Rana V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*. 2004;95:1-10.
- [17] Carlsson M, Uldal M. Substrathandbok för biogasproduktion. SGC, Swedish Gas Technology Centre; 2009.
- [18] de Hullu J, Maassen J, van Meel P, Shazad S, Vaessen J, Bini L, et al. Comparing different biogas upgrading techniques. Eindhoven, the Netherlands: Dirkse Milieutechniek, Eindhoven University of Technology; 2008.
- [19] Bauer F, Hulteberg C, Persson T, Tamm D. Biogas upgrading - Review of commercial technologies. SGC: Swedish Gas Technology Center; 2013.
- [20] Henriksson G, Del Pilar Castillo M, Jakubowicz I, Enocksson H, Ascue J, Lundgren P, et al. Environmental effects of the use of polymers in the biogas industry - Pre study. In: Refinery W, editor. 2010.
- [21] Larsen J, Ostergaard Petersen M, Thirup L, Wen Li H, Krogh Iversen F. The IBUS process - lignocellulosic bioethanol close to a commercial reality. *Chemical Engineering & Technology*. 2008;31:765-72.
- [22] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Education; 2009.
- [23] Kumar D, Murthy GS. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. *Biotechnology for Biofuels*. 2011;4:27.
- [24] Aden A, Ruth M, Ibsen K, Jechura J, Neeves K, Sheehan J, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. NREL National renewable energy laboratory; 2002.
- [25] Sassner P, Galbe M, Zacchi G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*. 2008;32:422-30.

- [26] Forgács G, Niklasson C, Sárvári Horváth I, Taherzadeh MJ. Methane production from feather waste pretreated with Ca(OH)2: process development and economical analysis. *Waste and Biomass Valorization*. 2013.
- [27] Benjaminsson J, Linné M. Biogasanläggningar med 300 GWh årsproduktion - system, teknik och ekonomi. SGC, Swedish Gas Center; 2007.
- [28] Gauthier Reberg K. Klart med sänkt bolagsskatt. Riksdag & Departement 2012.
- [29] Dolan T, Cook MB, Angus AJ. Financial appraisal of wet mesophilic AD technology as a renewable energy and waste management technology. *Science of the Total Environment*. 2011;409:2460-6.
- [30] Inflation i Sverige 1831-2012, konsumentprisindex. http://www.scb.se/Pages/TableAndChart_33831.aspx Statistiska centralbyrån; 2013.
- [31] Naturvårdsverket. Förbränningsanläggningar för energiproduktion inklusive rökgaskondensering. Naturvårdsverket; 2005.
- [32] Hagen M, Polman E, Jensen JK, Myken A, Jönsson O, Dahl A. Adding gas from biomass into the gas grid. GASTECH NV, Danish Gas Technology Center, Swedish Gas Center; 2001.
- [33] Renewable Energy - Targets by 2020, European Commission. http://ec.europa.eu/energy/renewables/targets_en.htm 2011.
- [34] Teghammar A, Del Pilar Castillo M, Ascue J, Niklasson C, Sárvári Horváth I. Improved anaerobic digestion by the addition of paper tube residuals: pretreatment, stabilizing and synergetic effects. *Energy and Fuels*. 2013;27:277-84.
- [35] Wiberg S. Vatten- och avloppstaxa. Tibro kommun; 2012.
- [36] Dahlberg A, Ekander I. Wood fuel and peat prices No 4 2012. Swedish Energy Agency and SCB, Energy and transport statistics 2012.
- [37] Kastberg S. Fuel data. Swedish University of Agricultural Sciences, Unit of Biomass Technology and Chemistry: Länsstyrelsen i Västerbottens län; 1997.
- [38] Schnürer A, Jarvis Å. Mikrobiologisk handbok för biogasanläggningar. Rapport U2009:03. Avfall Sverige, Svenskt Gastekniskt Center (SGC) 2009.
- [39] Lindén B. Samkompostering av rötslam, halm och djupströgdösel för framställning av ett läthanterligt gödsel- och jordförbättringsmedel. SLU, Swedish University of Agricultural Sciences; 2000.

TABLE LEGENDS

Table 1. Prices for raw materials, products, and utilities.

Table 2. Stream components expressed as ton/batch.

Table 3. Co-digestion scenarios with forest residues, OFMSW, and sewage sludge.

Table 4. Sensitivity analysis for the digestion of forest residues only.

FIGURE LEGENDS

Figure 1. Block flow diagram of the NMMO pretreatment and biogas production from forest residues within a co-digestion with OFMSW.

Figure 2. Process flow diagram of the entire process.

Figure 3. FCI, Fixed capital investment per section, including equipment prices, installation, instrumentation, electricity, piping, insulation, engineering and construction, contractor's fee, and contingency. Auxiliary facilities, yard improvements, and buildings are excluded.

Figure 4. Annual operating costs for the base case divided into cost items.

Figure 5. Annual operating cost per section. Cost of materials is excluded.

Figure 6. Sensitivity analysis of total investment and annual operating costs, as well as methane production costs, as a function of plant capacity of digested forest residues per year.

Figure 7. Result of cash flow analysis. Internal rate of return before taxes (IRR) of 50% increased or decreased water consumption during washing, and of 20% increased or decreased price of methane and forest residues, compared to base case, after taxes.

Table 1.

Raw materials	€/kg	Reference
Forest residues	0.071	Market price ¹
NMMO	4.0	[6]
OFMSW	-	-
Fresh water	6.7×10^{-5}	[6]
Polyacrylamide	2,171	Market price ²
Sewage sludge	-3.28	³
Products		
Methane	1.895	Market price ⁴
Carbon dioxide	0.003	[6]
Lignin rich digestate	0.030	Market price ⁵
Utilities		
Electricity	0.0346 €/kWh	[25]
Steam	0.0084	SuperPro Designer®
Chilled water	2.28×10^{-4}	SuperPro Designer®
Others		
Waste water treatment	9.79×10^{-4}	[35]
Labor wage	70.000 €/employee/year	[25]

¹Based on prices from the third quarter of 2012 [36], and the energy content of 1 kg branches and tops [37], ²www.alibaba.com, ³personal communication with Moshe Habgil, VIVAB, Vatten och miljö i Väst, 2013, ⁴methane price sold on the market (www.fordongas.se) minus the cost for injection and distribution into the gas grid, together with the cost for tank stations [27] and ⁵www.bioenergiportalen.se [36].

