

Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte

Ilona Sárvári Horváth

Maria del Pilar Castillo

Anders Lorén

Lena Brive

Susanne Ekendahl

Roger Nordman

Mija Kanerot

Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte

Pretreatment of different waste streams for improvement in biogas production

Ilona Sárvári Horváth; Höskolan i Borås

Maria del Pilar Castillo; JTI

Anders Lorén; SP

Lena Brive; SP

Susanne Ekendahl; SP

Roger Nordman; SP

Mija Kanerot; Borås Energi & Miljö AB

Projektnummer WR-12

År: 2008 - 2010

WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 Borås

www.wasterefinery.se

wasterefinery@sp.se

ISSN 1654-4706

Sammanfattning

Biologisk nedbrytning av organiskt avfall från hushåll och industri till biogas används redan idag. Tekniken är mycket viktig för att kunna uppnå de miljömål som vårt samhälle ställer för en hållbar utveckling. Att erhålla en ökad mängd biogas ur samma mängd substrat har en avgörande ekonomisk betydelse. Samtidigt är alternativa råvaror för biogasproduktion av stort intresse. Syftet med vår studie var att finna lämpliga förbehandlingsmetoder som öppnar molekylstrukturen hos svårnedbrytbara biopolymerer, och på så sätt göra kolet tillgängligt för mikroorganismer inom efterföljande biologisk nedbrytning och rötning till biogas.

Studien visar att förbehandling kan öppna nya dörrar för biogasproduktionen. Behandling av pappersavfall med ångexplosion fördubblade metanproduktionen och 400 Nm³ CH₄/ton papper kunde fås. En ny förbehandlingsmetod har också testats, där det miljövänliga lösningsmedlet N-metylmorfolin-N-oxide (NMMO) användes på lignocellulosa-rikt skogs- och jordbruksavfall. NMMO-behandlad granflis gav upptill 25 gånger mer metan (250 Nm³ CH₄/ton gran) jämfört med det obehandlade materialet. Förbehandlat halm gav upp till sex gånger högre metanproduktion (200 Nm³ CH₄/ton halm), medan produktionen från kertainrikt fjäderavfall ungefär fördubblades (omkring 400 Nm³ CH₄/ton fjädrar) efter antingen enzymatisk eller kemisk behandling, samt biologisk behandling med en genmodifierad bakterie, *Bacillus megaterium*.

Vinsten i ökning i metanutbytet efter ett förbehandlingssteg bör dock vägas mot ett eventuellt ökat energibehov som förbehandlingen innebär. En studie har därför utförts där energibalansen beräknades för en biogasanläggning med eller utan förbehandling. I beräkningsmodellen användes data som framtagits under rötning av pappersavfall behandlade med ångexplosion. Resultaten visar att ett behandlingssteg med ångexplosion är ett mycket intressant alternativ till ett hygieniseringssteg. Biogasproduktion ökar med ca 7.5 % samtidigt som värmebehovet minskar med 21 % (349 300 kWh) per år, om 10 % ångbehandlade pappersavfall blandas i processen istället för motsvarande mängd hygieniserat avfall.

Satsvisa rötningsförsök ger metanutbyten och nedbrytningshastigheter på förbehandlade och obehandlade material som sedan kan jämföras, medan kontinuerliga rötningsförsök möjliggör utvärdering av långsiktiga effekter av förbehandlingen för efterföljande rötning. Under kontinuerliga rötningsförsök testades därför obehandlat eller förbehandlat pappersavfall inom en samrötningsprocess. Det var emellertid svårt att fastställa effekter av behandlingen, eftersom avfallsblandningens egenskaper hade större påverkan på samrötningsprocessen än förbehandling av pappersfraktionen i sig. Resultat från den kontinuerliga rötningen visade dock att en förändring i substratsammansättningen kan stabilisera rötningsprocessen med uppemot 30 % ökning i metanproduktion jämfört med metanproduktion av den ursprungliga avfallsblandningen. Detta öppnar nya specifika frågeställningar om hur blandströmmarnas sammansättning påverkar biogasproduktionen, och hur råvarornas, förbehandlade eller obehandlade, strukturella och kemiska egenskaper påverkar rötningsprocessen. Dessa frågeställningar kan stå som centrala punkter inom framtida strategiska forskning i det biologiska området.

Nyckelord: biogasproduktion, förbehandling, svårnedbrytbara avfallsfraktioner, lignocellulosa, keratin, energibalansberäkning, satsvis rötning, samrötning.

Summary

Biological breakdown of organic municipal and industrial waste to biogas is already in use today. The technology is of outmost importance to attain the environmental goals that our society has set regarding to sustainable development. Of decisive economic importance is the ability to obtain an increased amount of biogas from the same amount of substrate. Alternative resources for biogas production are at the same time of great interest in order to enable a large expansion of biogas production. The goal of applying a suitable pretreatment step before anaerobic digestion is to open up the molecular structure of inaccessible biopolymers in order to facilitate access to the carbon for microorganisms involved in biological breakdown and fermentation to biogas.

Our study shows that introducing a pretreatment step opens new perspectives for biogas production. Treatment of paper residuals by steam explosion increased methane production up to 400 Nm³/ton dry matter, to a double amount of methane yield compared to that of untreated paper. A novel method for pretreatment with an environment-friendly solvent N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) was also tested on lignocellulose-rich waste fractions from forest and agricultural. The NMMO-treatment increased the methane yields of spruce chips and triticale straw by 25 times (250 Nm³/ton dry matter), and by 6 times (200 Nm³/ton dry matter), respectively, compared to that of the untreated materials. Keratin-rich feather waste yielded around 200 Nm³ methane/ton dry matter, which could be increased to 450 Nm³/ton after enzymatic treatment and to 360 Nm³/ton after either chemical treatment with lime, or after biological treatment with a recombinant bacterial strain of *Bacillus megaterium*.

However, the gain in increased amount of methane after a pretreatment step should be weighted against a possible increase in energy usage generated by the pretreatment. We have therefore performed a case study in which the energy balance for a biogas plant was calculated. We have calculated the changes that occur if a pretreatment step was included in the process. For the calculations data obtained during anaerobic digestion of paper waste treated by steam explosion were used. The results showed that while the methane production is increasing by 7,5 % the energy need of the process is decreasing by 21% when a pretreatment step by steam explosion is used instead of a hygienisation step.

Batch anaerobic digestion gives methane yields and breakdown rates on pretreated and untreated material, which then can be compared, while continuous anaerobic digestion experiments enable evaluation of the long-term effects of the pretreatment. During the continuous anaerobic digestion experiments untreated or pretreated paper waste was tested in a co-digestion process with an existing waste mixture from Sobacken's biogas plant. However, it was hard to discern the effects of the treatment because the composition and characteristics of the waste mixture had larger impact on the co-digestion process than the pretreatment of the paperfraction part by itself. Nevertheless, our results of the continuous digestion most interestingly showed that a change in substrate composition can stabilize the digestion process with the effect of a 30 % increase in methane production compared to that of the existing original waste mixture. This raises new specific questions on how the composition of mixed-flows influences the biogas production and on how the structural and chemical characteristics of substrate resources, pretreated or untreated, affect the anaerobic digestion. These questions can be central points in future strategic research within the biological waste management area.

Keywords: biogas production, pretreatment, difficult-to-digest waste fractions, lignocellulose, keratin, energy balance calculation, batch anaerobic digestion, co-digestion.

Förkortningar

TS	Total Solids – torrsubstans halt
VS	Volatile Solids – glödförlust
VFA	Volatile Fatty Acids – flyktiga fettsyror
sCOD	soluble Chemical Oxygen Demand – halten av kemisk syreförbrukande ämnen i lösning
TOC	Total Organic Carbon – halten av kol i organiskt material
TIC	Total Inorganic Carbon – halten av kol i oorganiskt material
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry – en analys method som kan ge en kvantitativ jämförelse mellan olika ytors kemiska sammansättning
NMMO	N-methylmorpholine-N-oxide – ett organiskt lösningsmedel som används idag i fiberproducerande industriella processer
UP	Untreated Paper – obehandlat pappersavfall
TTP	Thermal Treated Paper – pappersavfall behandlat med ångexplosion vid 190 °C för 10 min
CTP	Chemical Treated Paper – pappersavfall behandlat med ångexplosion vid 190 °C för 10 min med tillsats av 2 % NaOH
BTS	Buffer Tank Substrat – avfallsblandning som vanligtvis rötas idag vid BEMAB's biogasanläggning (Sobacken)
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor – rötkammare som har använts för laboratorieförsök vid kontinuerlig rötning
HRT	Hydraulic retention Time – uppehållstid, en processparameter vid kontinuerlig rötning
GMO	Genmodifierad organism

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	9
1.1	PROBLEMDISKUSSION	9
1.2	PROBLEMFORMULERING OCH MÅL	9
1.3	AVGRÄNSNINGAR	10
2	BAKGRUND	11
3	MATERIAL OCH METODER	13
3.1	MATERIAL	13
3.2	FÖRBEHANDLING	13
3.3	KARAKTERISERING AV SUBSTRAT FÖRE OCH EFTER BEHANDLING	15
3.4	FRAKTIONERING	16
3.5	SATSVISA OCH KONTINUERLIGA RÖTNINGSFÖRSÖK	16
3.6	ENERGIBALANSBERÄKNINGAR	19
4	RESULTATREDOVISNING OCH RESULTATANALYS	21
4.1	FÖRBEHANDLING OCH RÖTNING AV PAPPERSAVFALL FRÅN NORDISK PAPPERSINDUSTRI	21
4.2	ENERGIBALANSBERÄKNING - EN FALLSTUDIE	36
4.3	NMMO BEHANDLINGENS EFFEKTER UNDER EFTERFÖLJANDE RÖTNING AV LIGNOCELLULOSA MATERIAL	37
4.4	FÖRBEHANDLING OCH RÖTNING AV FJÄDERAVFALL	39
5	SLUTSATSER	43
6	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	44
7	LITTERATURREFERENSER	46

Bilagor

A	KARAKTERISERING AV SUBSTRAT FÖRE OCH EFTER BEHANDLING	53
B	RÖTNING AV OBEHANDLADE OCH BEHANDLADE LIGNOCELLULOSA MATERIAL	56
C	STATISTISK UTVÄRDERING AV FÖRBEHANDLING AV PAPPERSAVFALL	67
D	ENERGIBALANSBERÄKNINGAR - EN FALLSTUDIE	70
E	FÖRBEHANDLING OCH RÖTNING AV FJÄDERAVFALL	82

1 Inledning

1.1 Problemdiskussion

Biologisk nedbrytning av organiskt avfall från hushåll och industri till biogas är mycket viktig för att kunna uppnå de miljömål som samhället har för en hållbar utveckling och för ett fossilbränslefritt samhälle. Att erhålla en ökad mängd biogas ur samma mängd substrat kan vara av avgörande ekonomisk betydelse. Ett sätt att uppnå detta är att förbehandla substraten, vilket idag är ett område där mer kunskap behövs.

En ökad möjlighet att ta emot mer av svårsmältbara substratfraktioner ökar biogasanläggningarnas råvarutillgång och flexibilitet. En lämplig förbehandling kan även ge hygienisering av materialet. Termisk och kemisk förbehandling alltså har många positiva effekter, men det är också viktigt att kartlägga och undersöka eventuella negativa effekter, såsom hämning av nedbrytningsprodukter från t ex fenolliknande substanser som bildas vid nedbrytning av lignin eller ökat energibehov. Detta ger även underlag för hur framtida insatser bör prioriteras bl a med avseende på hur förbehandling påverkar hanteringssegenskaperna. En modell för energibalansberäkning har också tagits fram för att utvärdera förbehandlingarnas övergripande energieffektivitet.

1.2 Problemformulering och mål

Projektet består av en labstudie som fokuserade på att undersöka, och med hjälp av statistiska metoder optimera, olika behandlingsmetoder för homogena svårnedbrytbara avfallsfraktioner, såsom papper, halm, skogsavfall och fjädrar. Avfallsfraktioner som undersöktes valdes utifrån att de representerar typmaterial. Cellulosa- och lignocellulosarikt avfallsmaterial utgör en stor del av samhällets avfallsströmmar och lämpar sig att förbehandlas. Ett ökat utbyte av dessa kan därför ha stor betydelse för den totala biogasproduktionen i landet. Keratin tillhör gruppen strukturella proteiner och är svårnedbrytbar jämfört med andra proteiner.

Delmålen var följande:

- att uppnå ett ökat utbyte av biogas med upp till 50 % genom att introducera optimerade förbehandlingssteg för de utvalda svårnedbrytbara avfallsfraktioner innan rötning
- ta fram optimerad förbehandlingsmetod för de utvalda svårnedbrytbara avfallsfraktionerna samt blandningar av dessa med källsorterat hushållsavfall
- ökad kunskap om vilka fraktioner i avfallsmaterialen som ger mest bidrag till biogasproduktionen
- resultat som också leder till ökade möjligheter att behandla mer svårnedbrytbart avfall hos biogasanläggningar dvs ökad råvarutillgång och råvaruflexibilitet

- projektet utgör de två första åren av två doktorandprojekt vilket ska resultera i publikationer i internationella tidskrifter, samt andra rapporter och utökad nätverk både nationellt och internationellt.

1.3 Avgränsningar

Projektet utgör en laboratoriestudie där olika svärnedbrytbara lignocellulosa och keratinrika avfallsfraktioner behandlades inför rötning. Alla delmoment, dvs förbehandling, karakterisering, fraktionering, satsvisa och kontinuerliga rötningsförsök, samt energibalansberäkning utfördes enbart i samband med pappersavfall från Nordens Pappersindustri AB eftersom denna avfallsfraktion är ett bra exempel på ett svärnedbrytbart lignocellulosa material.

Energibalansberäkningen var en fallstudie där tre olika scenarier jämfördes. Systemgränsen för energibalansberäkningsmodellen har dragits såsom visas i Figur 3.6.1 i kapitel 3.6.

Andra lignocellulosa material såsom, gran och rågvete halm undersöktes inom förbehandling och efterföljande satsvisa rötning. Inom gruppen keratinrika material utfördes olika behandlingar (kemisk, enzymatisk och biologisk) på fjäderavfall. Därefter utvärderades effekten av förbehandlingarna genom satsvisa rötningsförsök.

2 Bakgrund

Rötning av organiska avfallsströmmar (t ex från hushåll och industri eller från skogs- och jordbruket) leder till produktion av ett förnybart miljövänligt bränsle i form av biometan. Utröttningsgraden dvs minskning i VS halten (glödförlust) i avfallsfraktioner är normalt den faktorn som används för att mäta effektiviteten i metanproduktionen. Detta är ett mått på nedbrytbarheten som varierar kraftigt beroende på sammansättningen av råvaran som förs in i biogasprocessen [1]. De fraktioner som är svåra att knäckas inom den biologiska nedbrytningen samlas därför i rötresten utan att kunna utnyttjas för metan produktion.

Exempel på svårnedbrytbara fraktioner är keratinrika eller lignocellulosa rika avfallsfraktioner. Keratiner tillhör till familjen strukturella proteiner. Denna hård och olösbar struktur bildar skalor för reptiler, fjädrar för fåglar, eller hår och klor/naglar för däggdjur. Lignocellulosa består av cellulosa, hemicellulose, lignin samt flera inorganiska ämnen [4]. Cellulosa, också kallas β -1-4-glukan, är en polymer av glukosmolekyler med cirka 2000 upptill 27000 glukos enheter [5, 6]. Glukoskedjorna packas med hjälp av vätebindningar till så kallade elementära fibriller bestående av ca 36 kedjor och har en bred av 3 till 4 nm, men det har rapporterats om även större 16 nm breda kristallin fibriller [7]. Dessa små fibriller packas sedan till microfibriller, mha amorfa polymerer såsom hemicellulosa samt pektin och till sist allt detta sammanfogas och täckas av lignin. Den microfibrillerna bildar ofta buntar så kallade macrofibriller [5].

För att kunna producera en ökad mängd metan från dessa svårnedbrytbara biopolymerer, måste vi öppna strukturen i materialet i syfte att kunna nå den komplexa molekystrukturen för nedbrytning till enklare molekyler. Detta kan ske genom kemiska, enzymatiska eller biologiska behandlingar. Tabell 2.1. sammanfattar de vanligaste behandlingsmetoderna. Principen bakom alla dessa behandlingar är det samma. Genom att bryta ned strukturen i den fasta fasen i substratet frigörs enkla molekyler som löses ut till den flytande fasen och på så sätt blir de lätt tillgängliga för mikrober inom den anaeroba nedbrytningskedjan. Som följd av detta ökas nedbrytningshastigheten och mer metan kan produceras. Mängden substanser minskar i rötresten och allt detta resulterar i en ökad utröttningsgrad.

Syftet med det här projektet var att hitta optimala förbehandlingar för svårnedbrytbara avfallsfraktioner. Vissa förbehandlingsmetoder tillämpas redan idag för storskalig biogasproduktion. Cambi AS, t ex är ett norskt företag som har utvecklat en så kallad ”Thermal Hydrolysis Process” som tillämpas för behandling av avloppsslam i första hand. Behandlingen sker vid hög temperatur och högt tryck, vilket gör att slammet steriliseras och att viskositeten minskar innan rötning. Tanken bakom denna förbehandlingsmetod är liknande till det vi har introducerat i vår studie dvs att öppna strukturen och göra det organiska materialet lösligt. Däremot baseras Cambi metoden enbart på termisk behandling. Inom vår studie har vi testat och optimerat olika metoder för olika svårnedbrytbara material för att hitta den optimala behandlingsmetoden för varje materialtyp.

*Tabell 2.1. Olika förbehandlingsmetoder inför biogas produktion.**Table 2.1. Pretreatment methods for biogas processes.*

Förbehandlingsmetoder		Litteraturreferenser
Fysiska	• Mekanisk (grinding) • Sedimentering • Centrifugering • Ultrafiltrering • Ultraljud • Microvågsbehandling • γ-strålning • Högfrekventa Elektriska Pulser	[8, 9] [88] [10 – 16] [59 – 61] [58] [62]
Fysikokemiska & Kemiska	• Ånga • Väteperoxid • Syror ○ ättiksyra ○ nitritsyra ○ Väteklorid syra • Baser ○ NaHCO_3 ○ Ca(OH)_2 ○ NaOH • Gaser ○ Ammonia ○ Ozon ○ Syre	[17-29] [44] [30] [30, 31] [32] [14] [33] [34 – 43] [17, 18] [46 – 48] [49 – 52] [53 – 55]
Biologiska	• Mha Microorganismer, t ex olika bakterier och svampar • Enzymer, t ex keratinas	[56, 57] [89]

3 Material och metoder

3.1. Material

Inom gruppen för lignocellulosa material har vi använt en pappersavfallsblandning bestående av tre sorters pappersrullar från Nordisk Pappersindustri, samt skogsavfall och rågvetchalm från trakterna nära Borås. Det keratinrika fjäderavfallet hämtades från ett kycklingslakteri.