Table 2.

Stream component	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cellulose	10.7			10.7				1.1		1.1	
Hemicellulose	5.7			5.7				0.6		0.6	
Lignin	19.4			19.4				19.4		19.4	
Ash	5.0			5.0				5.0		5.0	
Water	13.6	2.7	13.6	109.5	1773.5	1680.3	95.9	621.6	587.5	3.1	
NMMO		2.7		511.4	508.8		511.4	2.7		2.7	
Carbohydrates			28.8					2.9		2.9	
Proteins			3.8					0.4		0.4	
Fats			8.2					0.8		0.8	
Polyacrylamide										0.7	
Methane											18.0
Carbon dioxide											38.5
Total (ton/batch)	54.4	5.4	54.4	661.7	2282.4	1680.3	607.3	654.3	587.5	36.5	56.5

Table 3.

Co-digestion substrates	C/N ratio	Forest residues	Unit prod. cost (€/kg CH ₄)	Unit revenue (€/kg CH ₄)	Total raw material (tons/year)	IRR % ⁴
Forest residues + OFMSW	29.5 ^{1,2}	33%	1.58	2.12	300,000	20.70
Forest residues + Sewage sludge	20.5 ^{1,3}	67%	2.78	2.75	300,000	3.52
Forest residues	325 ¹	100%	9.35	3.12	300,000	-100

¹ C/N ratio for forest residues is set as the middle value of a range between 150-500 according to [15]², C/N ratio for OFMSW is set as the middle value of a range between 15-32 according to [38]³ and C/N ratio for sewage sludge is set as 5.98 according to [39], ⁴IRR is the internal rate of return.

Table 4.

Methane price	NMMO recirculation	Unit production cost (€/kg CH ₄)	Unit revenue (€/kg CH ₄)	IRR ¹ %
+0%	99.5%	9.35	3.12	-100
+0%	99.99%	3.21	3.12	-100
+25%	99.99%	3.21	3.21	4.30
+50%	99.99%	3.21	3.69	11.0

¹IRR is the internal rate of return.

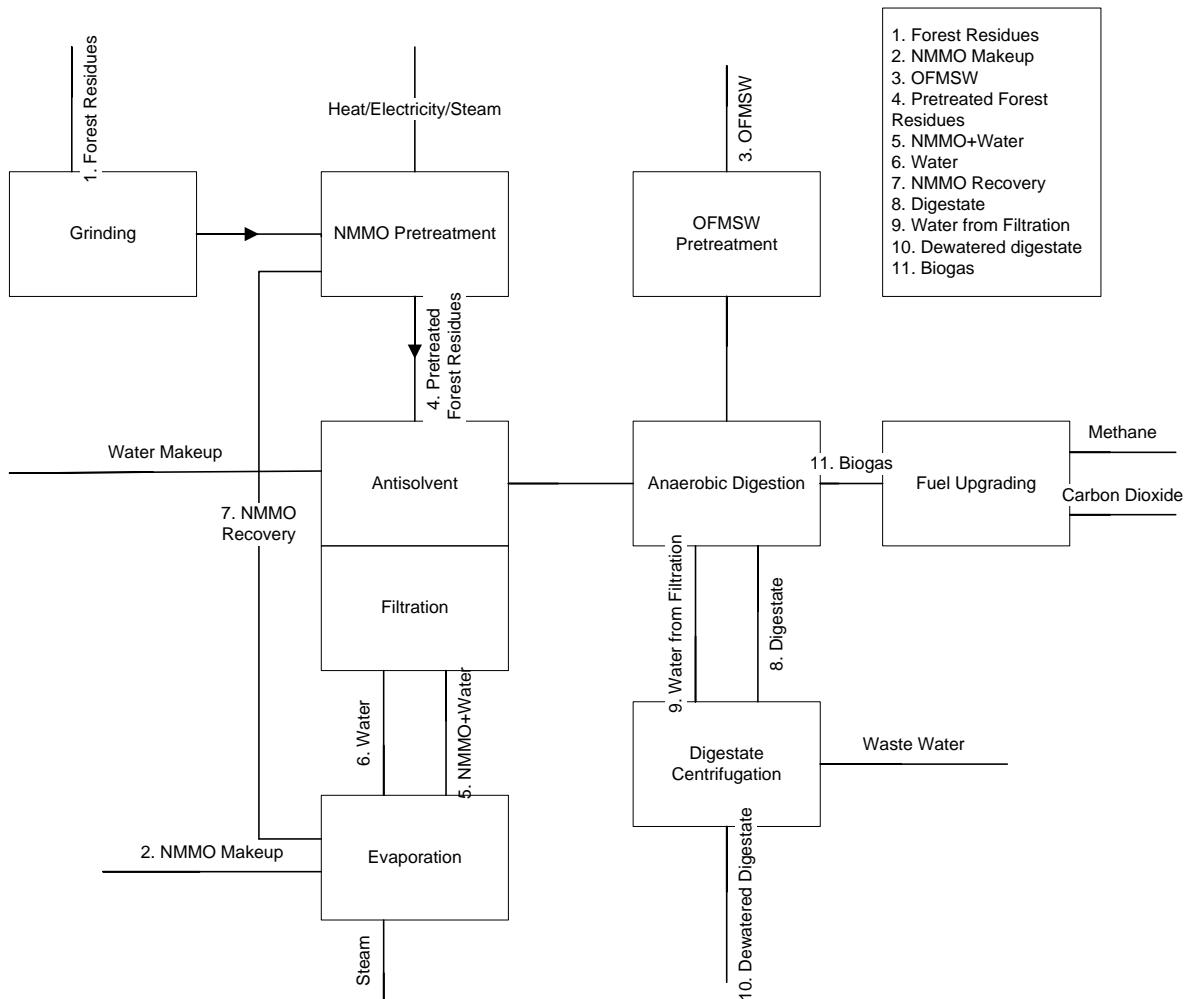


Figure 1.

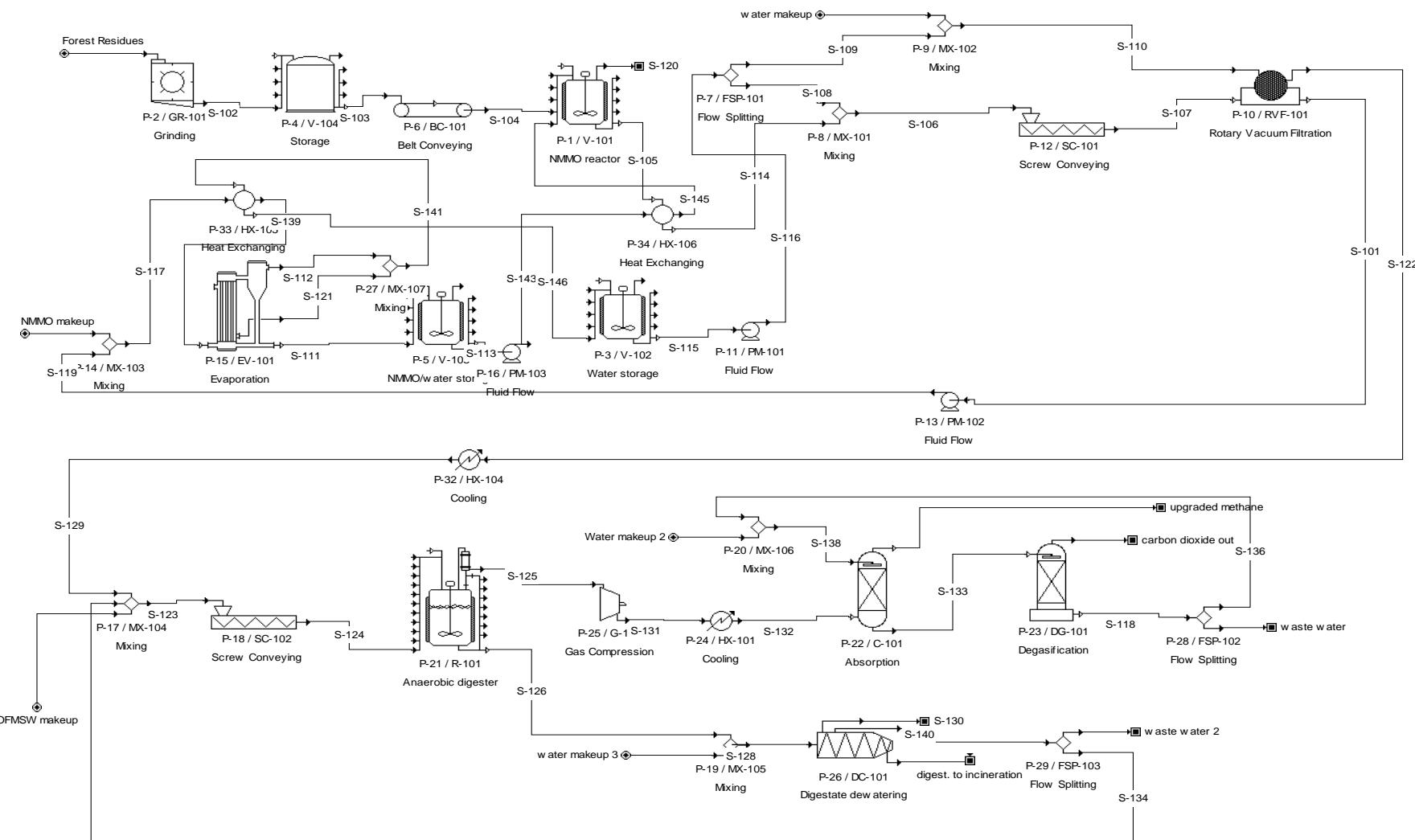


Figure 2.

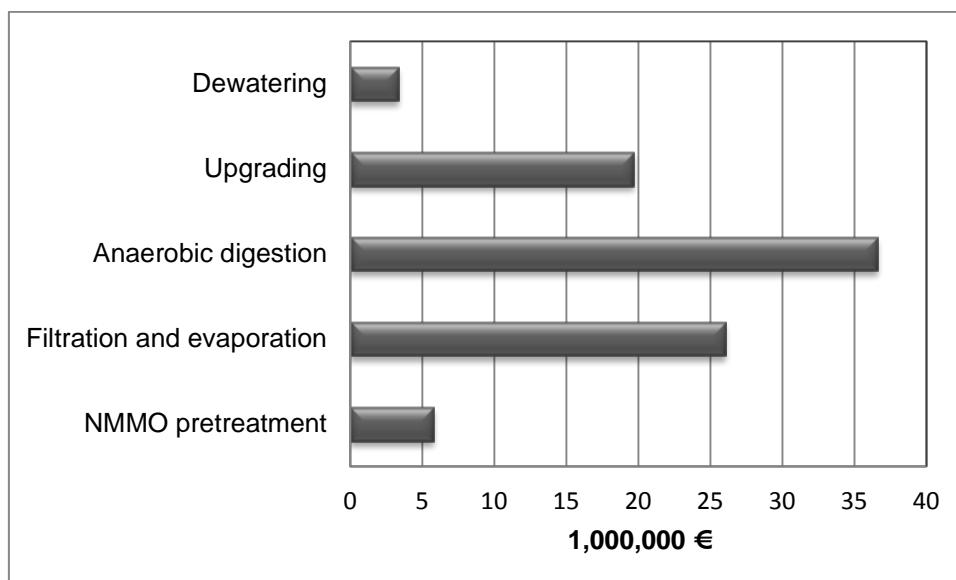


Figure 3.