3.2. Förbehandling

3.2.1. Förbehandling av pappersavfall

Pappersavfallet behandlades både i oljebad (icke explosiv behandling) samt med ångexplosion i hydrolysanläggningen (explosiv behandling). Vid behandlingen varierades temperatur (mellan 150 och 220 °C, koncentration (mellan 0 och 2 %) av tillsatta kemikalier (NaOH och/eller H₂O₂), samt behandlingstid (10 till 30 min).

Med hjälp av statistisk utvärdering beräknades behandlingseffekter, konfidensintervall och standardavvikelser. Metanutbyten (mättes i trippletter), respektive mängden av lösta kemisk syraförbrukande ämnen (sCOD, som mättes i duppletter) användes som responsvariabel.

Försöksdata analyserades i programvaran MINITAB[®] med hjälp av modulerna "Response Surface Design" samt "ANOVA General Linear Model" och "One-way ANOVA". För tolkningen av behandlingseffekter användes en signifikansnivå (p-värde) av 0,05 [63].

Detaljerad beskrivning av statistisk utvärdering återfinns i Bilaga C.

3.2.2. Förbehandling med en organisk solvent, N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO)

Kommersiell klass NMMO lösning (50 % w/w) användes för alla behandlingar. Behandlingstemperatur var 130°C (oljabad) och behandlingstiden varierades mellan 1, 3 och 15 timmar.

3.2.3. Förbehandling av fjädrar

Fjädrarna behandlades på tre olika sätt, genom kemisk, enzymatisk och biologisk behandlingsmetod.

För kemisk behandling användes kalk (Ca(OH)₂) under olika förhållanden:

- behandlingstid: 30 min, 1h och 2h
- temperatur: 100 °C, 110 °C och 120 °C
- tillsats av Ca(OH)₂: 0g/g, 0,1 g/g och 0,2g/g TS fjädrar.

Ca-innehållet har återvunnits mha att bubbla CO₂ gas genom de behandlade proven, som ledde till både Ca-utfällning i form av CaCO₃ samt rätt pH-justering.

För enzymatisk behandling användes ett kommersiellt enzym Savinase® (Novozymes, Danmark). Enzymtillsatsen varierades mellan 0, 8, 40 µl enzym/ml reaktionsblandning. Behandlingstiden varierades mellan 0, 2, och 24h innan den anaeroba rötningen påbörjades. Inför den enzymatiska behandlingen utfördes även ett extra termiskt behandlingssteg (120°, 10 min i autoklav) för vissa prover. Tabell 3.2.1 sammanfattar försöksplaneringen.

Tabell 3.2.1. Försöksplanering för enzymatisk behandling av fjäderavfall

Table 3.2.1. Experimental design for enzymatic treatment of chicken feather waste

Faktor	Typ	Nivåer	Värden
Behandlingstid	fix	3	0, 2, 24 (h)
Enzym konc.	fix	2	8 , 40 (µl/ml)
Extra termisk behandling	fix	2	Nej / Ja

Den biologiska nedbrytningen av fjädrar utfördes enligt metod som beskrivs av Balázs[65]. För behandlingen användes en modifierad bakteriestam av *Bacillus megaterium* med keratinas aktivitet.

3.3. Karakterisering av substrat före och efter behandling

Filtrering med glasfiberfilter (GFA, 1.6 µm) har använts för att skilja åt de fasta och flytande faserna innan analys. Analyser av respektive faser utfördes sedan enligt Tabell 3.3.1.

Tabell 3.3.1. Olika analyser för karakterisering av obehandlat och behandlat lignocellulosa material och dess syfte.
Table 3.3.1. Different analyses performed for the characterization of untreated vs pre-treated lignocellulosic materials and their purposes.

Analys av filtrat

<i>Analys</i>	<i>Syftar till att ge information om</i>
Glödförlust	Förändring i halt organiskt material
Kol och kväve	Förändring i förhållandet mellan kol och kväve i löst material
Kemisk syreförbrukning (COD)	Förändring i halt oxiderbart kol i löst material
Fenolinnehåll	Nedbrytning av lignin
Alifatiska syror	Nedbrytning av hemicellulosa
Olika sockerarter	Nedbrytning av hemicellulosa och cellulosa
Furfural, HMF	Nedbrytning av hemicellulosa och cellulosa
Ammonium	Förändring i ammoniuminnehåll i löst material

Analys av fast material

<i>Analys</i>	<i>Syftar till att ge information om</i>
Torrsvikt (TS)	Förändring i massa på fast material
Glödförlust (VS)	Förändring i halt organiskt material
Kol, kväve och väte	Förändring i förhållandet mellan kol, kväve och väte i fast material
Totalfett	Förändring i fetthalt i fast material
Totalcellulosa, lignin och extraktivämnen	Förändring i halt av dessa ämnen i fast material
TOF-SIMS	Bestämning av strukturella förändringar

Den lösta protein halten i flytande fraktionen av fjäderhydrolysat prover bestämdes med Bradford metoden [69] med bovine serum albumin (BSA) som referens.

Detaljerad beskrivning av de olika metoderna återfinns i Bilaga A.

3.4. Fraktionering

En litteraturstudie med syfte att hitta information om vad som utförts tidigare inom fraktionering av förbehandlat lignocellulosa-rikt material utfördes först, som visade att separation med filtrering var en vanlig metod. Först undersöktes de pappersprover (provmarkering indikeras i parantes) som förbehandlades i oljebad:

- 190 °C 30 min 2 % NaOH (S2-P0-190°-30 min)
- 220 °C 30 min 2 % NaOH, 2 % H₂O₂ (S2-P2-220°-30 min)
- 190 °C 30 min 2 % H₂O₂ (S0-P2-190°-30 min)
- 220 °C 30 min 0 % NaOH, 0 % H₂O₂ (S0-P0-220°-30 min)
- obehandlat prov som nollprov.

Sedan har arbetet gått vidare med pappersprover som behandlades med ångexplosion och följande prover valdes ut för vidare fraktionering och rötningsförsök:

- S2-P0-190°-10 min
- S2-P2-220°-10 min
- S0-P0-190°-10 min
- obehandlat prov som nollprov.

De ofraktionerade och fraktionerade pappersprover utvärderades inom rötningsförsök baserade på ISO 14853 [70] metoden. Ymp för försöket hämtades från Sobacken's biogasanläggning och inkubering skedde under termofila förhållanden i 55°C. Även blank och positiv kontroll (Avicel cellulosa-pulver) har använts. GC-mätning av gasinnehåll i provkärlen (CO₂, CH₄, N₂, O₂ samt H₂) utfördes efter 5 dygn, 10 dygn och på slutet efter 45 dygn.

3.5. Satsvisa och kontinuerliga rötningsförsök

Effekten att förbehandlingen verifieras genom satsvisa och kontinuerliga rötningsförsök. Under satsvisa försök får man fram information om metanpotential samt nedbrytningshastighet/kinetik under rötning av behandlat jämfört med icke behandlat material, medan med kontinuerliga biogasförsök kan långtidseffekter och eventuella hämningseffekter under rötningsprocessen undersökas.

3.5.1. Satsvisa rötningsförsök

Satsvisa rötningsförsök av samma prover har utförts på tre olika ställen enligt tre olika metoder.

SP	metod ISO 14853 [70]
HB	metod som utvecklades vid DTU [71]
JTI	enligt Figur 3.5.1., där gasproduktionen beräknades från trycket i flaskorna som mätts regelbundet.

Det var intressant att undersöka hur väl resultat överensstämmer med varandra när olika metoder används.

CH₄ och CO₂-produktionen följdes upp genom att regelbundet ta gasprover som analyserades med gaskromatograf. Ymp har hämtats från Sobackens biogasanläggning vid rötningsförsök på HB och SP, däremot för rötningsförsök på JTI hämtades ymp från en biogasanläggning nära Uppsala. I varje rötningsserie användes även avjoniserat vatten och ymp som blank, för att kunna fastställa gasproduktion från ympen.



Figur 3.5.1. Glasflaskor som användes under satsvisa rötningsförsök.

Figure 3.5.1 Glass flasks used in the batch trials.

3.5.2. Kontinuerlig rötning

Inom det första försöket utvärderades metanproduktion från termiskt behandlat papper (TTP) – som behandlades med ångexplosion vid 190°C under 10 min. Den kontinuerliga rötningen skedde i CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) reaktorer (Figur 3.5.2).



Figur 3.5.2. Tre CSTR bioreaktorer som användes i kontinuerliga rötningsförsök.

Figure 3.5.2 Three CSTR bioreactors were used in the continuous digestion trials.

För att undvika näringsämnesbegränsning har behandlat eller obehandlat papper blandats med buffert tank substrat (BTS1). BTS1 var en substratblandning som under tidsperioden då försöket pågick har använts i BEMAB's biogasanläggning vid Sobacken. Två parallella kontroller kördes igång, en med obehandlat papper ("Untreated paper – UP") i samrötning med BTS1 och den andra med enbart BTS1. Två olika operativa uppsättningar testades enligt data i Tabell 3.5.1. BTS1 och ymp hämtades från BEMAB i april 2009.

Tabell 3.5.1. Substrat och driftsparametrar det första kontinuerliga rötningsförsöket.**Table 3.5.1.** Substrates and operational parameters in the first continuous digestion experiment.

Re ak tor	Substrat	Driftsparameter set 1 2.0 g VS/L/dag; HRT: 25 dagar g VS _{BTS} :g VS _{Papper} = 3:1		Re ak tor	Substrat	Driftsparameter set 2 2.0 g VS/L/dag; HRT: 20 dagar g VS _{BTS} :g VS _{Papper} = 2:1	
		BTS	UP or TTP			BTS	UP or TTP
		(g VS/L/d)	(g VS/L/d)			(g VS/L/d)	(g VS/L/d)
1	BTS1 + UP	1.5	0.5	4	BTS1 + UP	1.3	0.7
2	BTS1 + TTP	1.5	0.5	5	BTS1 + TTP	1.3	0.7
3	BTS1	1.5	-	6	BTS1	1.3	-

“BTS1: Buffer tank substrat – 1; TTP: termiskt behandlat papper; UP: obehandlat papper”

“BTS1: Buffer tank substrate – 1; TTP: thermal treated paper; UP: untreated paper”

I det andra försöket bestämdes metanpotential av kemiskt behandlat papper (CTP – behandlat med ångexplosion vid 190 °C under 10 min med tillsats av 2 % NaOH). Liksom i det första kontinuerliga försöket CTP utvärderades vid samrötning med buffert tank substrat (BTS2). Även nu har två parallella kontroller startats, en med obehandlat papper (UP) och den andra med enbart BTS2 (Tabell 3.5.2). Förhållandet i samrötningen var 3:1, dvs. 3/4 av VS belastning kom från BTS2 och 1/4 från obehandlat eller behandlat papper. Ymp och BTS2 hämtades från Borås i september 2009.

Tabell 3.5.2. Substrat och driftsparametrar för det andra kontinuerliga rötningsförsöket.**Table 3.5.2** Substrates and operational parameters in the second continuous digestion experiment.

Reaktor	Substrat	Driftsparameter – set 1 1.7 g VS/L/d; 25 HRT g VS _{BTS} : gVS _{Papper} = 3:1	
		BTS2	UP or CTP
		(g VS/L/d)	(g VS/L/d)
1	BTS2 + UP	1.3	0.4
2	BTS2 + CTP	1.3	0.4
3	BTS2	1.3	-

BTS2: Buffer tank substrat – 2; CTP: kemiskt behandlat papper; UP: obehandlat papper

BTS2: Buffer tank substrate – 2; CTP: chemical treated paper; UP: untreated paper

Båda kontinuerliga rötningförsök utfördes under termofila förhållanden (55 °C). Reaktorerna matades dagligen. Mängden metan, TS, VS, pH, NH₄⁺, VFA analyserades efter att processen pågått under tre uppehållstider.

Detaljerad beskrivning om hur de olika satsvisa och kontinuerliga rötningsförsöken utfördes finns i Bilaga B.

3.6. Energibalansberäkningar

3.6.1. Generell processbeskrivning

Inkommande råvara blandas med processvatten och färskvatten till ett substrat. Detta har normalt en torrhalt på ca 2-5%. Substratet förs till en bufferttank antingen direkt, eller via ett hygieniseringssteg, beroende på råvarans beskaffenhet. Vissa fraktioner såsom animaliskt avfall måste enligt lag hygieniseras i en timma vid 70°C [72]. I vissa fall kan undantag göras från denna bestämmelse så att temperaturen kan hållas lägre förutsatt att uppehållstiden ökas. Substratet förs sedan till rötkammaren där substratet rötas till biogas. Upphållstiden i rötkammaren kan variera kraftigt, men normalt ligger uppehållstiden på ca 20 dagar. Biogasen som bildas avskiljs och renas vidare beroende på slutanvändningsområde. Rötresten avvattnas och det processvatten som erhålls som en fraktion kväverenas och återanvänds som spädvatten.

I den studerade applikationen av hydrolys tillsätts mättad ånga av ca 180-250 grader under en kortare tid (10- 30 minuter) till en hydrolysreaktor. Vid hydrolysen sönderdelas de organiska fraktionerna i substratet vilket gör detta lättare att röta till biogas i den efterföljande rötkammaren.

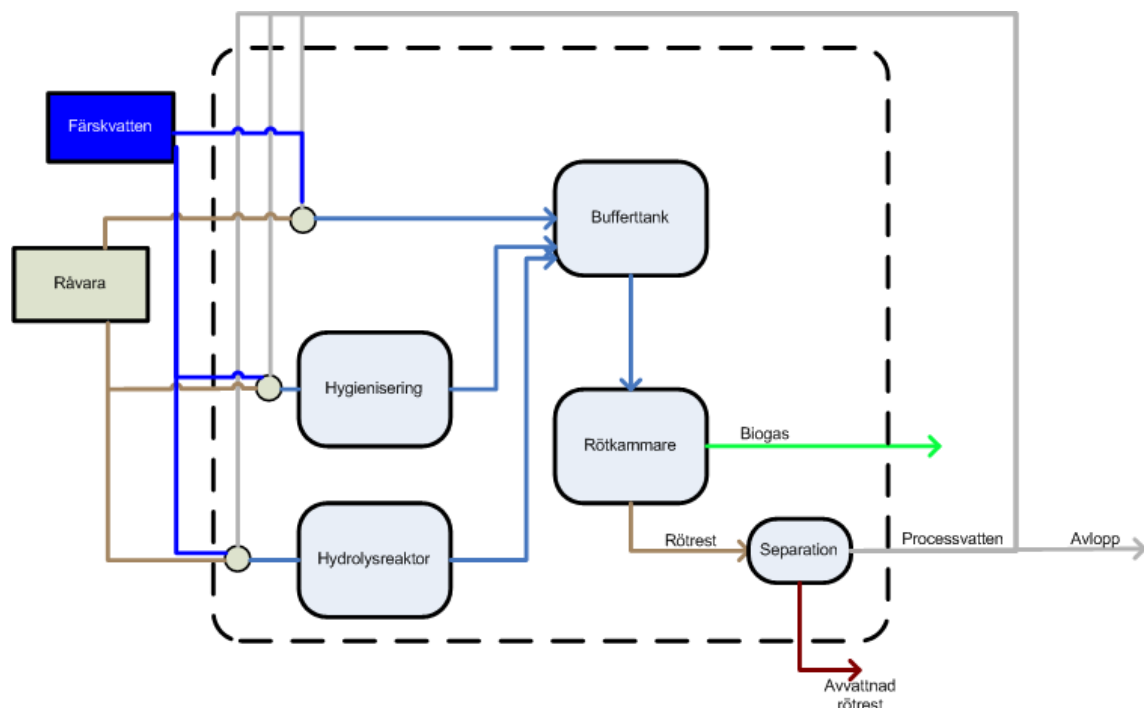
I projektet har tre fall studerats:

- Hygienisering av svårrötat substrat i en hygieniseringsreaktor, samt direkt rötning tillsammans med lättrotat substrat,
- Behandling av svårrötat substrat med ångexplosion i en hydrolysreaktor, samt direkt rötning tillsammans med lättrotat substrat,
- Direkt samrötning av både lätt- och svårrötat substrat.

Skillnaden mellan dessa tre fall är att biogasproduktionen skiljer sig åt beroende på om man har förbehandling eller inte, samt att energibehovet för att uppnå betingelserna i förbehandlingsstegen skiljer sig åt också. Syftet med den här delen av projektet har varit att jämföra dessa tre fall och dra slutsatser om den totala energiinsatsen i förhållande till den eventuella utbytesökning som kan nås med hydrolys som förbehandling.

För energibalansberäkningen har systemgränsen dragits såsom visas i Figur 3.6.1.

Detaljerad beskrivning om hur beräkningsmodellen har tagits fram finns i Bilaga D.



Figur 3.6.1. Systemskiss med systemgräns markerad.

Figure 3.6.1. System diagram with system boundary indicated.

4 Resultatredovisning och resultatanalys

4.1. Förbehandling och rötning av pappersavfall

En pappersavfallsblandning bestående av tre sorters pappersrullar från Nordisk Pappersindustri i Sandared har använts i varje försök.

4.1.1. Förbehandling

Pappersavfallet behandlades båda i oljebad under icke explosiva förhållanden, samt med ångexplosion i en hydrolys pilotanläggning.

4.1.2. Satsvis rötning av pappersprover

Experiment med satvisa rötningsförsök lämpar sig för att identifiera förhållande som ger högst gasutbyte och snabbast nedbrytning.

Tabell 4.1.1. visar den ackumulerade metanproduktionen av ångexplosionsbehandlade pappersprover uppmätta under olika tidsperioder av rötningsförsöket som har utförts vid JTI (se metodsbeskrivning i Bilaga B). Den vanligaste uppehållstiden som används i kontinuerliga termofila rötningsprocesser är 15 dagar. Därför valdes metanproduktionen som uppmättes under de första 15 dagarna som referens för att välja ut intressanta prover som sedan skulle testas under kontinuerliga rötningsförsök.