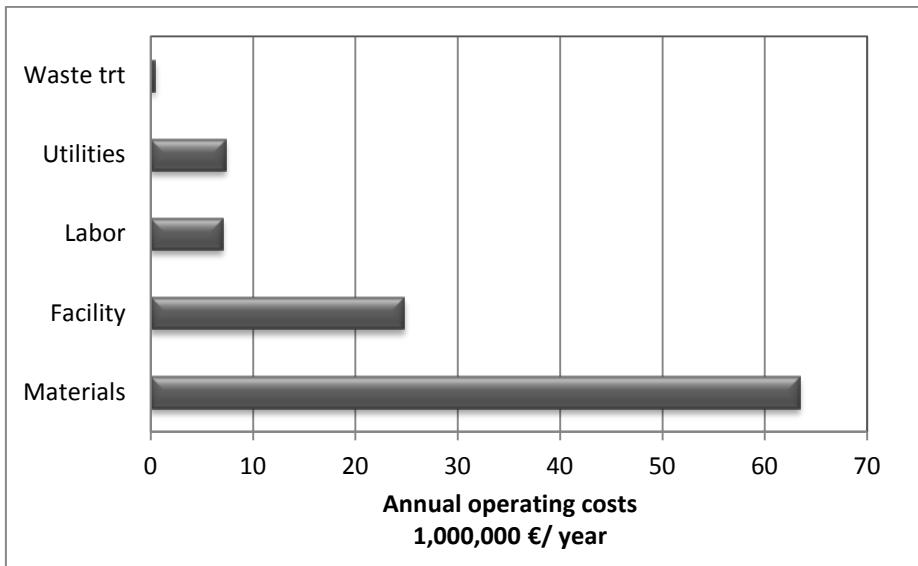


Figure 4.

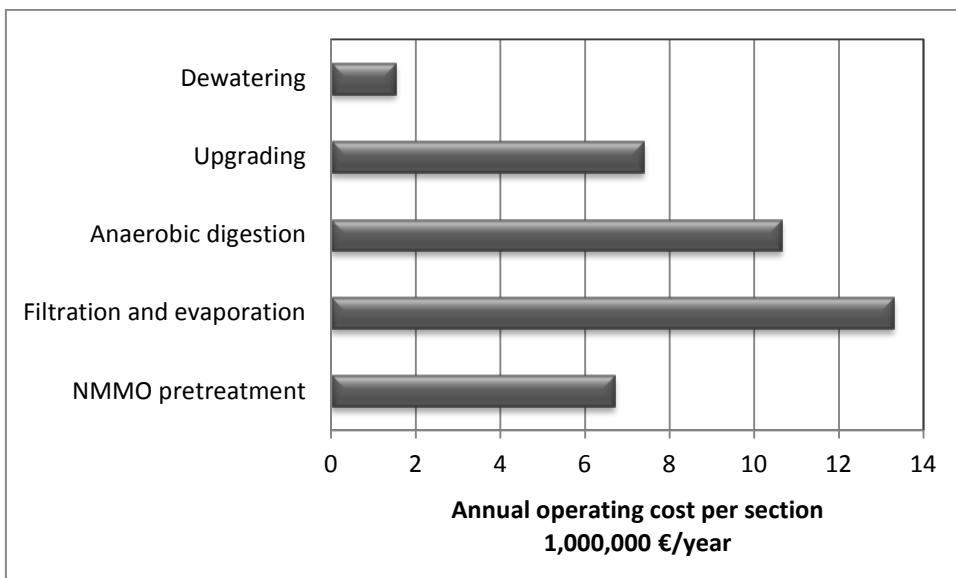


Figure 5.

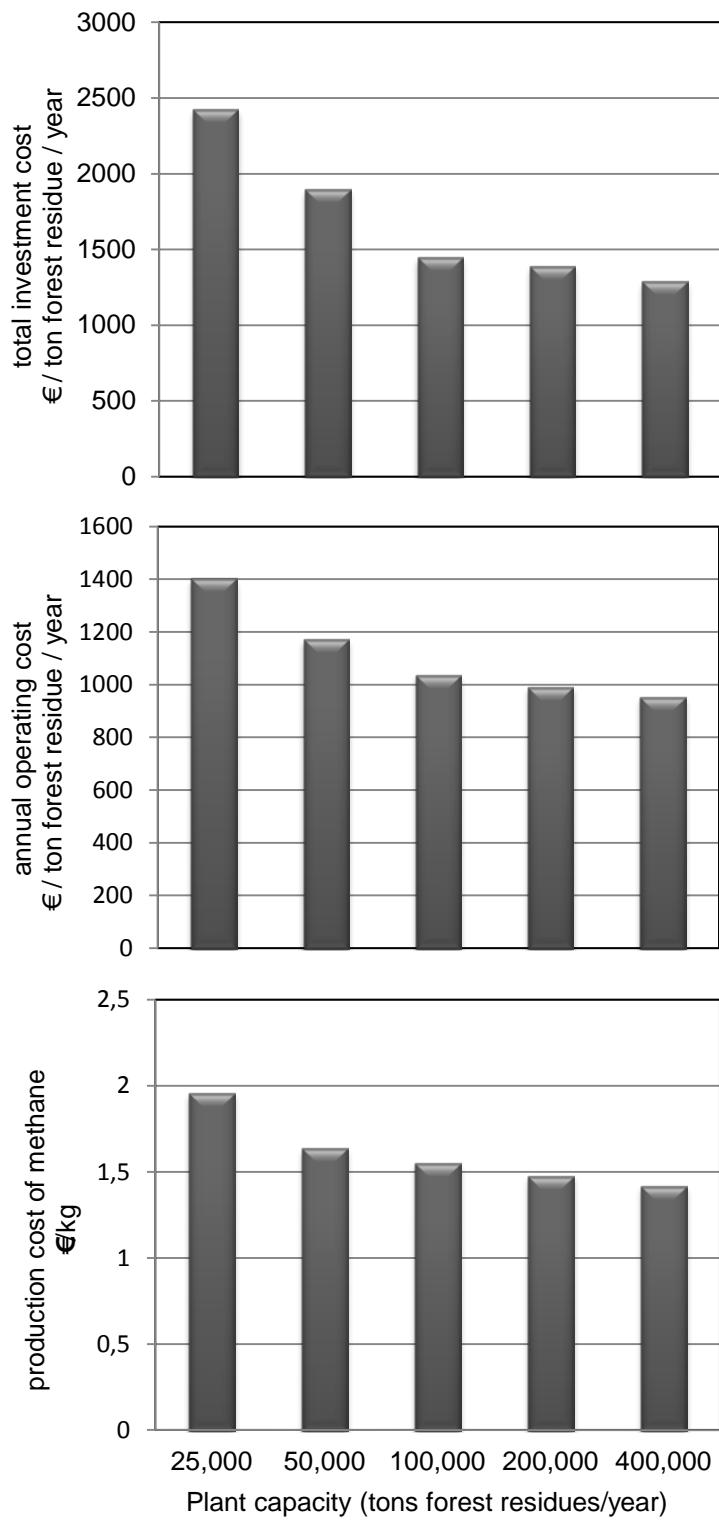


Figure 6.

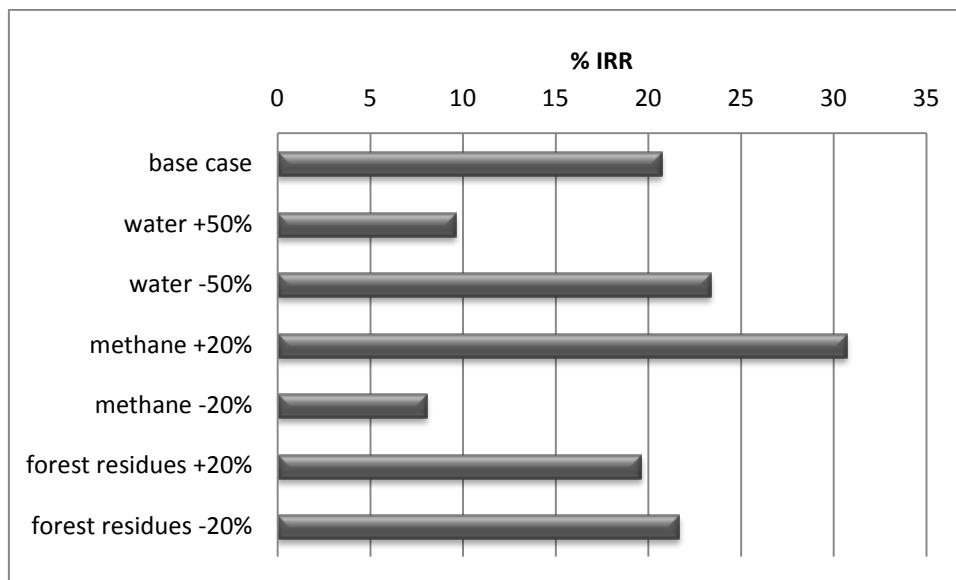


Figure 7.

D Preliminär processteknisk utvärdering av NMMO-tekniken, samt energibalansberäkningar

Peter Berglund Ohdner, Grontmij AB
Mikael Jönsson, Grontmij AB

D.1. Syfte och metod

Syftet med Grontmij's del av projektet var att teknisk och energimässigt utvärdera NMMO-tekniken som förbehandlingsmetod på lignocelluloshaltiga material för biogasproduktion. En processkiss på NMMO behandling, samt separation och återvinning av behandlingskemikaliet har utvecklats tillsammans med Högskolan i Borås (HB) med utgångspunkt i HB:s laboratorieförsök på behandling och efterföljande satsvisa rötningstester inklusive tvätt- och destilleringsssteg.

Frågan är om den ökade biogasproduktionen (energvärdet) från GROT motsvarar de energirelaterade kostnaderna i form av värmehållning under behandling, uppkoncentrering av NMMO, eftervättnings och NMMO återvinning genom destillering av tvättvatten. Det finns en term för detta; EROI (Energy return on investment) som används i många sådana här sammanhang. Exempelvis har ett väl fungerande vindkraftverk en ratio på 15:1. Det är alltså förhållandet mellan levererad energi och energikostnaderna.)