Resultaten från den satsvisa rötningsserien visade att det mest intressanta substratet att undersöka vidare i kontinuerliga försök var papper behandlat med ångexplosion utan tillsats av kemikalier (termiskt förbehandlade papper; TTP) eftersom det uppvisade den signifikant högsta metanproduktion (Tabell 4.1.1). Två kemiskt behandlade pappersprover (behandlade med tillsats av NaOH, respektive NaOH och H₂O₂) gav något lägre metanproduktioner. Det obehandlade papperssubstratet, visade ännu lägre metanproduktion, och den absolut lägsta metanproduktionen uppmättes från rötning av papper behandlat med enbart H₂O₂ (Tabell 4.1.1).

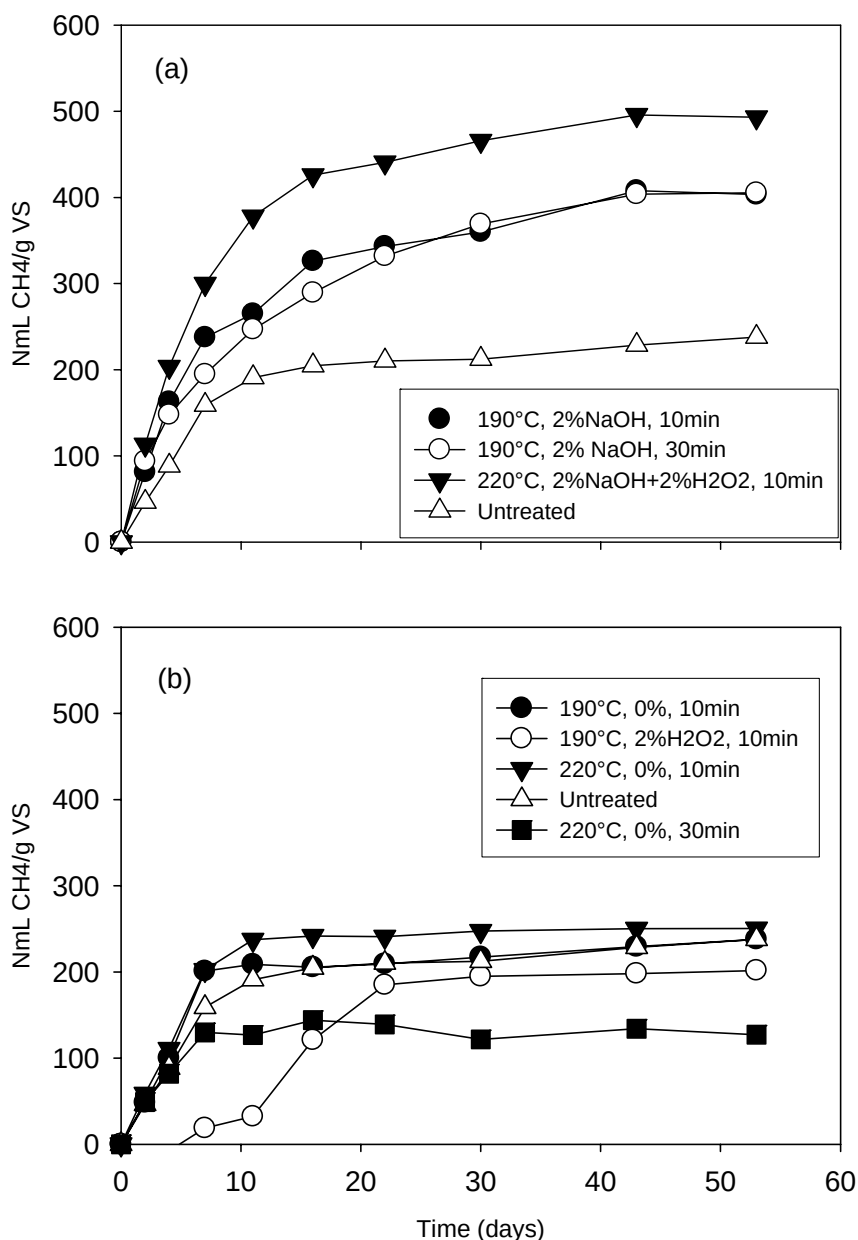
Tabell 4.1.1. Ackumulerad metanproduktion (NmL CH₄/gVS) från obehandlat och behandlat papper efter olika tidsperioder av rötning.

Table 4.1.1. Batch digestion of treated and untreated paper. Methane potential (NmL CH₄/gVS) at different periods of time.

Substrat	Normal-mL CH ₄ /gVS			
	15 d	22 d	31 d	139 d
Obehandlad	183 ± 28	233 ± 9	251 ± 9	331 ± 8
S0-P0-190°-10min	246 ± 7	268 ± 4	298 ± 2	373 ± 9
S2-P0-190°-10min	217 ± 11	235 ± 9	268 ± 8	339 ± 5
S0-P2-190°-10min	120 ± 13	163 ± 10	230 ± 16	305 ± 18
S2-P2-220°-10min	224 ± 14	278 ± 12	316 ± 8	404 ± 6

Samtidigt har utvärderats samma ångexplosionsbehandlade prover med satsvisa rötningsförsök enligt en annan metod [71] vid HB. Resultaten där visade emellertid att tillsats av kemikalier avsevärt förbättrar metanproduktionen samt även nedbrytningshastigheten ökar under efterföljande rötning (Figur 4.1.1 och Tabell 4.1.8). De tre substrat som gav dem bästa resultaten alla har tillsats av NaOH under behandling. Den statistiska utvärderingen bekräftade att den största effekten på förbättrad metanproduktion är tillsatts av NaOH (med ett p värde på 0,003 i Tabell C.2, Bilaga C). För att spara på kemikalietillsatsen, valdes därför ut det bästa prov som behandlades med ångexplosion och enbart NaOH tillsats som den andra satsen av förbehandlat prov (kemiskt förbehandlade papper: CTP) och testades inom det andra kontinuerliga rötningsförsöket.

Övriga resultat från satsvisa rötningsförsök utförda på pappersprover redovisas i Bilaga B.



Figur 4.1.1. Ackumulerade metanproduktion från ångexplosion förbehandlade prover, uttryckt i NmL/gVS. Förhållanden (temperatur och tillsats % av kemikalier) som används vid behandlingen visas inom figuren (enligt ref [2]).

Figure 4.1.1. Accumulated methane production from steam explosion pretreated samples, expressed in NmL/gVS. The pretreatment conditions (temperature and % chemicals used) are described inside the figure (adapted from ref [2]).

4.1.3. Jämförelse av resultat från olika satsvisa rötningsförsök

Satsvisa rötningsförsök ger värden på metanutbyten och metanproduktionskinetik på olika substrat som sedan kan jämföras. Undersökningar inom satsvisa rötningsförsök visar hur viktig det är att standardisera rötningsförhållandena för att få fram jämförbara resultat från olika rötningsserier. Under projektet utvärderades samma behandlade och obehandlade pappersprover genom tre olika rötningsmetoder i tre

olika laboratorier. Ångexplosionsbehandlade prover har skickats till SP för ytterligare analyser, fraktionering och rötning, samt till JTI och HB för rötning. Rötning av fyra av dessa prover startades upp på JTI med tillsatts av $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ buffert (50mM; pH 8,1) för att försäkra en stabil buffertkapacitet under rötningen. Förhållandena under rötningen var sådana att den tillförda VS halten från substratet var ca hälften så mycket i förhållanden till VS av tillförda ymp mängd. Samtidigt startades upp rötning av samma prover fraktionerade och ofraktionerade med ISO 14853 metod på SP.

De preliminära resultaten för metanutbyten från de tre olika röttningsförsök överensstämde inte för alla prover. Detta kan bero på de olika förhållandena under de olika röttningsprocesserna: olika VS, olika ymp, olika pH, olika typ av buffert. Utförlig analys av de behandlade pappersprover visade att det ackumuleras t ex. högre halter av alifatiska syror (Tabell 4.1.2) i vissa behandlade prover, som möjligen kan påverka röttningsresultaten negativt. Denna effekt kan dock undvikas med tillsättning av lämplig buffert inför rötning.

Tabell 4.1.2. Uppmätta koncentrationer av acetat, format och propionat i den flytande fraktionen av pappersprover efter olika förbehandlingsmetoder med ångexplosion.

Table 4.1.2. Concentrations of acetate, formate and propionate in the liquid fraction of samples after different pretreatments using steam-explosion.

Förbehandling	Flytande fraktion						
	Acetat	Formiat	Propionat	Konc i filtrat/TS			
	i filtrat (g/l)	i filtrat (g/l)	i filtrat (g/l)	TS* (%)	Acetat (g/g)	Formiat (g/g)	Propionat (g/g)
Obehandlat	1,46	-	-	3,9	0,04	-	-
S2-P0-190°-10min	0,32	0,15	-	4,1	0,01	0,004	-
S0-P2-190°-10min	0,16	0,10	-	3,3	0,01	0,003	-
S0-P0-220°-10min	0,84	0,01	0,03	2,5	0,03	0,0004	0,001
S2-P2-220°-10min	0,46	0,99	0,02	4,1	0,01	0,024	0,001
S0-P0-190°-10min	1,20	-	0,03	2,6	0,05	-	0,001
S2-P0-190°-30min	0,32	0,17	-	4,1	0,01	0,004	-
S0-P0-220°-30min	0,93	0,02	0,05	2,2	0,04	0,001	0,002

Förklaring av provbeteckningar: S = natriumhydroxid, P = väteperoxid, 0 = ingen kemikalie tillsatt, 2 = 2% av kemikalien.

Anaerob rötning är en komplex process och det är väldigt viktig att förutsättningar under röttningsförsök är sådana att man verkligen mäter effekten av förbehandlingen och inte något annat när man jämför hur dem olika förbehandlade prover "beter sig" under efterföljande rötning. Därför beslutades i projektgruppen att "standardisera" förhållanden för satsvisa röttningsförsök, med avseende på pH, pH justering, initiala VS-halt, VS förhållanden mellan ymp och substrat, samt tillsättning av buffert $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (50 mM, pH 8,0). Tabell 4.1.3 visar resultat från olika satsvisa rötningsserier av ångexplosionsbehandlade pappersprover utförda under liknande förhållanden på tre olika ställen.

Enda skillnaden som påvisas var att för satsvis rötning vid JTI användes ymp som hämtades från en biogasanläggning i närheten av Uppsala, medan till alla andra satsvisa röttningsförsök användes ymp som hämtades från Sobacken's biogasanläggning. Jämförelse av dessa resultat visar därmed tydligt att ympens mikrobiologiska sammansättning och karaktär har betydande effekter på nedbrytningshastighet och metanutbyten av olika substrat. Det beslutades därför att ymp från Sobacken's

biogasanläggning ska användas även för de kontinuerliga rötningsförsök som utfördes på JTI.

Tabell 4.1.3. Metan produktion och biologisk nedbrytbarhet värden under satsvisa rötningsförsök av obehandlade och behandlade pappersanfall utförda på tre olika sätt vid tre olika ställen.

Table 4.1.3. Methane production and biodegradability under anaerobic batch digestion of different untreated and treated paperwaste samples performed by three different ways at three different laboratories.

<i>JTI</i>	<i>NmL CH₄/g VS</i>			
	15 dagar	22 dagar	31 dagar	Maximala värden efter 139 dagar
Obehandlat	183	233	251	331
S0-P0-190°-10min	246	268	298	373
S2-P0-190°-10min	217	235	268	339
S0-P2-190°-10min	120	163	230	305
S2-P2-220°-10min	224	278	316	404
<i>HB</i>	<i>Nml CH₄/gVS</i>			
	16 dagar	22 dagar	30 dagar	53 dagar
Obehandlad	205	210	212	238
S0-P0-190°-10min	206	209	217	238
S2-P0-190°-10min	326	343	360	403
S0-P2-190°-10min	121	185	195	202
S2-P2-220°-10min	426	441	466	493
<i>SP</i>	<i>Bionedbrytbarhet i %</i>			
	13 dagar	21 dagar	31 dagar	45 dagar
Obehandlad	20	34	42	44
S0-P0-190°-10min	46	50	53	57
S2-P0-190°-10min	55	55	58	62
S0-P2-190°-10min	-	-	-	-
S2-P2-220°-10min	60	72	74	74

Ymp hämtades vid två olika tillfällen:

- i april 2009 för det första kontinuerliga försöket där termiskt behandlat papper ("thermal treated paper-TTP") användes och
- i september 2009 för det andra kontinuerliga försöket där kemiskt behandlat papper ("chemical treated paper-CTP") användes.

En jämförelse om ympens karaktär sammanfattas i Tabell 4.1.4.

Tabell 4.1.4. Karakterisering av olika ymp används vid olika försök på JTI

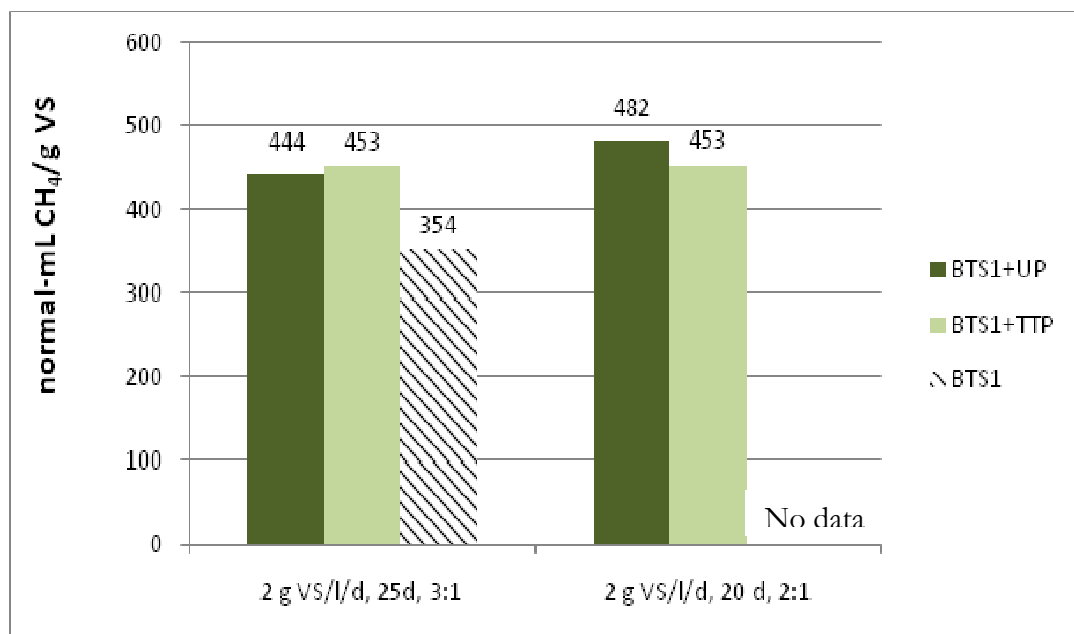
Table 4.1.4. Characteristics of different inoculum used in different experiments performed at JTI

Ymp	Hämtning	TS (%)	VS (%)	pH	VFA (g/L)	NH ₄ ⁺ (g/L)	Används för
Uppsala	2008-10-07	2.41	1.68				Satsvisa försök
Sobacken	2009-04-01	2.05	1.37	7.77*	3.72*	2.52*	Kontinuerligt försök med TTP
Sobacken	2009-09-01	2.16*	1.43*	7.83*	3.55*	2.54*	Kontinuerligt försök med CTP

* Data från BEMAB

4.1.4. Kontinuerliga rötningsförsök

Två olika pappersprover (TTP och CTP) behandlade med ångexplosion utan eller med tillsats av NaOH, testades inom två respektive kontinuerliga samrötningsprocesser. Som kontroll har obehandlat papper (UP) använts. Figur 4.1.2 visar gasproduktion från den första kontinuerliga rötningsserien, där termiskt behandlat papper (behandlade med ångexplosion vid 190 °C för 10 min – TTP) respektive det obehandlade pappret (UP) rötades tillsammans med buffer tank substrat (BTS1). En kontroll reaktor med endast BTS1 som substrat startades också upp parallellt för att mäta metanpotential av substrat utan tillsats av papper.



Figur 4.1.2. Gasproduktion (Nml CH₄/g VS) uppmätt under samrötning av obehandlat (UP) och termiskt behandlat papper (TTP) med buffer tank substrat (BTS1) under två olika diftysparameter uppsättningar. Förhållandet 3:1 och 2:1 motsvarar förhållandet $VS_{BTS1} : VS_{papper}$.

Figure 4.1.2 Methane production (normal-mL CH₄/g S) from the co-digestion of thermally treated paper (TTP) and untreated paper (UP) with buffer tank substrate (BTS1) at two different parameter set of operations. The ratios 3:1 and 2:1 correspond to the ratio $VS_{BTS}:VS_{paper}$.

Metanutbytet från samrötning av BTS1+UP var 444 Nml CH₄/gVS, samt respektive från samrötning av BTS1+TTP var 453 Nml CH₄/gVS. Dessa värden ger en ökning av metanproduktion med 25 respektive 28 % jämfört med metanutbytet av 354 Nml CH₄/gVS i kontroll provet där enbart BTS1 användes som substrat (Figur 4.1.2).

Metanutbyte är tyvärr ej tillgängligt för kontroll reaktorn (endast BTS1 substrat) när kortare uppehållstid (20 dagar; se metodsbeskrivning i kapitel 3.5.3.) användes. Kontroll reaktorn kollapsade under dessa förhållanden pga hög VFA-halt (6 g/l) och lågt pH (6,9). Förmodligen var processen instabil pga på den kortare uppehållstiden. Instabiliteten förstärktes ytterligare av den låga buffertkapaciteten i systemet när enbart BTS1 var närvarande som substrat.

Karaktärisering av dem olika avfallsfraktioner som ingick i den första samrötningsserien sammanfattas i Tabell 4.1.5.

Tabell 4.1.5. TS, VS, pH and VFA (flyktiga fettsyror) samt ämnessammansättning av substrat som användes under det första kontinuerliga rötningförsöket.

Table 4.1.5. TS, VS, pH and VFA (volatile fatty acids) and the chemical composition of the substrates used in the first continuous digestion experiment.

	<i>TTP</i>	<i>UP</i>	<i>Buffertank substrat</i>
	<i>April 2009</i>	<i>Obehandlat papper</i>	<i>BTS1 Apr 2009</i>
TS (vikt%)	4,38	94,35	8,53
VS (vikt%)	3,78	81,86	7,48
pH	6,46	8,87 (4g/100ml)	4,41
VFA (g/l)	-	-	8,05
C (vikt%)	43	43	52
H (vikt%)	5,5	5,6	7,6
N (vikt%)	0,17	0,13	4,4
S (vikt%)	0,09	-	-
P (vikt%)	<0,04	<0,03	0,94
Na (vikt%)	0,19	-	-

Karaktäriseringsdata av BTS1 i Tabell 4.1.5 visar att egenskaperna hos BTS1 inte tillåter en belastning av 2 g VS/L/d tillsammans med kortare uppehållstid. Lägre uppehållstid ger en högre utspädning i systemet, som i sin tur minskar ytterligare buffertkapaciteten.

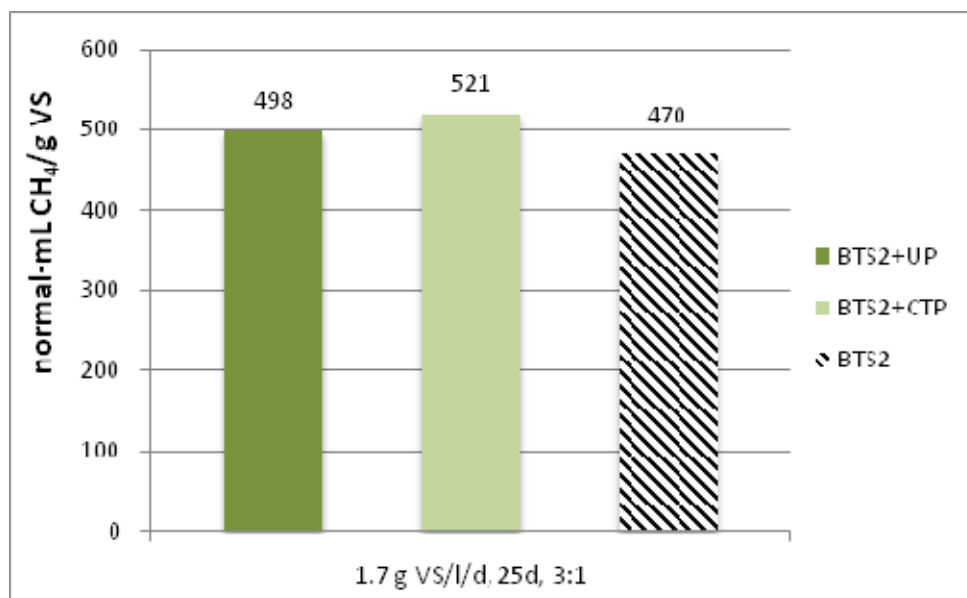
BTS substrat för dem två olika kontinuerliga rötningsserier hämtades vid två olika tillfällen, därför under det andra kontinuerliga försöket, när det kemiskt behandlade papper (CTP) testades, en buffert tank substrat (BTS2) med annorlunda sammansättning användes (Tabell 4.1.6).

Tabell 4.1.6. TS, VS, pH och VFA (flyktiga fettsyror) samt ämnessammansättning av olika substrat som användes i den andra kontinuerliga rötningsserien.

Table 4.1.6. TS, VS, pH and VFA (volatile fatty acids) and the chemical composition of the substrates used in the second continuous digestion experiment.

	CTP	UP	Buffertank substrat
	Juni 2009	Obehandlat papper	BTS2 Sept 2009
TS (vikt%)	5,15	94,35	5,77
VS (vikt%)	3,38	81,86	4,70
pH	12,8	8,87 (4g/100ml)	5,42
VFA (g/l)	-	-	15,38
C (vikt%)	43	43	-
H (vikt%)	5,5	5,6	-
N (vikt%)	0,17	0,13	-
S (vikt%)	0,09	-	-
P (vikt%)	<0,03	<0,03	-
Na (vikt%)	9,7	-	2,43

Det är tydligt att sammansättningen av BTS2 var mer optimal för termofil anaerob rötning jämfört med sammansättningen av BTS1 (Tabel 4.1.6 *vs* Tabell 4.1.5). Metanproduktion av enbart BTS2 var högre (470 Nml CH₄/g VS) jämfört med den av enbart BTS1 (354 Nml CH₄/g VS) från det första försöket (Figur 4.1.3 *vs* Figur 4.1.2).



Figur 4.1.3. Gasproduktion (Nml CH₄/g VS) uppmätt under samrötning av obehandlat (UP) och kemiskt behandlat papper (CTP) med buffer tank substrat (BTS2) under organisk belastning av 1,7 g VS/L/dag och uppehållstid av 25 dagar. Förhållandet 3:1 motsvarar förhållandet $VS_{BTS2} : VS_{papper}$

Figure 4.1.3. Methane production (normal-mL CH₄/g VS) from the codigestion of chemically treated paper (CTP) and untreated paper (UP) with BTS2 at 1.7 g VS/l/d, 25 d HRT and $VS_{BTS2} : VS_{paper}$ ratio of 3:1.

Samtidigt ökades metanproduktion med enbart 6 % vid det här andra fallet, när 1/4 av VS belastningen ersattes med VS av obehandlat papper (UP), jämfört med när enbart BTS2 användes som substrat (Figur 4.1.3). Om istället kemiskt behandlat papper (CTP) används för samrötningen, då ökades metanproduktionen med 11 % (Figur 4.1.3). Skillnaden mellan förändring i metanproduktion vid tillsättning av obehandlat eller behandlat papper visar också att tillsättning av kemiskt behandlade papper (CTP) istället för obehandlat papper (UP) resulterade i dubbelt så mycket ökning i metanproduktion jämfört med om bara BTS2 rötades. Den överensstämmer med våra förväntningar, eftersom under satsvisa försök observerades också nästan dubbel så mycket metanproduktion från pappersprover behandlade med tillsats av NaOH (403 Nml CH₄/gVS) jämfört med obehandlat papper (238 Nml CH₄/gVS).

Vi behöver dock påpeka att signifikant skillnad mellan metanproduktion i fallen när obehandlat papper (UP) användes till samrötningen jämfört med fallen när förbehandlat papper (TTP eller CTP) användes inte kunde fastställas under dessa kontinuerliga rötningsstudier. Orsaken för detta är förmodligen att kontroll systemet med enbart BTS substrat inte var optimal för en sådan jämförelse. Metanproduktion under kontinuerliga rötningsförsök påverkades av flera andra faktorer än vid satsvisa rötningsförsök. Inom satsvis rötning användes en typ substrat i obehandlad eller förbehandlad form, medan vid de kontinuerliga samrötningsförsöken påverkades metanutbytet även av de andra substratfraktioners egenskaper.

Samrötning med papper hade inte så tydliga och stora effekter på process stabilitet och metanproduktion när BTS2 användes som medsubstrat, jämfört med försöket med BTS1. Detta kan förklaras av olika karaktär och sammansättning av BTS2 jämfört med BTS1 (Tabell 4.1.6 *vs* Tabell 4.1.5). BTS1 var ursprungligen en "svårare" substratsblandning för rötning, med högre TS (8,53 %) och lägre pH (4,41), samt närvaro av t ex apelsinskal rester. BTS2 däremot hade en TS-halt av 5,77 % och pH av 5,42 samt ingen apelsinskal innehåll. Lägre pH påverkar buffertkapaciteten i systemet. Tidigare försök (utfört på HB) visade att apelsinskal vid en samrötningsprocess med hushållsavfall orsakade inhiberande effekter i systemet. Apelsinskal innehåller limonene, som har antimikrobiella effekter. Inblandning av apelsinskal resulterar därför i låga till och med inga metanutbyten inom en samrötningsprocess. Däremot kunde problemen undvikas genom att introducera ett förbehandlingssteg med ångexplosion, som resulterade i att limonene försvann ur systemet [80].

Övriga detaljer i samband med kontinuerliga rötningsförsök redovisas i Bilaga B.

4.1.5. Utvärdering av olika förbehandlingsmetoder för pappersprover

Rötningsresultat av prover behandlade med icke-explosiv behandling i oljebad, samt prover behandlade med explosiv behandling mha ångexplosion i hydrolysanläggning visar att behandling med ångexplosion ger mycket bättre effekter och leder till högre metanutbyten under efterföljande rötning (Tabell 4.1.7 *vs* Tabell 4.1.8). Behandling med NaOH kombinerad med väteperoxid ger nästan dubbelt så mycket metanproduktion (från 238 Nml CH₄/gVS till 493 Nml CH₄/gVS) jämfört med det obehandlade provet. Rötningsresultat från de oljebadbehandlade proven visar också

någon förbättring i samband med NaOH tillsats, dock kunde denna förbättring inte anses vara signifikant. Detta kan förklaras med att fenolhalter var mycket högre i prover behandlade icke-explosivt i oljebad än i prover behandlade explosivt med ångexplosion (Tabell 4.1.7 *vs* Tabell 4.1.8). Fenoler kan hämma rötningsprocessen genom negativt påverkan av den biologiska aktiviteten i rötammaren.

Behandlingen av pappersavfall i hydrolysanläggningen gjordes under liknande förhållanden som behandling i oljebad för att kunna jämföra resultaten. Våra förväntningar var att denna behandling skulle ge ytterligare positiva effekter, eftersom behandlingen kan göras på kortare tid, samtidigt ytterligare sprängning av fibrer kan förväntas pga den explosiva effekten. Även sCOD värden blev mycket högre efter den explosiva behandlingen (Tabell 4.1.8 *vs* 4.1.7). Det fanns dessutom ett samband mellan de höga sCOD halter och höga metanproduktioner vid rötning av de ångexplosionsbehandlade proverna.

Tabell 4.1.7. Halter av fenolföreningar och sCOD i den flytande fasen av icke-explosivt förbehandlade pappersprover, samt deras metan produktionshastighet och metan utbyte, i jämförelse med obehandlat papper (enligt ref [2]).

Table 4.1.7. The total phenolic compounds and sCOD of the non-explosively pretreated paper tube residuals and their methane production rate and yields, in comparison to the untreated residuals (adapted from ref [2]).

Förbehandling					Metanproduktion	
T (°C)	Kemikalier	Tid (min)	sCOD (mg/L)	Fenoler (mg/L)	Nedbrytning hastighet NmL/g/day	Utbyte NmL/ gVS
190	2% NaOH	30	2280	1970	26	269
190	2% H ₂ O ₂	30	1206	1215	18	233
220	Inga tillsatser	30	1092	1529	12	184
220	2% H ₂ O ₂ 2% NaOH	30	3190	2250	17	188
obehandlat			262	111	26	222

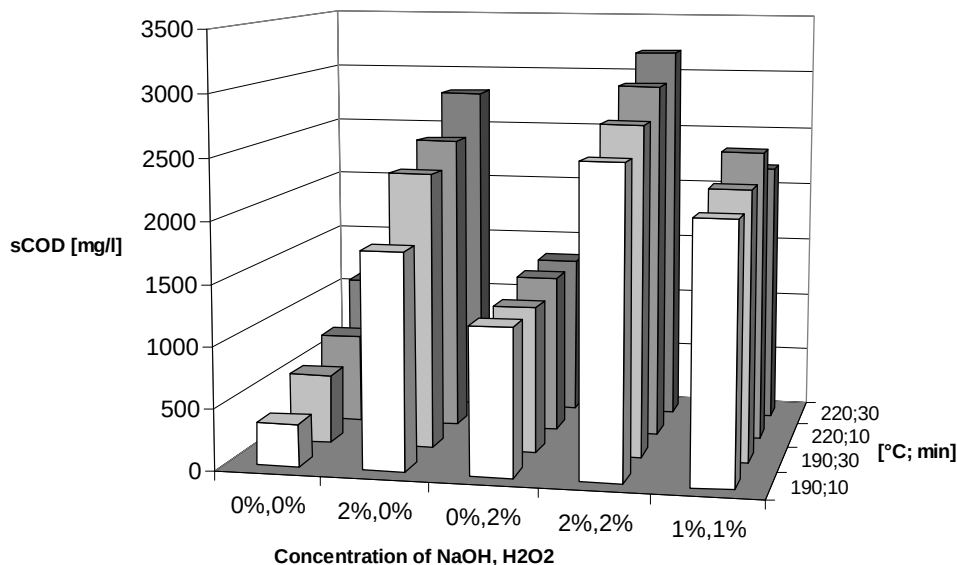
Tabell 4.1.8. Halter av fenolföreningar och sCOD i den flytande fasen av explosivt förbehandlade pappersprover, samt deras metan produktionshastighet och metan utbyte, i jämförelse med obehandlat papper (enligt ref [2]).

Table 4.1.8. The total phenolic compounds and sCOD of the explosively pretreated paper tube residuals and their methane production rate and yields, in comparison to the untreated residuals (adapted from ref [2]).

Förbehandling			sCOD (mg/L)	Phenols (mg/L)	Lignin (%)	Metanproduction	
T (°C)	Kemikalier	Tid (min)				Nedbrytning hastighet NmL/g/day	Yield NmL/ gVS
190	inga	10	1180	5.4	23	25	238
190	2% NaOH	10	7270	157	21	41	403
190	2% H ₂ O ₂	10	4220	34	23	1	202
190	2% NaOH	30	7280	89	20	37	405
220	inga	10	1670	21	23	28	250
220	2% H ₂ O ₂ + 2% NaOH	10	12950	270	16	51	493
220	inga	30	1570	82	24	20	127
Obehandlat			262	-	23	22	238

Efter icke-explosiv behandling i oljebad följdes effekten upp med sCOD ("Chemical Oxygen Demand") mätningar, vilket ger ett mått på halten av kemiskt syreförbrukande ämnen i den flytande fasen (Fig. 4.1.4.). COD metoden valdes i första hand för att den är en enkel och snabb rutin analysmetod, och ger ett mått om hur mycket organiskt material som löstes ut ur det fasta materialet under behandlingen.

Proverna undersöktes även med avseende på hur behandlingen påverkade struktur och sammansättning av materialet. Detta kan ge grova svar på vilka ämnesgrupper som genererar den ökade sCOD mängden i flytande fasen som uppkommer pga behandlingen.



Figur 4.1.4. Halter av kemisk syreförbrukande ämnen (sCOD) uttryckt i mg/l i den flytande fasen som producerades under icke-explosiv förbehandling av pappersprover utförd enligt en fyra-block's försöksplanering. Parametrar temperatur, tid samt NaOH/H₂O₂ varierande i tre nivåer (enligt ref [2]).

Figure 4.1.4. sCOD production expressed in mg/l after non-explosive pretreatment. A four-block experimental design with fixed temperature and time, and NaOH/H₂O₂ each varying in three levels (adapted from ref [2]).

Analysresultat visar tydliga samband mellan löst TOC, COD och fenol-halter i proverna (Tabell 4.1.9).

Tabell 4.1.9. Halterna för TOC, TIC och fenoler i den flytande fraktionen i prover behandlade i oljebad.

Table 4.1.9. Concentrations of TOC, TIC and phenols in the liquid fraction in samples treated in oil bath treatment.

Förbehandling	Flytande fraktion		
	TOC (mg/l)	TIC (mg/l)	Fenol (mg/l)
S0-P0-220°-30min	3600	12	7,3
S0-P2-190°-30min	4200	6,6	11
S2-P0-190°-30min	8300	930	9,4
S2-P2-220°-30min	11000	1300	35
Ej förbehandlat	-	-	-

Mätosäkerhet för TOC 8-22%, TIC 6 %.

Förklaring av provbeteckningar: S = natriumhydroxid, P = väteperoxid, 0 = ingen kemikalie tillsatt, 2 = 2% av kemikalien.

De ökande värdena indikerar att materialet till viss del har brytits ned under behandlingen beroende på behandlingsförhållandena. Jämför man dessa med hur cellulosa och lignin förändras i den fasta fasen (Tabell 4.1.10) kan man dra slutsatsen att i första hand är lignin som bryts ner under behandlingen.

Tabell 4.1.10. *Analys av totala halten lignin, cellulosa och extraherbart material från den fasta fasen efter olika förbehandlingar i oljebad.*

Table 4.1.10. *Analysis of total content of lignin, cellulose and extractable material in the solid fraction of samples treated with non-explosive pretreatment at different conditions.*

Förbehandling	Fast fraktion					
	Lignin (vikt% av torrt prov)		Cellulosa (vikt% av torrt prov)		Extraktivämnen (vikt% av torrt prov)	
S0-P0-220°-30min	38	34	41	46	15	15
S0-P2-190°-30min	35	31	47	50	11	13
S2-P0-190°-30min	29	30	54	49	13	19
S2-P2-220°-30min	27	20	52	57	18	19
Ej förbehandlat	39	37	42	39	14	20

Bestämt enligt ASTM D 1105/ ASTM D 1106, dubbelprov redovisade.

Förklaring av provbeteckningar: S = natriumhydroxid, P = väteperoxid, 0 = ingen kemikalie tillsatt, 2 = 2% av kemikalien.

Fenol som är en nedbrytningsprodukt från lignin ökar i flytande fraktionen hos de oljebadbehandlade proverna (Tabell 4.2.7 samt se även Tabell 4.2.9). Vi beslutade därför att inte utföra rötningsförsök på olika fraktioner av oljebad behandlade prover efter fraktionering. Karakterisering av materialet fokuserades därefter enbart på prover som behandlades med ångexplosion.

Övriga detaljer om utvärdering av förbehandling av pappersprover finns i Bilaga C.

4.1.6. Karakterisering av pappersprover behandlade med ångexplosion

Målet med fraktionering var att få förståelse för vad i det förbehandlade materialet som rötas till metan. Flera fraktioneringsmekanismer var möjliga, av vilka storleksfraktionering av det lösta materialet sannolikt var det enklaste. Då det visade sig att den allra största delen av det förbehandlade pappersfraktionerna fortfarande var i fastfas och retarderades på grova GF/A filter beslutades att det var mer intressant att karaktärisera fysikaliska och kemiska förändringar hos det fasta materialet. Vår hypotes var att en del av materialet är svårt att nå för nedbrytning utan förbehandling. Under förbehandlingen sker en viss öppning av strukturen, som resulterar i större nåbara ytor för bakteriella enzymer och på det viset ska nedbrytningen fortgå snabbare. Flera olika metoder testades bl a. SEM och TOF-SIMS, som är lämpliga för strukturella undersökningar. Preliminära undersökningar med SEM gav inte lovande resultat, därför användes TOF-SIMS metoden för fortsatta undersökningar. TOF-SIMS ger möjligheten att utföra en kvantitativ jämförelse mellan olika ytors kemiska sammansättning.