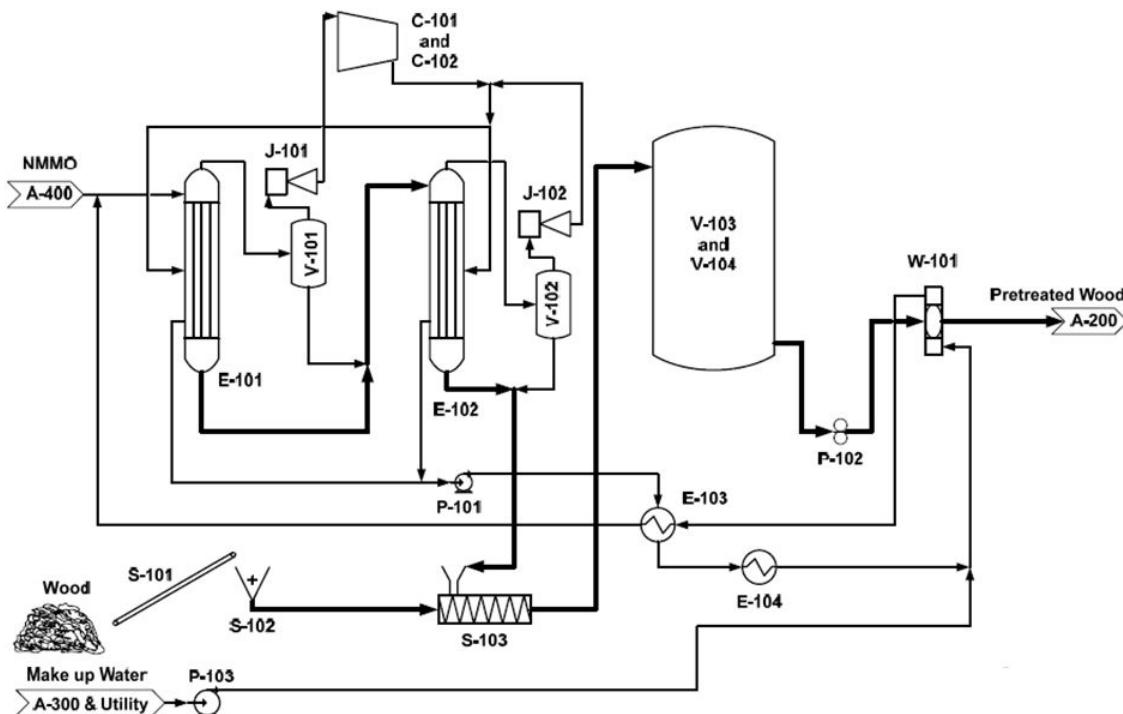
D.2. Genomförande

- 1) Processschema: Grontmij tillsammans med HB utvecklat ett preliminär översiktligt processschema för NMMO-behandling av GROT inklusive tvättning och destillering för separation och återvinning av NMMO. Processschemat utvecklades utifrån de krav som ställs på processen och materialens förutsättningar.
- 2) Teknik: Prosessteget utvärderades teknisk utifrån en eventuell uppskalning och med bästa tillgängliga teknik för att optimera energiflödena. Detta genomfördes av Grontmij baserade på tidigare erfarenheter från energi- och processflöden och energioptimering.
- 3) Energibalans: Efter att prosessteget för behandling med NMMO samt separation och återvinning av behandlingskemikaliet utvecklades gjordes en energibalans med och utan bästa möjliga teknik och utifrån gasutbyte (som bestämdes med satsvisa rötningstest) och de energiinsatser som krävs i form av exempelvis koncentrering av NMMO, värmehållning under behandling, destillering, mm för att nå ett nollresultat. Energiberäkningarna baseras i huvudsak på den utvunna gasens energiinnehåll i förhållande till det tvättvatten som måste destillas, enligt laboratorieförsök. Om energibalansen visar att det krävs betydligt mer energi för att destillera fram NMMO:n ur tvättvattnet än den energi som erhålls via den ökade gasproduktionen, så kommer inte det här prosessteget att fungera energimässigt, trots att adekvat teknik används.
- 4) Slutsatserna redovisas.

Den maximala mängden tvättvatten som får destillas för att nå en balans kommer att uppskattas.

D.3. Process

Figur 1 visar ett processschema för NMNO-behandling, tvätt separation samt återvinning av NMNO för recirkulering. GROT (wood) sönderdelas och behandlas i ett bad med 85 % NMNO i 90 °C under 30 timmar. Materialet tvättas för att nå en renhet som inte hämmar rötningsprocessen. Den inköpta NMNO-lösningen har en koncentration på 50 %. Tvättvattnet och flödena värmeväxlas.



Figur 1. Översiktlig processschema för NMNO-behandling

Figure 1. Process flow diagram on NMNO pretreatment unit for pretreatment of forest residues

Genom en förfinad teknik med värmeväxlare, mekanisk ångkompression och eventuellt MED (Multiple effect Distillation) skulle energiutnyttjandet kunna optimeras. I beräkningarna nedan beskrivs energibalansen med och utan energioptimerande åtgärder.

D.4. Teknik

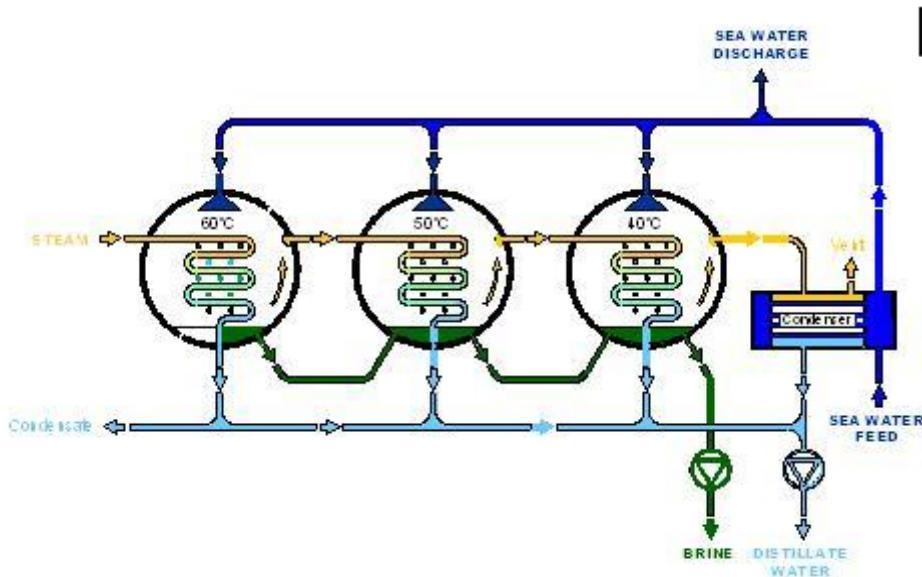
Det finns en uppsjö tekniker för att minska energitillförseln i en process. Nedan beskrivs ett par av de relevanta för NMNO-behandling, inklusive destillering och tvättning.

MED

Multiple Effect Distillation (MED) eller Multiple effect boiling är en process för att avsalta havsvatten. Denna princip för att destillera (koka bort) vatten används även i andra sammanhang och med andra ämnen. Det finns dock inte praktiska försök med olika koncentrationer av organiska lösningsmedel, däribland NMNO.

MED är en förångare som består av flera på varandra följande celler som håller ett specifikt tryck och temperatur. Temperaturen och trycket sjunker för varje nivå, från den första

(varma) cellen till den sista (kalla). Ångan värmeväxlas för varje cell. Varje cell består huvudsakligen av en horisontell rörbunt och den övre delen av bunten sprutas med havsvatten som sedan strömmar ner från röret till ett rör med hjälp av tyngdkrafen. Figur 2 visar en processlayout.



Figur 2. Processlayout av en MED för avsaltning av havsvatten.
(www.entropie.com/en/services/desalination/)

Figure 2. Processlayout of MED used for desalination of seawater

Med denna teknik går att reducera energikostnaderna många gånger om jämfört med konventionell kokning för att reducera vattenmängderna i ett kärl eller en cell. Tekniken tillämpas dock framför allt för avsaltning av havsvatten, med en salthalt på 3-4 % och har inte tillämpats på olika koncentrationer av det organiska lösningsmedlet NMMO. Tvättvattnet från NMMO-processen leds in i cellerna via "Sea Water Feed" enligt figur 2. I cellerna faller ett "rent" kondensat (vatten). Den varma ångan mellan cellerna värmeväxlas kontinuerligt. Det som återstår efter ett antal behandlingssteg är NMMO med en bestämd koncentration som är beroende av hur processen konstrueras.