De sammanställda resultaten från kemiska analyser (Tabell 4.1.11) föreslår att ligninet påverkas och bryts ned av förbehandlingen men cellulosa bryts inte ned i lika hög grad. För att undersöka påverkan ytterligare karaktäriserades ytan hos behandlat och obehandlat material.

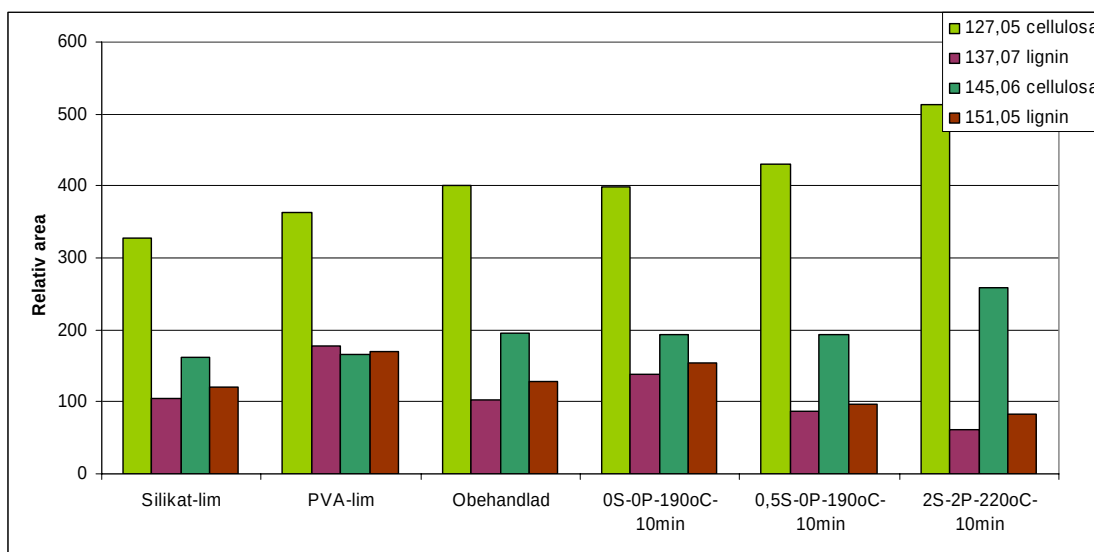
Tabell 4.1.11. Analys av totala halten lignin, cellulosa och extraherbart material från den fasta fraktionen efter olika förbehandlingsmetoder med ångexplosion.

Table 4.1.11. Analysis of total lignin, cellulose and extractable material from the solid fraction after different pretreatments with steam explosion.

Förbehandling	Fast fraktion		
	Extraktivämnen (vikt-% av torrt prov)	Lignin (vikt-% av torrt prov)	Kolhydrater* (vikt-% av torrt prov)
Ej förbehandlat	1,1	20	70
S2-P0-190°-10min	0,6	18	70
S0-P2-190°-10min	1,0	17	71
S0-P0-220°-10min	1,0	19	71
S2-P2-220°-10min	0,6	13	74
S0-P0-190°-10min	2,5	20	71
S2-P0-190°-30min	0,6	17	71
S0-P0-220°-30min	1,1	19	71

Bestämning enligt SCAN-CM 49:03, TAPPI T 222 om-83 samt TAPPI T249 cm-00. *Kolhydrater är summan av arabinos, galaktos, glukos, xylos och mannos (se även Tabell 5.4) Förklaring av provbeteckningar: S = natriumhydroxid, P = väteperoxid, 0 = ingen kemikalie tillsatt, 2 = 2 % av kemikalien.

Proverna analyserades med TOF SIMS i relativ kvantifieringsmod där hög upplösning, noggrann massbestämning och relativ intensitet av de olika jonerna uppmäts. Två joner från cellulosa ($m/z = 127,0508$ och $145,0638$) och två från lignin ($m/z = 137,0682$ och $151,0534$) identifierades med hjälp av litteratordata [77].



Figur 4.1.5. En jämförelse mellan de relativa areorna för joner från cellulosa (gröna) och lignin (rödbruna) för material efter olika kraftig förbehandling. Silikatlim och PVA-lim utgör referensprover för att illustrera att olika lim påverkar joniseringen. Det obehandlade referensmaterialet har samma sammansättning av lim som de behandlade materialen vilket sannolikt är en blandning av silikat och PVA-lim.

Figure 4.1.5. A comparison of the relative areas of ions originating from cellulose (green) or lignin (red) in materials after increasingly strong pretreatment. Silicabased and PCA based glue are references to illustrate the different glues effect on the ionisation. The treated materials are of the same origin as the untreated material and most possibly contain a mixture of the two glues.

Figur 4.1.5 visar att mängden joner från cellulosa ökar och mängden joner från lignin minskar med behandling. En tolkning av dessa resultat är att ligninet har brutits sönder och blottlagt cellulosan vilket resulterar i ökad jonström från cellulosarelaterade joner.

Resultat som visas på Figur 4.1.5 kan sammankopplas med analysresultat (Tabell 4.1.11), samt rötning (Figur 4.1.1) av samma ångexplosion behandlade pappersprover. Både kemisk analys och TOF-SIM undersökningar visar nedbrytning av lignin i större utsträckning i prover som sedan visade högre metanpotential under satsvis rötning.

4.2. Energibalansberäkning – en fallstudie

Inom delporjekt energibalansberäkningar en generell modell har tagits fram för en biogasreaktor och en anläggning där ett förbehandlingssteg har kompletterat eller ersätt en hygieniseringsreaktor. En fallstudie har utförts därefter där beräkningar har gjorts för tre olika fall:

1. Hygienisering av svårrötat substrat i en hygieniseringsreaktor, samt direkt rötning tillsammans med lättrotat substrat,
2. Behandling av svårrötat substrat med ångexplosion i en hydrolysreaktor, samt direkt rötning tillsammans lättrotat substrat,
3. Direkt samrötning av både lätt- och svårrötat substrat.

Inom Fall 1 antog vi att ingen förbehandling med ångexplosion (dvs hydrolysreaktor) finns, och ca 10 % av totala råvaran hygieniseras i en hygieniseringsreaktor. Fall 2 innebar att ingen hygienisering finns, och ca 10 % av totala råvaran behandlas med ångexplosion. Det tredje fallet innebär att varken hygienisering eller förbehandling används, och all råvara matas direkt till rötammaren via bufferttanken. Hygienisering sker genom längre uppehållstid i rötammaren vid rötammartemperaturen (55 °C). I fall när beräkningar gjorts för förbehandling (hydrolysreaktor), data från satsvisa rötningförsök av pappersavfall förbehandlade med ångexplosion har används (Tabell 4.1.8.).

Dessa tre fall har sedan jämförts med avseende på totala värmeförluster (värmebehov) samt biogasproduktion. Varje fall har beräknats för ett steady-stateförlopp under ett driftår, som i denna studie har satts till 8400 timmar. Beräkningsmodellen och detaljerade beräkningsresultat redovisas i Bilaga D.

Enligt denna beräkningsmodell visar sig förbehandling mha ångexplosion vara ett mycket intressant alternativ till ett hygieniseringssteg. Biogasproduktionen ökar (ca 7.5 %) om 10 % av materialet förbehandlas. Samtidigt minskar värmebehovet med 349 300 kWh per år, vilket motsvarar en minskning med 21 %. Dessa värden har tagits fram enligt förbehandlingsförhållanden (S2-P2-220°C-10min) som resulterade i maximal metanpotential av 493 Nml/gVS uppmätt under satsvisa rötningförsök av ångexplosion behandlade pappersprover (Tabell 4.1.8.)

Det behövs dock en detaljerad analys av energikonsekvenserna i framtiden, där alla förenklingar som gjorts i denna rapport granskas och specificeras.

Övriga detaljer om energibalansberäkningen återfinns i Bilaga D.

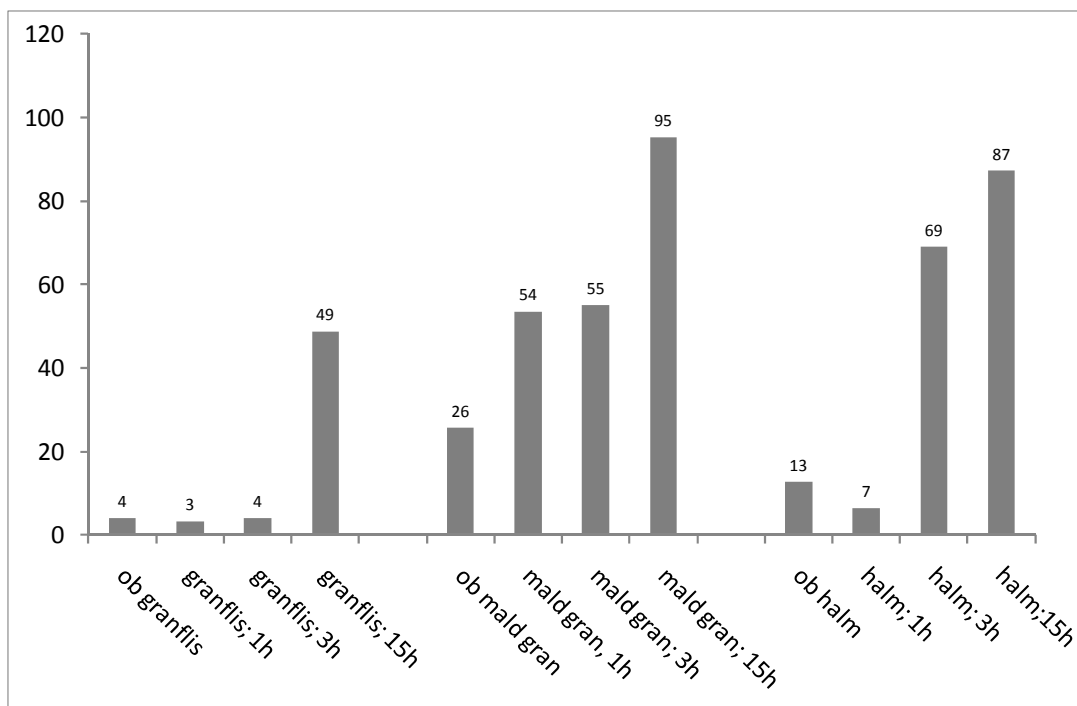
4.3. NMMO behandlingens effekter under efterföljande rötning av lignocellulosa material

NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) är ett organiskt lösningsmedel som används idag kommersiellt inom fiber producerande processer (Lyocell process) [87]. Förbehandling med NMMO har nyligen undersökts i samband med etanolproduktion från sockerrör bagass [81], bomull [82, 81] samt barr- och lövträd [83]. Under behandling med NMMO kan cellulosa fibrarna lösas upp och därigenom sänks kristalliniteten effektivt i materialet [84]. Andra fördelar med denna förbehandling är att NMMO är ett miljövänligt lösningsmedel som kan återvinnas med mer än 98 % effektivitet, utan någon kemisk förändring samt ingen produktion av giftiga biprodukter [85, 86].

Förbehandling av granflis och rågvete halm med NMMO inför anaerob rötning resulterade i ökade metanutbyten med 400 upptill 1200 %, jämfört med metan potential av de obehandlade materialen, beroende på behandlingsförhållanden (Figur 4.3.1).

Behandlingstiden hade betydande effekter båda på metanutbytet och på initiala nedbrytningshastigheten. Längre behandlingstider resulterade i högre metanutbyten och högre reaktionshastigheter under efterföljande rötning för båda gran och rågvete halm prover. Högsta metanproduktioner uppnåddes efter behandling under 15 timmar. Dessa motsvarar till 0,245 Nm³ metan produktion per kg skogsavfall, respektive 0,203 Nm³ metan produktion per kg halm, och utgör 95 respektive 87 % av det teoretiska metanutbytet.

Även partikelstorleken av materialet påverkar effektiviteten i förbehandling. Malda gran producerade mer än dubbelt så mycket metan efter samma behandling (130°C och 15 h) som granflis med partikelstorlek på 10 mm (Figur 4.3.1). Malning har dock hög energibehov, därför en optimal partikelstorlek bör definieras för att kunna behålla fördelaktigheten med den ökade metanproduktionen efter behandlingen.



Figur 4.3.1. Metanproduktion av obehandlade eller förbehandlade granflis och rågvete halm prover uppmätta under satsvisa röttningsförsök och uttryckta som procenthalter av den teoretiska möjliga metanutbyten (415 Nml/gCH (enligt ref [78])). Förbehandlingen skedde med NMMO vid 130°C under olika långa tider.

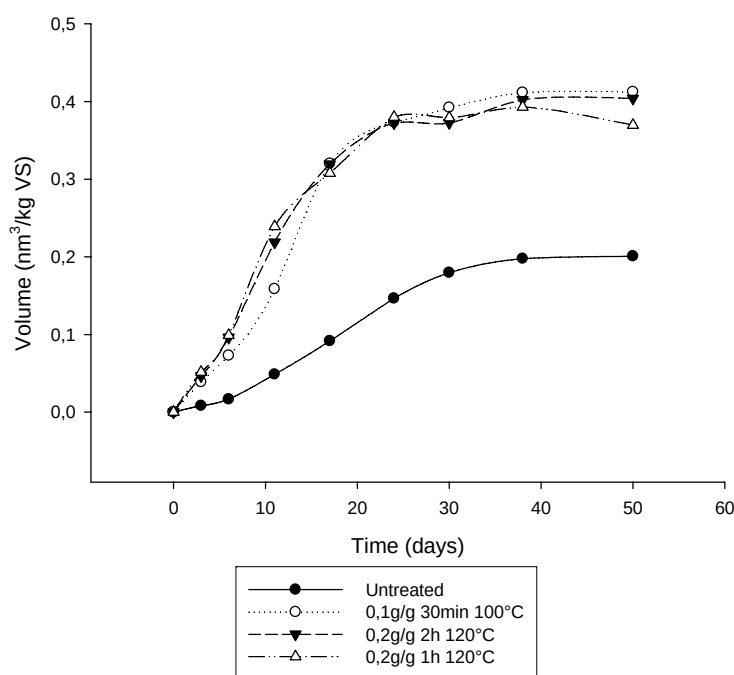
Figure 4.3.1. Percentage of the final accumulated methane production from different lignocellulosic materials compared to theoretical (415 Nml/g carbohydrates [78]) after NMMO treatment at 130°C compared with that of the untreated materials. The results are based on accumulated methane production during batch anaerobic digestion experiments (adapted from ref [78]).

4.4. Förbehandling och rötning av fjäderavfall

I samband med behandling av keratinrika avfall tre olika behandlingsmetoder, kemisk, enzymatisk och biologisk behandling testades. Alla dessa metoder angriper materialet på liknande sätt, dvs genom att bryta ner polypeptidskedjan i keratinet som resulterar i kortare polypeptidsfragmenter, samt fria aminosyror. Temperatur omkring 120 °C behövs för att öppna intra-molekylära disulfid bindningar inom keratinet, och därigenom göra molekylstrukturen mer tillgängligt för efterföljande hydrolys.

Förbehandling med kalk valdes ut för det första förbehandlingsserien. Kalk har tidigare med fördel används för nedbrytning av fjädrar till en aminosyra-rik lösning som sedan kunde användas som djurfoder [79]. Behandlingen fördubblade metanproduktion jämfört med metanutbyten av obehandlade fjädrar (Figur 4.4.1).

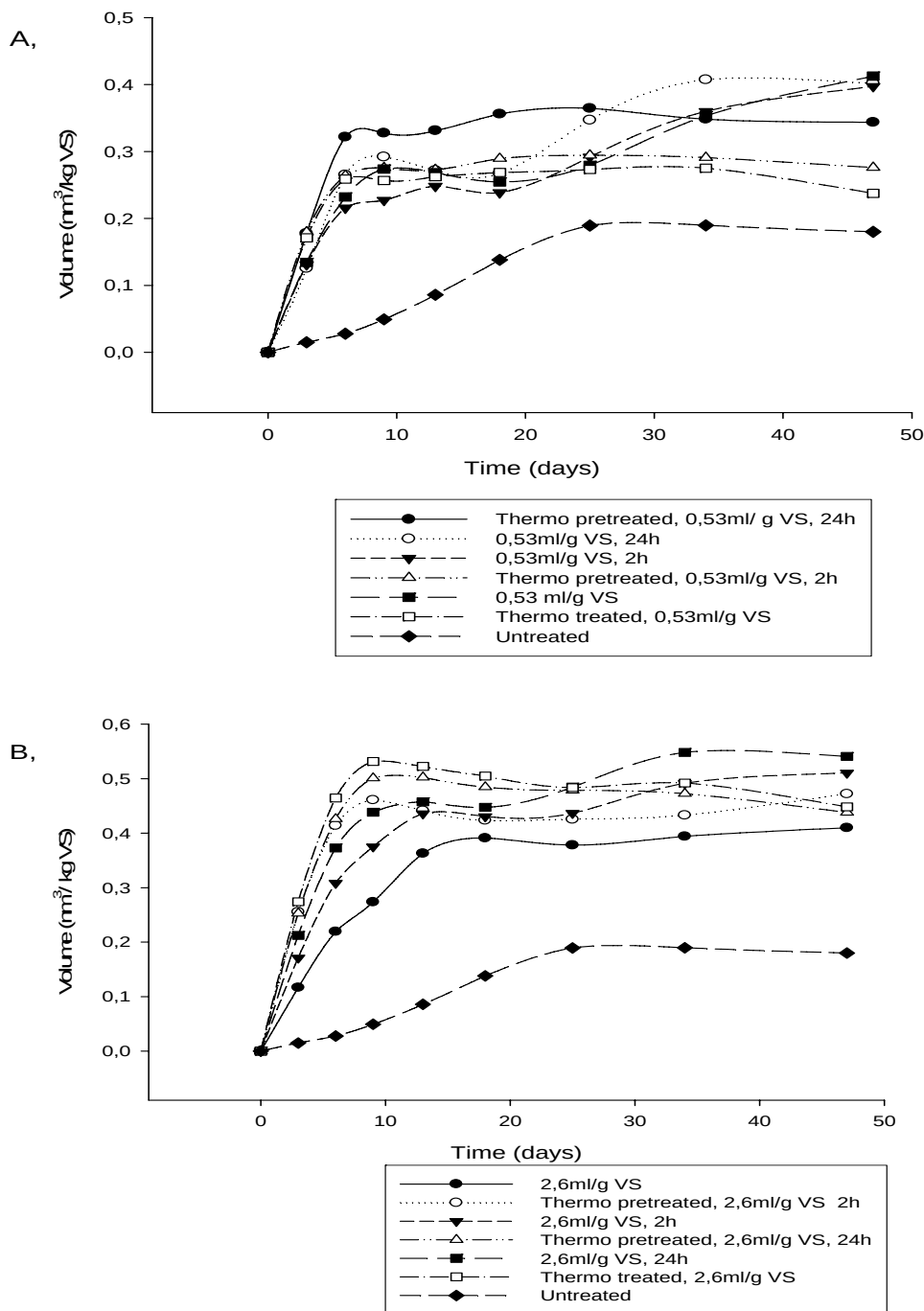
Ökade kalktillsatser, ökade temperatur och behandlingstider gav inte mer metanutbyte, även om sCOD halter ökade i fjäderhydrolysat beroende på behandlingsförhållanden (se Bilaga E). Metanutbyten motsvarande 81 % av det teoretiskt möjliga (496 NmL CH₄/ gVS proteiner enligt ref [78]) kunde uppnås redan efter relativt milda behandlingsförhållanden (110°C, 30 min och 0,1g kalk tillsats på 1 g torrt fjäderavfall). Det betyder att kalk i tionde del av fjädermängden behövs för en sådan behandling.