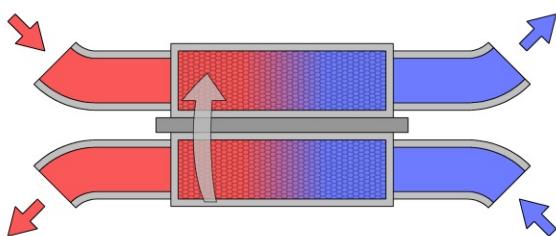
Mekanisk ångkompression

För att minimera energiförlusterna kan mekanisk ångkompression (Mechanical vapour recompression, MVR) också användas. Allmänt används MVR inom industrin eftersom man där har behov av värme vid höga temperaturer, vilket medger möjligheter till små temperaturlyft, till exempel i indunstningsprocesser. Processmediet, oftast vattenånga komprimeras i ett halvöppet system, alltså att ånga komprimeras i en kompressor för att sedan kondensera mot den värmesänka där värmen skall avgas. Den kan även konstrueras med den omvänta konfigurationen med det är en ovanligare konstruktion. Kondensorn byts då mot en förångare (Berntsson 1992).

Vatten är ett lämpligt medium eftersom det har stort latent värme samt varken är giftigt eller brännbart. Ytterliggare en fördel är att den om förutsättningarna är de rätta kan utformas med det vatten som skall värmas även är medium i processen. Nackdelarna är de stora volymsflöden som blir följd om förångningstemperaturerna är låga och därigenom kräver stora dimensioner på rör och kompressor. Det kräver turbokompressorer för vilka vattnets låga molekylvikt kräver att många kompressorsteg används. Av denna anledning är vatten lämpligt endast om höga förångningstemperaturer och/eller låga temperaturlyft krävs. Tekniken är väl utvecklad vid högre temperaturer och finns även i vissa tillämpningar för kylproduktion. Den kan även vara intressant i kaskad med annat medium. Ett medium som klarar temperaturer upp till ca 80 grader som ammoniak kan då användas i den lägre cykeln.

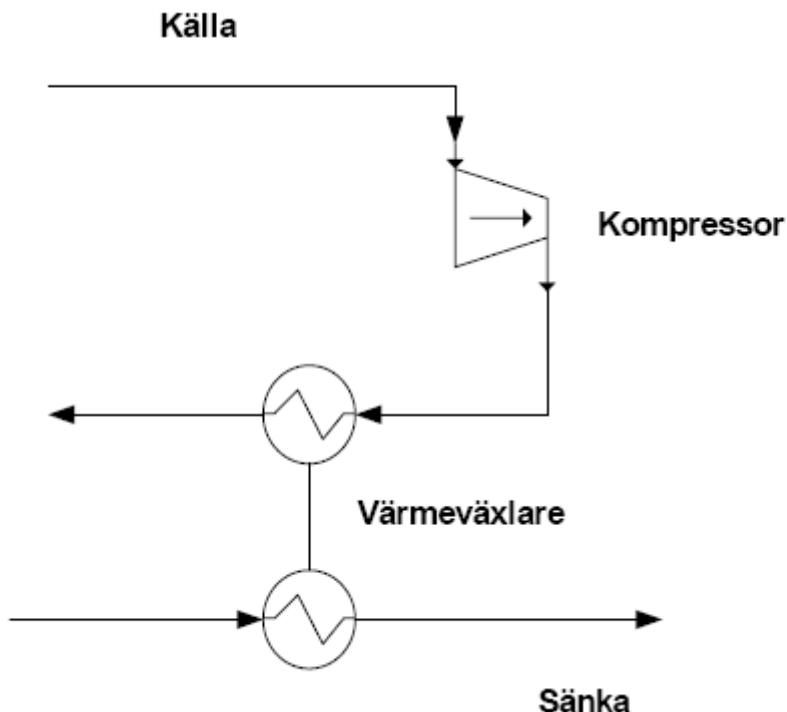
Värmeväxlare

Det finns olika typer av värmeväxlare för att tillvarata energin vid destillering, uppvärmning av NMNO, med mera. De mest energieffektiva är växelflödesvärmeväxlare (Figur 3).



Figur 3. Principskiss för växelflödesvärmeväxlare.

Värmeväxlarna används framför allt i MED-processen (se ovan), men även för att återanvända värmeenergin i den mekaniska ångkompressionen, en förenklad skiss beskrivs i Figur 4.



Figur 4. Där ångan komprimeras i en kompressor för att sedan kondensera mot den värmesänka där värmen skall avges värmeväxlas den två flödena.

D.5. Beräkningar

För att bedöma potentialen för NMNO-behandlingen har en energibalans på processteget utförts. Bedömningen är en grov uppskattning och bygger på följande antaganden:

- Mängden trä i förhållande till mängden NMNO (85 % lösning) är i 1 del trä och 12 delar NMNO.
- NMNO lösningen köps i 50 % koncentration och skall koncentreras till 85 % koncentration.
- NMNO och trädryggen antas ha samma specifika varme som vatten (C_p).
- NMNO behandlingen kräver en uppehållstid på 30h vid 90°C.
- Tvättvattnet måste återvinnas. Det vill säga det vatten som används för att avlägsna NMNO från träet efter NMNO-processen.
- Mängden tvättvattnet i förhållande till mängd processlösning är 1 del trä med NMNO på till 15 delar sköljvattnet.
- Tvättvattnet delas upp i tre lika stora sköljningar med följande koncentration av NMNO i sköljvattnet:
 - 1 sköljningen 60% NMNO (5 liter)
 - 2 sköljningen 20% NMNO (5 liter)
 - 3 sköljningen återvinns inte (5 liter)
- Biogasen antas vara ren metan
- 1kg VS trä producerar $0,146 \text{ m}^3$ gas vid rötning
- Avdunstning av vatten sker med vanlig kokning

Runt dessa förutsättningar så ställs en energibalans upp enligt följande:

Producerad energi i form av biogas = Tillåten energiåtgång i processteget

Ingen hänsyn tas till att energi skall produceras i processen utan all tillgänglig energi från biogasen tillåts att användas. För beräkningen används 1kg VS trä.