Figur 4.4.1. Ackumulerad metanproduktion uttryckt i Nm³CH₄/ kg VS fjäderavfall under termofil satsvis rötning av obehandlat samt termisk-kemisk förbehandlade fjäderprover med tillsats av kalk i olika koncentrationer under olika temperaturer och behandlingstider.

Figure 4.4.1. Accumulated methane production expressed in Nm³CH₄/ kgVS feathers, obtained during thermophilic batch digestion of lime treated vs untreated chicken feathers with addition of different concentrations of lime at different temperatures and treatment times.

För den enzymatiska behandlingen användes enzymet Savinase®. Savinase® är ett kommersiellt enzym och används idag t ex som tillsats till tvättmedel. Försöksförhållanden samt resultaten visas på Figur 4.4.2.



Figur 4.4.2. Ackumulerad metanproduktion uttryckt i Nm³CH₄/kg VS fjäderanfall under termofil satsvis rötning av obehandlade samt behandlade fjäderprover. Behandlingen skett med enzymer eller den enzymatiska behandlingen var kombinerad med en extra termisk behandling. Behandlingsförhållanden, mängden tillsatt enzymer, samt behandlingstider indikeras på figuren.

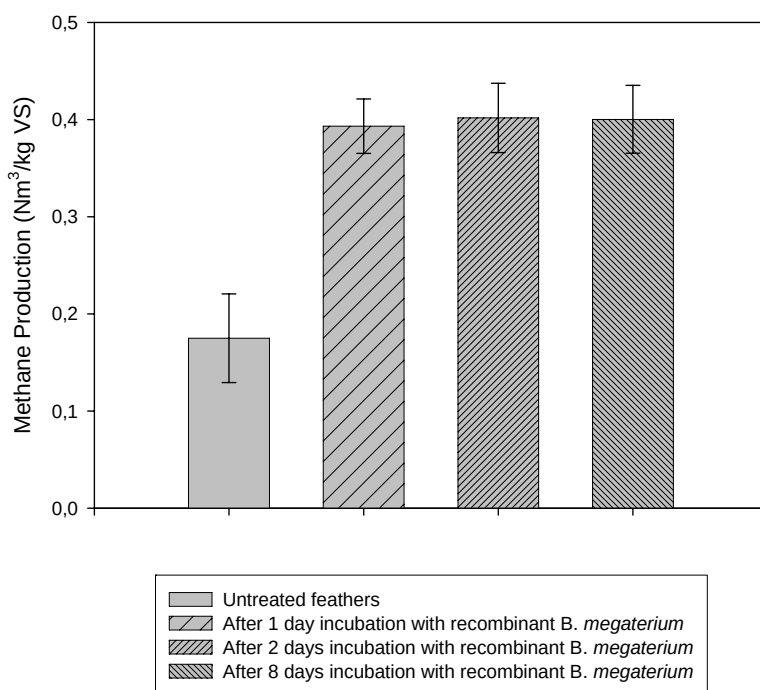
Figure 4.4.2. Accumulated methane production expressed in $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$ feathers, obtained during batch digestion of enzymatic or combined thermophilic and enzymatic treated vs untreated chickenfeathers. Mode of treatments, enzyme dosage, treatmenttime are indicated on the figure.

Det fanns förhållanden som resulterade i att metanutbyten förbättrades till det teoretiskt maximala, som enligt ref [78] motsvarar 496 Nml CH_4/gVS proteiner. Även initiala nedbrytningshastigheter ökade efter den enzymatiska behandlingen (Figur 4.4.2).

Den statistiska utvärderingen av röttningsresultat efter enzymatisk behandling visade att mängd enzymtillsats hade signifikanta effekter, medan behandlingstidens effekt inte var signifikant på 5 % nivå (se Bilaga E). Det betyder att enzymet kan tillsättas direkt till röttningsprocessen och det behövs ingen extra tid för förbehandling.

Vid lägre enzymdoser motsvarade den uppmätta metanproduktionen 80 % av det teoretiskt möjliga metanutbytet. Ytterligare termisk behandling (120°C , 10 min) inför den enzymatiska förbättrade metanproduktionen (både utbytet och nedbrytningshastigheten) skärskild då när mindre mängd enzym användes för behandlingen (Figur 4.4.2A). Kostnader för det termiska steget bör övervägas gentemot kostnader för den ökade enzymtillsatsen om man vill uppnå samma ökade mängder av metanproduktioner.

Effekten av bionedbrytning av fjäderavfall inför rötning resulterade i en fördubbling av metanproduktionen gentemot vad som produceras av obehandlade fjädrar (Figur 4.4.3).



Figur 4.4.3. Metanutbyten efter 50 dagars rötning av fjäder hydrolysat som har tagits fram genom odling av genmodifierad bakterie, *B. megaterium* på fjädrar under olika långa tider (1, 2 och 8 dagar) jämfört med metanproduktion av det obehandlade fjäderavfallet.

Figure 4.4.3. *Methane yields after 50 day-long anaerobic digestion of feather hydrolysates, prepared by cultivation of a recombinant strain of B. megaterium on feathers during different long periods of time (1, 2 and 8 days) compared with that of untreated chicken feathers.*

Tiden för bionedbrytning hade inte betydande effekter. Samma mängd metan erhålls både från prover med en biologisk förbehandling på 1 dygn och från prover som behandlades under 8 dagar (Figur 4.2.3).

5 Slutsatser

Syftet med den här studien var att hitta optimala förbehandlingsmetoder för svårnedbrytbara avfallsfraktioner för att kunna öppna molekylstrukturen och på så sätt göra kolet tillgängligt för mikroorganismer inom efterföljande biologisk nedbrytning och rötning till biogas.

Nedan följer en sammanfattning av studiens viktigaste resultat:

1. Resultaten visar tydligt att förbehandling signifikant kan förbättra metanproduktion av avfallsfraktioner med hög lignocellulosa eller keratin innehåll.
2. Behandling av pappersavfall med ångexplosion fördubblade metanproduktionen jämfört med obehandlat pappersavfall.
3. Energibalansberäkningen visade att värmebehovet för biogasprocessen kan minska med 21 % om ångexplosion används som förbehandling.
4. Det var svårt att fastställa långtidseffekter av behandlingen under samrötning av ångexplosionsbehandlat papper med en befintlig avfallsblandning. Avfallsblandningens egenskaper hade större påverkan på samrötningssprocessen än förbehandling i sig. Resultaten var dock väldigt intressanta, och visade att tillsats av papper kan stabilisera processen med upp till 30 % ökning i metanproduktion.
5. Förbehandling med hjälp av ett miljövänligt lösningsmedel, NMMO, resulterade i upptill 25 gånger mer metanproduktion ur granflisavfall jämfört med det obehandlade materialet. Liknande behandling resulterade i sex gånger mer metanproduktion ur halm.
6. Metanpotential för keratinrik fjäderavfall, som är omkring 200 Nm³ CH₄/ton torrt råvara, kunde ökas till 450 Nm³ CH₄/ton fjäderavfall efter enzymatisk behandling eller till 360 Nm³ CH₄/ton fjädrar efter antingen kemisk behandling med kalk, eller med biologisk behandling med hjälp av en bakterie, som kan producera ett enzym som bryter ner keratinet. Ett termiskt steg inför den enzymatiska eller biologiska behandlingen förbättrade effekten ytterligare.

6 Rekommendationer och användning

Målet med detta projekt var att ta fram optimerade förbehandlingsmetoder för svårnedbrytbara avfallsfraktioner och att få en ökad kunskap och förståelse om vad som sker under förbehandlingen som leder till en ökad biogasproduktion.

Resultaten visar att en lämplig förbehandling signifikant kan förbättra metanproduktion under efterföljande rötning av avfallsfraktioner med hög lignocellulosa- eller keratininnehåll.

Olika förbehandlingsmetoder angriper materialet på olika sätt. Röttningsresultat av pappersprover behandlade i oljebad, samt prover behandlade med ångexplosion i hydrolysanläggning visar att behandling med ångexplosion ger mycket bättre effekter och leder till uppmot en fördubblad metanproduktion under efterföljande rötning. Tack vara den explosiva effekten bryts strukturen ner i materialet och kristalliniteten minskar. Statistisk utvärdering av behandlingsförhållanden visade samtidigt att tillsättning av NaOH är den mest signifikanta faktorn, som leder till en förbättrad metanproduktion av lignocellulosa material.

Vår fallstudie för energibalansberäkning i samband med explosiv behandling av pappersavfall visade att ett förbehandlingssteg med ångexplosion kan vara ett mycket intressant alternativ till hygienisering inom en biogasprocess. I fortsatt arbete bör dock fördjupade studier över energianvändningen och biogasproduktionen göras, där antaganden som gjorts i denna modell (se Bilaga D) kan verifieras, eller förkastas. Effekterna av förlorad elproduktion vid ånganvändning till förbehandlingen bör studeras, liksom en tekno-ekonomisk optimering av utrustningsdimensionering bör utföras.

Användning av höga temperaturer och/eller tillsättning av kemikalier under förbehandlingen kan medföra även några nackdelar. Om vi ser biogasprocessen över ett bredare systemperspektiv, kan tillverkning av kemikalier tillföra ytterligare energibehov och/eller eventuella negativa miljöpåverkan till processen. Dessa effekter bör sedan vägas mot vinsten av den förbättrade gasproduktionen.

Ett alternativ är NMMO (N-methylmorpholine- N-oxide) behandling som ökar metanutbyten av olika lignocellulosa material, såsom gran och halm, med 400 upptill 1200 % under efterföljande rötning. Andra fördelar med NMMO är att detta är ett kommersiellt lösningsmedel som används redan idag inom industriella processer. Dessutom kan 98 % av lösningsmedlet återvinnas efter behandlingen utan någon kemisk förändring eller produktion av giftiga ämnen. Behandlingstemperaturen är relativt låg (130°C) och kan minskas ytterligare, som förstärker NMMO's fördelar som ett bra ekonomiskt och miljövänligt alternativ för behandling av lignocellulosa material i framtiden.

I samband med behandling av keratinrika avfall tre olika behandlingsmetoder, kemisk, enzymatisk och biologisk behandling testades på fjäderavfall. Den kemiska behandlingen fördubblade metanproduktion redan efter relativt milda förhållanden

(110° och 30 min). Dock tillsättning av kalk i mängder motsvarande en tionde del av torrt fjäderavfall behövdes, vilket gör denna metod mindre attraktiv ur miljömässiga synpunkter. Kalken kan dock avskiljas och återvinnas genom tillsättning av CO₂ efter behandling. Ett betydligt bättre alternativ är den enzymatiska behandlingen med det kommersiella enzymet Savinase®. Savinase® är ett robust enzym, som redan idag används för t ex tillsats till tvättmedel. Enzymet har en pH optimum omkring 8, samt en temperatur optimum omkring 55 °C, vilket gör att enzymet kan verka direkt även under rötningen. Effekten av enzymtillsatsen kan förbättras ytterligare genom att introducera ett extra termiskt förbehandlingssteg (120°C och 10 min) inför det enzymatiska. Både den initiala nedbrytningshastigheten samt den ackumulerade metanproduktionen ökas något som ett resultat av det termiska steget speciellt vid lägre enzymdoser. Vi bör dock påpeka igen att vinsten i metanutbytet och produktivitet ska vägas mot det extra energibehovet pga det termiska steget. Enzymtillsatser direkt till rötning visade sig att öka metanutbytet till det teoretiskt möjliga i fallen när högre enzymtillsats tillämpades och ingen extra förbehandlingstid behövdes.

Ett annat biologiskt alternativ är att införa ett två steg process där fjädrarna bryts ner under det första steget genom bionedbrytning mha bakterie. Det finns olika bakteriestammar som naturligt kan producera ett enzym, keratinase, vilket degraderar keratinet. Man kan även utveckla nya genmodifierade bakteriestammar med förbättrade egenskaper för fjäderhydrolys. Fjäderhydrolysaten kan sedan i det andra steget föras in i biogasreaktor för rötning.

Dock, med tanke på att rötresten ska spridas på åkermark efter rötning, GMO organismen kan bara utnyttjas för keratinase produktion i ett separat process för att förhindra spridning av GMO i ekosystemet. Här behövs ytterligare undersökningar på två olika områden:

- Optimering av hydrolyssteg med en naturlig fjädernedbrytande bakterie, t ex. *Bacillus licheniformis*, samt
- Optimering av enzym produktion för nedbrytning av fjädrar med rekombinant *Bacillus megaterium*.

Under kontinuerliga försök obehandlat eller behandlat papper rötades inom samrötning med befintligt avfallsblandning från Sobacken's biogasanläggning. Samrötning var nödvändig för att undvika näringsbrist och syftet var att undersöka långtermseffekter av behandlingen. Resultaten tydde på att sammansättningen i avfallsblandningen hade större påverkan på samröttningsprocessen än förbehandling av pappersfraktionen i sig. Resultaten visade också att en förändring i substratsammansättningen kan stabilisera röttningsprocessen som kan ge uppemot 30 % ökning i metanproduktion jämfört med metanproduktion av den ursprungliga avfallsblandningen. Detta öppnar nya specifika frågeställningar om hur blandströmmarnas sammansättning påverkar biogasproduktionen, samt hur råvarornas, behandlade eller obehandlade, strukturella och kemiska egenskaper påverkar röttningsprocessen. Dessa frågeställningar kan stå som centrala punkter inom framtida strategiska forskning inom det biologiska området.

7 Litteraturreferenser

- [1] Buffiere P, Loisel D, Bernet N, Delgenes JP. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology* 2006; 53(8):233-241.
- [2] Teghammar A, Yngvesson J, Lundin M, Taherzadeh MJ, Sárvári Horváth I. Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresource technology* 2010; 101(4):1206-1212
- [3] Sárvári Horváth I. Förbehandling öppnar nya dörrar för biogasen. *Avfall & Miljö* 2009; 1:34
- [4] Sjöström E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. 2 ed: Academic Press, 1993.
- [5] Delmer DP, Amor Y. Cellulose biosynthesis. *Plant Cell* 1995; 7(7):987-1000.
- [6] Morohoshi N. Chemical characterization of wood and its components. *In* DNS H, Shiraishi N, eds. *Wood and cellulosic chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. pp. 331-392.
- [7] Ha MA, Apperley DC, Evans BW, et al. Fine structure in cellulose microfibrils: NMR evidence from onion and quince. *The Plant Journal* 1998; 16(2):183-190.
- [8] Ghosh S, Henry MP, Sajjad A, et al. Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Science and Technology* 2000; 41(3):101-110.
- [9] Muller CD, Abu-Orf M, Novak JT. Application of mechanical shear in an internal-recycle for the enhancement of mesophilic anaerobic digestion. *Water Environment Research* 2007; 79(3):297-304.
- [10] McDermott BL, Chalmers AD, Goodwin JAS. Ultrasonication as a pre-treatment method for the enhancement of the psychrophilic anaerobic digestion of aquaculture effluents. *Environmental Technology* 2001; 22(7):823-830.
- [11] Wang QH, Kuninobu M, Ogawa HI, Kato Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass & Bioenergy* 1999; 16(6):407-416.
- [12] Cui R, Jahng D. Enhanced methane production from anaerobic digestion of disintegrated and deproteinized excess sludge. *Biotechnology Letters* 2006; 28(8):531-538.
- [13] Chu CP, Lee DJ, Chang BV, et al. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids. *Water Research* 2002; 36(11):2681-2688.
- [14] Wang F, Wang Y, Ji M. Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Journal of Hazardous Materials* 2005; 123(1-3):145-150.
- [15] Dohanyos M, Zabranska J, Jenicek P. Innovative technology for the improvement of the anaerobic methane fermentation. *Water Science and Technology* 1997; 36(6-7):333-340.
- [16] Wang Q, Noguchi C, Hara Y, et al. Studies on anaerobic digestion mechanism: Influence of pretreatment temperature on biodegradation of waste activated sludge. *Environmental Technology* 1997; 18(10):999-1008.
- [17] Wyman CE. *Handbook on bioethanol: production and utilization*: Washington, DC: Taylor & Francis, 1996.

-
- [18] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 2002; 83(1):1-11.
 - [19] Varga E, Reczey K, Zacchi G. Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2004; 113-116:509-23.
 - [20] Ruiz E, Cara C, Ballesteros M, et al. Ethanol production from pretreated olive tree wood and sunflower stalks by an SSF process. *Appl Biochem Biotechnol* 2006; 129-132:631-43.
 - [21] Kurabi A, Berlin A, Gilkes N, et al. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas-Firby novel and commercial fungal cellulases. *Appl Biochem Biotechnol* 2005; 121-124:219-30.
 - [22] Cullis IF, Saddler JN, Mansfield SD. Effect of initial moisture content and chip size on the bioconversion efficiency of softwood lignocellulosics. *Biotechnol Bioeng* 2004; 85(4):413-21.
 - [23] Hooper RJ, Li J. Summary of the factors critical to the commercial application of bioenergy technologies. *Biomass & Bioenergy* 1996; 11(6):469-474.
 - [24] Ward A, Stensel HD, Ferguson JF, et al. Effect of autothermal treatment on anaerobic digestion in the dual digestion process. *Water Science and Technology* 1998; 38(8-9):435-442.
 - [25] Bougrier C, Delgenes JP, Carrere H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal* 2007; 34(1):20-27.
 - [26] Dereix M, Parker W, Kennedy K. Steam-explosion pretreatment for enhancing anaerobic digestion of municipal wastewater sludge. *Water Environment Research* 2006; 78(5):474-485.
 - [27] Bougrier C, Delgenes JP, Carrere H. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield. *Process Safety and Environmental Protection* 2006; 84(B4):280-284.
 - [28] Mladenovska Z, Hartmann H, Kvist T, et al. Thermal pretreatment of the solid fraction of manure: impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science and Technology* 2006; 53(8):59-67.
 - [29] Fdz-Polanco F, Velazquez R, Perez-Elvira SI, Casas C, del Barrio D, Cantero FJ, Fdz-Polanco M, Rodriguez P, Panizo L, Serrat J and Rouge P (2007). Continuous thermal hydrolysis and energy integration in sludge anaerobic digestion plants. In: *Proceedings of 4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Copenhagen, Aug 31-Sep 2, 2005.
 - [30] Xiao WP, Clarkson WW. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. *Biodegradation* 1997; 8(1):61-66.
 - [31] Chen YG, Jiang S, Yuan HY, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research* 2007; 41(3):683-689.
 - [32] Kivaisi AK, Eliapenda S. Pretreatment of bagasse and coconut fibers for enhanced anaerobic degradation by rumen microorganisms. *Renewable Energy* 1994; 5(5-8):791-795.
 - [33] Beccari M, Majone M, Papini MP, Torrisi L. Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of Ca(OH)(2) and bentonite without intermediate solid/liquid separation. *Water Science and Technology* 2001; 43(11):275-282.
 - [34] Lin JG, Ma YS, Chao AC, Huang CL. BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresource Technology* 1999; 68(2):187-192.

- [35] Heo NH, Park SC, Lee JS, Kang H. Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste. *Water Science and Technology* 2003; 48(8):211-219.
- [36] Möller HB, Raju CS, Hartmann H, Poulsen T and Ahring BK (2005) Effects of anaerobic biodegradability from thermo-chemical pre-treatment of solid manure fractions. In: *Proceedings of 4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Copenhagen, Aug 31-Sep 2, 2005; 151-155.
- [37] Moeller-Chavez G, Gonzalez-Martinez S. Two combined techniques to enhance anaerobic digestion of sludge. *Water Science and Technology* 2002; 46(10):167-172.
- [38] Kim J, Park C, Kim TH, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2003; 95(3):271-275.
- [39] Vlyssides AG, Karlis PK. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 2004; 91(2):201-206.
- [40] DiStefano TD, Ambulkar A. Methane production and solids destruction in an anaerobic solid waste reactor due to post-reactor caustic and heat treatment. *Water Science and Technology* 2006; 53(8):33-41.
- [41] Tanaka S, Kobayashi T, Kamiyama K, Bildan M. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology* 1997; 35(8):209-215.
- [42] Tanaka S, Kamiyama K. Thermochemical pretreatment in the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology* 2002; 46(10):173-179.
- [43] Zhang RH, Zhang ZQ. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. *Bioresource Technology* 1999; 68(3):235-245.
- [44] Taherzadeh MJ, Karimi K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials : A review. *BioResources* 2007; 2(3):472-499.
- [45] Mes-Hartree M, Saddler JN. The nature of inhibitory materials present in pretreated lignocellulosic substrates which inhibit the enzymic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology Letters* 1983; 5(8):531-536.
- [46] Holtzapple MT, Jun JH, Ashok G, et al. The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process - a Practical Lignocellulose Pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 1991; 28-9:59-74.
- [47] Chundawat SP, Venkatesh B, Dale BE. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnology and Bioengineering* 2007; 96(2):219-31.
- [48] Eggeman T, Elander RT. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology* 2005.
- [49] Weemaes M, Grootaerd H, Simoons F, Verstraete W. Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Research* 2000; 34(8):2330-2336.
- [50] Goel R, Tokutomi T, Yasui H, Noike T. Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Science and Technology* 2003; 48(4):85-96.
- [51] Goel R, Tokutomi T, Yasui H. Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment. *Water Science and Technology* 2003; 47(12):207-214.
- [52] Benitez FJ, BeltranHeredia J, Torregrosa J, Acero JL. Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Engineering* 1997; 17(3):169-175.

-
- [53] Lissens G, Thomsen AB, De Baere L, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste. *Environmental Science & Technology* 2004; 38(12):3418-3424.
 - [54] Rivero JAC, Madhavan N, Suidan MT, et al. Enhancement of anaerobic digestion of excess municipal sludge with thermal and/or oxidative treatment. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 2006; 132(6):638-644.
 - [55] Wong WT, Chan WI, Liao PH, Lo KV. A hydrogen peroxide/microwave advanced oxidation process for sewage sludge treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 2006; 41(11):2623-2633.
 - [56] Srilatha HR, Nand K, Babu KS, Madhukara K. Fungal pretreatment of orange processing wastes by solid-state fermentation for improved production of methane. *Process Biochemistry* 1995; 30(4):327-331.
 - [57] Dhouib A, Ellouz M, Aloui F, Sayadi S. Effect of bioaugmentation of activated sludge with white-rot fungi on olive mill wastewater detoxification. *Letters in Applied Microbiology* 2006; 42(4):405-411.
 - [58] Lafitte-Trouque S, Forster CF. The use of ultrasound and gamma-irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures. *Bioresource Technology* 2002; 84(2):113-118.
 - [59] Kennedy KJ, Thibault G, Droste RL. Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge. *Water Sa* 2007; 33(2):261-270.
 - [60] Park B, Ahn JH, Kim J, Hwang S. Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. *Water Science and Technology* 2004; 50(9):17-23.
 - [61] Eskicioglu C, Terzian N, Kennedy KJ, et al. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research* 2007; 41(11):2457-2466.
 - [62] Choi H, Jeong SW, Chung YJ. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresource Technology* 2006; 97(2):198-203.
 - [63] Montgomery DC. Design and analysis of experiments, 6th ed. John Wiley and Sons 2005
 - [64] Kim C-W, Kim D-S, Kang S-Y, Marquez M, Joo YL. Structural studies of electrospun cellulose nanofibers. *Polymer* 2006; 47:5097-51-07
 - [65] Bálint B, Bagi Z, Tóth A, Rákhely G, Perei K, Kovács KL. Utilization of keratin-containing biowaste to produce biohydrogen. *Appl Microbiol Biotechnol* 2005; 69:404-410
 - [66] Ruiz R, Ehrman T. Determination of carbohydrates in biomass by high performance liquid chromatography. Standard biomass analytical procedures, National Renewable Energy Laboratory 2006
 - [67] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Suiter J, Templeton D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Standard biomass analytical procedures, National Renewable Energy Laboratory 2008
 - [68] Folin O, Ciocalteau V. On tyrosine and tyrtophane determinations in proteins. *Journal of Biological Chemistry* 1927; 73:627-650
 - [69] Bradford MM. A rapid and sensitive method for quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry* 1976; 72:248-254

- [70] ISO 14853: 2005. Plastics – Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system – Method by measurement of biogas production.
- [71] Hansen TL, Schmidt JE, Angeledaki I, Marca E, la Cour Jansen J, Mosbaek H and Christensen TH. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management* 2004; 24:393-400.
- [72] Kommissionens förordning (EG) nr 208/2006 av den 7 feb 2006 om ändring av bilagorna VI och VIII till Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1774/2002 när det gäller bearbetningskrav för biogas- och omposteringsanläggningar och krav för naturgödsel. *Europeiska unionens officiella tidning* L, 25-31.
- [73] Coulson and Richardson. *Chemical Engineering* 2006; 1 Elsevier
- [74] Lundqvist P. Fjällvärma för ökad biogasproduktion. *Värmeforsk rapport nr 1122*
- [75] Starberg K, Karlsson B, Larsson J-E, Moraeus P, Lindberg A. Problem lösningar vid processoptimering av rötkammardriften vid avloppsreningsverk. *VA-forskrapport nr 2005-10*
- [76] Hellsten G. Tabeller och diagram. Almkvist & Wiksell, 1992
- [77] Fardin P, Durán N. Modification of fibre surfaces during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToF-SIMS, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003; 263-276
- [78] Davidsson Å. Increase of biogasproduction at waste water treatment plants – Addition of urban organic waste and pretreatment of sludge. PhD thesis 2007; Water and Environmental Engineering, Lund University, Lund, Sweden
- [79] Coward-Kelly G, Chang VS, Agbogbo FK, Holtzapple MT. Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 1. Chicken feathers. *Bioresource Technology* 2006; 97:1337–1343
- [80] Pourbafrani M, Forgács G, Sárvári Horváth I, Niklasson C, Taherzadeh MJ. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource technology* 2010; 101(11):4246-4250
- [81] Kuo C-H, Lee C-K, Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by N-methylmorpholine-N-oxide pretreatment. *Bioresource Technology* 2009; 100:866-871
- [82] Jeihanipour A, Karimi K, Taherzadeh MJ. Enhanced ethanol and biogas production from high-crystalline cellulose by different modes of NMMO pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering* 2009; 105:469-476
- [83] 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. *Bioresource Technology, In press*
- [84] 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; 244:1-18
- [85] Adorjan I, Sjöberg J, Rosenau T, Hofinger A, Kosma P. Kinetic and chemical studies on the isomerization of monosaccharides in N-methylmorpholine-N-oxid (NMMO) under Lyocell conditions. *Carbohydrate research* 2004; 339:1899-1906
- [86] Hall M, Horrocks AR, Seddon H. The flammability of Lyocell. *Polymer degradation and Stability* 1999; 64:505-510

- [87] Fink HP, Weigel P, Purz HJ, Ganster J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Progress in Polymer Science* 2001; 26:1473-1524
- [88] Bonn G, Oefner PJ and Bobleter O. Analytical determination of organic acids formed during hydrothermal and organosolv degradation of lignocellulosic biomass. *Fresenius Z Anal Chem* 1988; 331:46-50.
- [89] Ramnani P and Gupta R. Keratinases vis-à-vis conventional proteases and feather degradation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2007; 23(11): 1537-1540.

”Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte”

Bilaga A

Karakterisering av substrat före och efter behandling

A.1. Bestämning av komponenter i fast och lösligt material före och efter behandling

Filtrering med glasfiberfilter (GFA, 1.6 µm) har använts för att skilja de fasta och flytande fraktionerna åt innan bestämning av respektive ämne.

Torrsubstans halten (TS) har bestämts genom torkning i 105°C i 16 timmar. Glödförlust (VS) bestämdes som inaskning vid 550°C till konstant vikt i syrgas.

Glödförlust (VS) bestämdes som viktförlust vid upphettning av provet utan lufttillträde under 7 min vid 500 °C (TGA) enligt modifierad SS-ISO 562.

Total fukt bestämdes enligt CEN/TS 14774-2.

TOC mättes enligt EN 13137:2001, samt karbonatkol mättes enligt SP-metod 2510. Bestämning av extraktivämen, klasonlignin, cellulosa samt askhalt utfördes med metodik baserad på löslighet, sur hydrolys samt förbränning följt av gravimetrisk bestämning. Dessa mätningar har utförts på två liknade sätt. Antingen enligt ASTM D 1105, ASTM D 1106 som kompletterats med askhaltsbestämning eller genom SCAN–CM 49:03, TAPPI T246om-83 följt av askhaltsbestämning.

Cellulosa och lignin halten bestämdes enligt respektive metod av [66, 67] vid HB. Enligt dessa metoder hydrolyserar man lignocellulosa först i en två steg process. De frigjorda sockerarterna kvantifierades sedan med vätskekromatografi. Syra-lösliga och syra-olösliga lignin innehållet i prov fastställdes med UV spektroskopi efter torkning på 575°C.

Bestämning av enskilda kolhydrater i fasta prov har utförts genom sur hydrolys (TAPPI T249-cm-00) följt av jonkromatografi med pulsamperometriksk detektion. I lösningen bestämdes kolhydraterna direkt med jonkromatografi.

Bestämning av furfural gjordes med vätskekromatografi utrustad med UV detektor.

Bestämning av fenol gjordes genom destillation av lågmolekylära fenoler följt av spektrofotometerisk detektion av dess MBTH derivat, enligt EPA 9067.

Total koncentration av fenolföreningar mättes också med en spektrofotometrisk metod baserad på Folin-Ciocalteu reagens [68] och är sedan uttryckta som gallsyra equivalent.

Bestämning av karboxylsyror (formiat, acetat och propionat) har gjorts med jonkromatografi och konduktivitetsdetektor.

Bestämning av natrium (Na) har gjorts med induktivt kopplad plasma – optisk emissionsspektroskopi (ICP-OES) efter torkning och mikrovågssuppslutning av proverna.

Bestämning av fosfor (P) har gjorts med induktivt kopplad plasma – optisk emissionsspektroskopi (ICP-OES) efter mikrovågssuppslutning av proverna.

Kol (C), väte (H) och kväve (N) har bestämts med en CHN-elementaranalysator.

Svavel (S) har bestämts med en kol-svavel-elementaranalysator.

Halten av lösta kemiskt syreförbrukande ämnen (sCOD) bestämdes med en standard metod utvecklade för HACH apparat (HACH, Tyskland). En färdig reaktionblandning, sk COD_{Cr}-rör vid mätområde av 0-15000 mg COD/L användes. Apparaten var utrustad med en UV-VIS-spektrofotometer som var kalibrerad för COD mätningen.

Den lösta protein halten i flytande fraktionen av fjäderhydrolysatprover bestämdes med Bradford metoden [69] med bovine serum albumin (BSA) som referens.

Prover lämnades även till flera analys-laboratorier för ytterligare kemiska analyser vid ett flertal tillfällen:

COD bestämdes på Ak-lab medan TIC och TOC-bestämningar utfördes hos AnoxKaldnes via Ak-lab. Prov lämnades för bestämning av TIC och TOC på filtrat från oljebad. Metoden som användes var SS-EN 1484. Flytande och totala prover från hydrolys, ymp samt ymp/buffert lämnades in för analys av COD_{Cr}, TIC och TOC. Prover från rötnings avslutning lämnades ur dubbla kärl för TOC och TIC-bestämning. Ofraktionerade prover, samt fasta provfraktioner lämnades för analys av COD_{Cr} (HACH 0-1500 Ampull).

A.2. Provpreparation för och analys med TOF SIMS

0,3-0,9 g material veks in i ett glasfiberfilter och Soxhlet-extraherades mot 400 ml vatten i 24 h. Materialet torkades i exikator över P₂O₁₀. En liten del av materialet, ca 1 x 1 cm, togs ut och vättes med vatten innan det lades i press mellan två glasskivor. Proverna torkades i 100 °C ugn över natten.

Alla prover fästes med dubbelhäftande tejp på metallkutsar som monterades i en provhållare och analyserades i ett TOF-SIMS instrument (TOF-SIMS IV, IonTof GmbH, Tyskland). Positiva sekundärjonmasspektra uppmättes från flera olika områden med storlek upp till 500 x 500 µm² på proverna. Som primärjoner användes 25 keV Bi₃⁺, med en strålström av 0.10 pA och cykeltid på 150µs. Analysiden för uppmätningen av varje spektrum var mellan 50 - 100s.

De sammanställda resultaten från kemiska analyser föreslår att ligninet påverkas och bryts ned av förbehandlingen men cellulosa bryts inte ned i lika hög grad. För att undersöka påverkan ytterligare karaktäriserades ytan hos behandlat och obehandlat material. Med TOF-SIMS erhålls en kvantitativ jämförelse mellan olika ytors kemiska sammansättning.

De kemiskt behandlade proverna innehöll höga salthalter och behövde extraheras före analys. Eftersom TOF SIMS är en jämförande metod är det mycket viktigt att proverna behandlas på liknande sätt både under provpreparation och analys. Alla prover extraherades och torkades under samma betingelser. Endast lite förbättring observerades jämfört med osköljt material när proverna sköljdes med vatten. Därför testades senare Soxhlet-extraktionen.

Vid Soxhlet-extraktion extraheras materialet effektivt med varmt lösningsmedel, upprepade gånger under lång tid. Behållaren i extraktionsutrustningen är vanligtvis gjord av cellulosa, men den byttes ut mot glasfiberväv i dessa försök. Proverna hade mycket olika ytor vilket försvårade jämförande analyser. En jämnare och enhetlig topografi kunde uppnås genom att torka proverna under press mellan två glasskivor i 100°C före analys.

De monterade proverna analyserades med TOF SIMS i relativ kvantifieringsmode där hög upplösning, noggrann massbestämning och relativ intensitet av de olika jonerna uppmättes. Masspektra från de olika proverna jämfördes och inga störningar av hög salthalt, t ex addukter av Na-joner, observerades i något prov. Två joner från cellulosa ($m/z = 127,0508$ och $145,0638$) och två från lignin ($m/z = 137,0682$ och $151,0534$) identifierades med hjälp av litteratordata [77].

”Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte”

Bilaga B

Rötning av obehandlat och behandlat lignocellulosa material

B.1. Fraktionering och rötning

B.1.1. Satsvis rötningsserie 1 – ofraktionerade och fraktionerade pappersprover behandlade med ångexplosion

Filtreringsprocessen var mycket tidsödande, vilket resulterade i att endast de prov som skulle gå vidare till rötning filtrerades. Filtret behövde bytas mellan tvättarna och ett visst mindre spill av fina partiklar kunde inte undvikas. Spädningsgraden av prover i flytande fas efter tillsats av tvättvatten redovisas i Tabell B.1.

Prov	Utsädningsfaktor, x
S2-P0-190°-10min	8,37
S2-P2-220°-10min	8,20
S0-P0-190°-10min	6,08

Tabell B.1. Spädningsfaktor av tvättat filtrat efter filtrering av olika pappersprover behandlade med ångexplosion.

Table B.1. Dilution factor of filtrate of different paper-samples treated with steam explosion after washing and filtration.