A. Energiåtgång i processen

- a) Malning av trä
- b) Koncentrering av NMMO
- c) Uppvärmning
- d) Temperaturhållning av bad
- e) Destillering av tvättvatten

- a) Antagen energi för att mala 1kg VS trä till trädumper blir 1kW i 60 sek = 60kJ
- b) Koncentreringen av NMMO-lösningen från 50 % till 85 % (8,4 kg vatten ångas bort, 20,4 kg NMMO 50 % köps). Koncentreringen består av två delar avkokning av vatten av NMMO-lösningen samt uppvärming av processvätskan till kokning.
- Energiåtgång för att varma upp lösningen till kokpunkten blir 4003 kJ, samt avkokning av vatten för att öka halten NMMO blir 20344 kJ
- c) Uppvärmning av trädumpern samrt processvätskan från 20°C till 90°C behöver 3809 kJ.
- d) För att varmhålla processvätskan vid 90°C i 30h så antas att det motsvarar att varma upp vätskan ytterligare en gång enligt punkt 3 dvs ytterligare 3809 kJ energi skulle behövas.
- e) Destillering av tvättvattnet i olika steg:
 1:a sköljningen (60 % NMMO, 5 liter sköljvatten) = 42559 kJ
 2:a sköljningen (20 % NMMO, 5 liter sköljvatten) = 106437 kJ

Summa energiåtgång beräknas till 181 021 kJ.

Utan en optimering av energiflödena uppgår energiåtgången till över 180 000 kJ.

B. Mängd energi ut ur biogasen

Rötning av 1kg VS trä ger 0,146 m³ metan

Värmevärde på metan= 50 MJ/kg

Densitet på metan= 0,6594 kg/m³

Energi i gasen = 0,146*50000*0,6594 = 4814 kJ

Energiutfall: 4814 KJ

D.6. Energibalans

Enligt denna översiktliga energibalans utan effektiv energioptimering är energiåtgången betydligt större än energiutfallet. Endast cirka 3 % av den tillförda energin erhålls via gasutbytet.

Preliminär och förbättrad process

Genom att tillämpa en kombination av tekniker, bland annat MED/MEB, värmeväxlare och eventuellt MVR kan energibalansen i teorin förbättras drastiskt. HB har även lyckats reducera tvättvattenvolymen med 90 % och det förbättrar balansen ytterligare. NMMO koncentration ökar i tvättvattnet efter filtrering, så det blir mindre vatten att destillera bort..

Tabellen nedan visar energibehovet för att framställa 1 kg VS NMMO-behandlad träflis inför rötning, med och utan förbättrad process med olika tekniska lösningar och principer.

Tabell 1. Energibehov för att framställa NMMO-behandlad träflis, med och utan tekniker för att reducera energibehovet samt med reduktion av tvättvatten (90 %)

Delprocess	Energibehov Preliminär process, kJ		Energibehov Förbättrad process, kJ	
	Energislag	Energislag	Energislag	Energislag
Malning av trä	60	El	60	El
Koncentrering av NMMO	24 000	Värme	4 000	Värme (VX, red. Tryck, MEB)*
Uppvärmning	3 800	Värme	1 000	Värme (VX)
Temperaturhållning av bad	3 800	Värme	1 000	Värme (VX)
Destillering av tvättvatten	149 000	Värme	2 200	El (med MEB + red tryck + VX)* + 90 % mindre tvättvatten
Sönderdelning av träflis, energi för processen, pumpar	Ej inkluderat	El/Värme	Ej inkluderat	El/Värme
Summa	181 000		8 300	

* Referens: S.A.
Kalogirou, 2005

Utbytet via gasen uppgår till 4814 kJ. Med energioptimering blir EROI-index cirka 0,5 (4800/8300).

Sedan tillkommer ”energitjuvar” i form av sönderdelning av träflis, energi för att driva processen, med mera. Det innebär att det behövs ett stort överskott i energibalansen till förmån för NMMO:n

D.7. Slutsatser

Den genomförd uppskattningen av energibehov i processensteget för NMMO-behandling av GROT samt energiinnehållet i den producerade biogasen från enbart GROT visar att det i dagsläget är svårt att få ihop den delströmsprocessen energimässigt, detta trots att vi under projektets gång lyckades få ned vattenbehovet med 90 %. Huvuddelen av energin går åt till att destillera vattnet i syfte att koncentrera upp NMMO för återanvändning.

Det EROI vi uppnådde efter minskad vattenanvändning blev 0,5, vilket betyder att den producerade biogasen innehåller ungefär hälften så mycket energi som vi stoppar in för NMMO-behandling samt återvinning av NMMO för nästa behandling. Dessutom har inte alla energikostnader vid en sådan fullskalig processteg tagits med i beräkningen, och även kostnader för drift, underhåll och kapital tillkommer. Hade energibalansen gjorts baserat på primärenergi (påverkar framför allt siffrorna för elenergi) hade det uppskattade EROI blivit ännu lägre. I princip behövs det därför ett stort överskott i processen, alltså ett EROI långt över 1, för att metoden ska fungera kommersiellt vid en anläggning där enbart GROT behandlas och rötas enligt vår bedömning. En ytterligare kommentar är att vi har baserat våra energiberäkningar på att den bästa möjliga tekniken används. Denna teknik är i dagsläget kostsam och kanske inte ens tillämpbar på detta material.

Lignocellulosika material kan dock inte tillämpas till rötning som enbart substrat, i o med att näringssbalansen för rötningen skulle inte fungera på grund av kvävebrist. I praktiken kan behandlad GROT användas som en delström i en samrötningsprocess där andra kväverika substrat också ingår. Hur mycket gas produceras i en sådan samrötningsprocess beror på sammansättning av de olika substratströmmar som ingår, samt blandningsförhållanden. Den detaljerade tekno-ekonomiska utvärderingen utfördes därför på en samrötningsprocess där GROT rötades tillsammans med hushållsavfall.

D.8. Referenslista

Berntsson, U. 1992. I. URL:http://effsysplus.se/wp-content/filesystem/tidigare_program/effsys1/2.%20V%C3%A4rmepumpssystem/H%C3%B6gtemperatursystem%20H21/SR-H21-H%C3%B6gtemperatursystem.pdf. 2012-09-01.

Kalogirou, S. A. , 2005. Seawater desalination using renewable energy sources. Progress in Energy and Combustion Science 31 (2005) 242–281.

Processes for sea water desalination, 2012. I.
URL: <http://www.entropie.com/en/services/desalination/>. 2013-02-26



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