Analyserade värden på COD_{CR}, TOC, TIC, TS, VS, pH och konduktivitet på inlämnade prov före pH-justering och rötning redovisas i Tabell B.2. Observera att flytande prov avser spädda prov. pH låg runt 6,9 i alla prov och även konduktiviteten var hyfsat jämn runt ca 10 mS/cm för de flesta prov. VS samt förhållandet av VS ymp/substrat redovisas i Tabell B.3. Förhållandet är beräknat på värden från Sobacken vid tidpunkte för hämtning av ymp enligt Tabell B.4. nedan.

TS, ymp [%]	2
GF, ymp [%]	65
Vikt ymp [g]	100
VS från ymp [g]	1,30
Total vikt av proven [g]	250

Tabell B.4. Analysvärden från rötslamsymp från Sobacken's biogasanläggning.

Table B.4. Analysed values of digestion sludge inoculum from the biogasplant in Sobacken.

Sample	COD _{cr} #	TIC [mg/kg sample]	TOC [mg/kg sample]	TS [weight- %]	VS [weight- %]	pH before adjustment	Conductivity mS/cm in sample before pH adjustment
Untreated, unfractionated	31000*	200	16000	3,93	88,37	8,9	0,38
S2-P0-190°- 10min, unfractionated	24000*	X	13000***	4,1	55,50	13,1	46,60
S2-P0-190°- 10min, solid	250000*	800	82000	19,1	89,39	8,8	0,21
S2-P0-190°- 10min, liquid	910**	X	X	X	X	12,6	8,40
S0-P2-190°- 10min, unfractionated	37000**	200	14000	3,28	89,27	6,5	1,19
S0-P0-220°- 10min, unfractionated	27000**	100	10000	2,5	86,66	9,6	0,56
S2-P2-220°- 10min, unfractionated	28000*	1000	12000	4,14	52,83	13,0	35,00
S2-P2-220°- 10min, solid	270000*	1300	108000	25,8	89,36	8,3	0,10
S2-P2-220°- 10min, liquid	240**	X	X	X	X	12,4	6,50
S0-P0-190°- 10min, unfractionated	22000*	200	11000	2,64	87,24	8,3	416,00
S0-P0-190°- 10min, solid	190000*	600	85000	19,8	88,89	6,7	0,10
S0-P0-190°- 10min, liquid	1100**	X	X	X	X	8,4	0,12
S2-P0-190°- 30min, unfractionated	28000**	1200	12000	4,05	54,57	13	45,00
S0-P0-220°- 30min, unfractionated	26000**	100	9000	2,18	87,29	8,6	0,43
Inoculum	17000**	X	X	1,54	64,67	8,3	X
Inoculum + test medium	12000**	X	X	X	X	8,3	X
# Analyzed by Ak-Lab * mg/kg ** mg/l *** total C X not analyzed							

Tabell B.2. Kemiska analyser av prov för satsvis rötningsförsök 1

Table B.2. Chemical analysis of samples for batch digestion test 1.

Prov	VS inoculum: sample	VS in vessel [%]	mg COD _{cr} /kg TS	[%]	mg COD _{cr} /kg VS	[%]	Biodegr adation [%]	ml biogas /g TS	ml biogas /g VS
Obehandlad	1,8 : 1	0,81	788804	100	35080	100	92	703	796
ofraktionerad, A	1,8 : 1	0,81	^	^	^	^	93	710	803
ofraktionerad B	2,8 : 1	0,71	585366	74	43243	123	64	381	687
S2-P0-190°-10min,	2,8 : 1	0,71	^	^	^	^	69	434	781
ofraktionerad, A	1,5 : 1	0,86	1308901	X	279673	X	59	475	531
S2-P0-190°-10min,	1,5 : 1	0,86	^	X	^	X	57	457	512
ofraktionerad, B	X	X	1128049	143	41447	118	X	X	X
S2-P0-190°-10min,	X	X	1080000	137	31156	89	X	X	X
ofraktionerad	2,8 : 1	0,70	676329	86	53000	151	67	364	689
S2-P2-220°-10min,	2,9 : 1	0,70	^	^	^	^	81	441	835
ofraktionerad, A	1,1 : 1	0,98	1046512	X	302149	X	56	443	496
S2-P2-220°-10min,	1,1 : 1	0,99	^	X	^	X	56	442	495
ofraktionerad, B	2,8 : 1	0,71	833333	106	25218	72	64	501	575
Fasta fas, A	2,7 : 1	0,71	^	^	^	^	67	522	598
S2-P0-190°-10min,	1,5 : 1	0,87	959596	X	213747	X	52	419	471
ofraktionerad, B	1,5 : 1	0,87	^	X	^	X	56	451	507
Fasta fas, A	X	X	691358	88	51310	146	X	X	X
S0-P0-190°-10min,	X	X	1192661	151	29786	85	X	X	X
ofraktionerad A	1,3 : 1	X	X	X	X	X	X	X	X
S0-P0-220°-30min,	1,2 : 1	X	X	X	X	X	X	X	X
ofraktionerad B									
Positiv Kontroll, A									
Positiv Kontroll, B									

^ se ovan

X icke analyserad

Tabell B.3. Beräknade resultat efter satsvist rötningsförsök 1**Table B.3.** Calculated results after batch digestion test 1.

I Tabell B.3. redovisas även erhållen mängd biogas, bionedbrytning och övriga beräkningar från rötningsserie 1. Observera att värdena inte är direkt jämförbara med varandra men ger indikationer på bland annat bionedbrytningspotential.

Den teoretiska procentuella mängden koldioxid och metan som kunde bildas från proverna räknades ut med hjälp av en formel i ISO 14853 enligt Buswell & Mueller och erhållna värden från CHN-analyser. För ren cellulosa gjordes beräkningen direkt från den kemiska formeln. Detta visade följande resultat (kväve inberäknat) som visas i Tabell B.5.

Teoretisk gasproduktion <i>från ofraktionerade prover</i>	% Metan	% Koldioxid
Obehandlat papper	51,4	48,6
S2-P0-190°-10min	-	-
S0-P2-190°-10min	51,3	48,7
S0-P2-220°-10min	52,4	47,6
S2-P2-220°-10min	56,3	43,7
S0-P0-190°-10min	52,6	47,4
S2-P0-190°-30min	57,3	42,7
S0-P0-220°-30min	52,3	47,7
Pure cellulose	50	50

Tabell B.5. Teoretisk procentuell mängd metan och koldioxid som kan produceras från obehandlade och explosivt behandlade pappersprover.

Table B.5. Theoretical amount of methane and carbon dioxide possible to produce from untreated paper and papersamples treated by explosive pretreatments.

Värdena ligger på drygt 50 % metan. Observera att beräkningsformeln inte alltid gäller om oxiderande ämnen finns, t ex Fe_2O_3 och SO_4 . Siffrorna ger en fingervisning om var värdena bör ligga.

B.2. Satsvis rötning utförda med olika rötningsmetoder på ofraktionerade pappersprover, obehandlade eller behandlade med ångexplosion

B.2.1. Satsvisa rötningsförsök utförda på SP

Resultatet av bionedbrytbarheten enligt första rötningsförsöket på SP visade på tveksamheter om förbehandlingen verkligen hade positiva effekter på rötningsprocessen samt visade hög nedbrytning av obehandlat papper (Tabell B.3). Detta berodde troligen på att proportionen substrat och ymp sammansatta för rötningen var olika för olika prover (Tabell B.3). Rötningssystemet var i vissa provfall troligen överbelastat, vilket gjorde att nedbrytningen av olika provmaterial ej kunde jämföras inom denna serie. ISO 14853 metoden är framtagen för att bestämma biologisk nedbrytbarhet med hjälp av att mäta volym producerad biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) och att jämföra den med det initiala TOC (total organisk kol) innehållet i substratet. Dock kunde bara gasvolymen och inte sammansättningen av den producerade gasen mätas regelbundet. Pga dessa problem startades en ny

rötningsserie (även här enligt metod ISO 14853) upp på ofraktionerade pappersprover.

Både rötningen och metangasmätningen fungerade bra för den andra serien. En sammanställning av resultat visas i Tabell B.6.

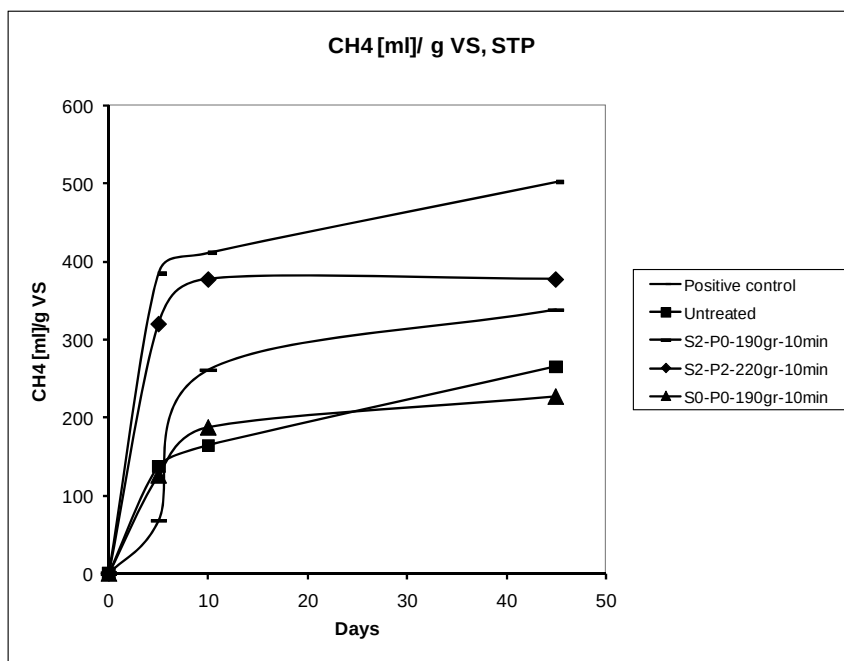
Tabell B.6. Resultat från bionedbrytning och gasanalys av ofraktionerade obehandlade eller ångexplosion behandlade pappersprover under rötning utförd enligt metod ISO 14853 [70].

Table B.6. Results from biodegradation and gas analysis paper samples treated by steam explosion as well as that of the untreated paper under biodegradability measurements according to a method ISO 14853 [70]

<i>Prov</i>	% <i>Bioned- brytning efter 13 dagar</i>	% <i>Bioned- brytning efter 21 dagar</i>	% <i>Bioned- brytning efter 31 dagar</i>	% <i>Bioned- brytning efter 45 dagar</i>	ml <i>Biogas/ g VS efter 45 d</i>	ml <i>CH₄/ g VS efter 45 d</i>
Avicell	78	79	93	98	-	502
obehandlat A	17	45	48	50	457	214
obehandlat B	22	23	40	42	385	316
obehandlat medelvärde	20	34	44	46	421	265
S2-P0-190°- 10min; A	49	49	52	58	622	343
S2-P0-190°- 10min; B	61	61	64	66	707	333
S2-P0-190°- 10min; medelv.	55	55	58	62	664	338
S2-P2-220°- 10min A	53	76	76	78	799	322
S2-P2-220°- 10min B	67	67	71	71	724	434
S2-P2-220°- 10min; medelv.	60	72	74	74	762	378
S0-P0-190°- 10min; A	45	53	55	57	509	232
S0-P0-190°- 10min; B	47	47	52	57	508	221
S0-P0-190°- 10min; medelv.	46	50	53	57	509	227

Allt som allt visade de prover med kraftigast förbehandling en högre bionedbrytningsgrad och det obehandlade provet hade lägst produktion av biogas. Ren cellulosa bröts ner bäst. Variationen mellan dubbelprov låg på ca $\pm 10\%$ i detta försök.

Sammansättning av biogas mättes efter 5 och 10 dagar samt på slutet av röttningsperioden. I Figur B.1. redovisas resultatet av metangasmätningar som medelvärden. Resultaten från gasanalysen hade en mätosäkerhet på ca $\pm 0,5\%$ för metan och koldioxid, osäkerhet vid omräkningar tillkommer dock.



Figur B.1. Medelvärden av metanproduktion per g VS av olika ångexplosion behandlade eller obehandlade pappersprover.

Figure B.1. Average of methane production per g VS of different papersamples treated by steam explosion and that of the untreated paper.

B.2.2. Satsvisa röttningsförsök utförda vid HB

Anaeroba satsvisa röttningsförsök utfördes enligt en metod som utvecklats vid DTU [71]. Serum flaskor av 118 ml användes. Ympen hämtades från Sobackens biogasanläggning (BEMAB). Förbehandlade pappersprover var först neutraliserade med tillsats av ammoniumhydroxid eller fosforsyra före rötning. Till varje serumfalska innehållande 20 ml ymp, tillsattes obehandlat eller behandlat prov med 0,425 g VS innehåll, samt fylldes upp med avjoniserat vatten till en totalvolym på 30 ml i samband med prover från icke-explosiv behandling eller på 40 ml i samband med prover från explosiv behandling. I varje serie användes avjoniserat vatten och ymp som blank, för att kunna fastställa gasproduktion från ympen. På slutet av provberedningen spolades varje flaska genom med en gasblandning av 80 % kväve och 20% koldioxid för att erhålla anaeroba förhållanden. CH_4 och CO_2 -produktionen följdes upp genom att regelbundet ta gasprover ur flaskorna med en trycksäker spruta (VICI, Precision Sampling Inc., USA), vilket gjorde det möjligt att behålla samma tryck i gasprovet som det i flaskan vid provtagningstillfället. Gasproverna analyserades direkt efter provtagningen med gaskromatografi. Gaskromatografen (Auto System, PerkinElmer, USA) var utrustade med en packad kolonn (PerkinElmer, 6' x 1, 8'' OD, 80/100, Mesh, USA) och en "thermal conductivity" detektor (PerkinElmer, USA). Injektionstemperaturen hölls på 150°C och bärargasen var kväve med en flödes hastighet av 20 ml/min vid 60 °C.

Gasanalyser gjordes regelbundet: två till tre gånger i veckan under de första två veckorna, och en gång i veckan under de följande veckorna av rötningsperioden. Gasproduktion beräknades under normala förhållanden (1 atm, 0°C) och anges som normal gasvolym per gram VS substrat i alla tabeller och figurer. Varje rötningsförsök utfördes i tripletter under termofila förhållanden (55 °C). Resultat visas i Figur 4.1.1., samt i Tabell 4.1.7 och 4.1.8.

B.2.3. Satsvisa rötningsförsök utförda på JTI

Metanutbytet för behandlade och obehandlade pappersprover utvärderades och jämfördes under en satsvis rötningsserie. Ympen hämtades från en biogasanläggning i Uppsala. Inför rötningen neutraliserades de förbehandlade pappersprover med antingen 1M NH₄OH eller med 85 % H₃PO₄ tills pH på ca 7 var uppnått (Tabell B.7). Rötningen utfördes i 500 ml glasflaskor (Figure 3.5.1) innehållande neutraliserat substrat (4 g VS/L) blandad med ymp (8 g VS/L), fosfatbuffert (95 ml, NH₄H₂PO₄, 50 mM, pH 8,1) och vatten till en total reaktionsvolym av 300 ml. Blanker innehållande vatten istället för substrat sattes också ihop, för att bestämma metanutbytet från ympen. Alla rötningsförsök utfördes i tripletter under termofila förhållanden (55 °C) och inkubationstiden var 139 dagar.

Gasproduktionen beräknades från trycket i flaskorna som mätts regelbundet med en digital tryckmätare (GMH 3110). Med hjälp av trycket beräknades gasvolymen som anges i alla figurer och tabeller som normaliserad gasvolym (1 atm och 0°C). Gasprover togs regelbundet och mängden metan mättes med gaskromatograf (PerkinElmer ARNEL, Clarus 500; kolumn: 7' HayeSep N 60/80, 1/8" SF; FID detektor 250 °C; bärargas: helium, med flödes hastighet: 31 ml/min; injektor temperatur: 60 °C). Injektion gjordes med ett automatiskt provtagningssystem (Headspace sampler Turbo Matrix 110).

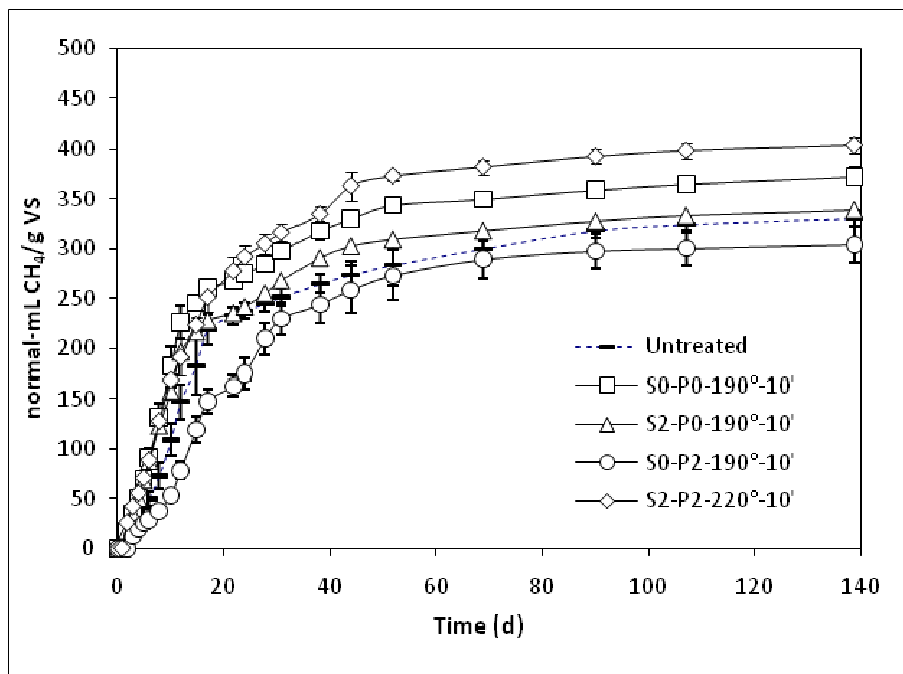
Tabell B.7. substrat som användes under satsvis rötning. Proven bestod av papper behandlat med ångexplosion vid olika termokemiska förhållanden. Obehandlat papper ingick som referens. Proverna var var neutraliserade med fosfatbuffert inför rötning.

Table B.7. Substrates used in the batch trials. The substrates consisted of paper treated by steam explosion at different thermochemical conditions. Untreated paper was included as reference. The substrates were neutralized with phosphate buffer before digestion.

<i>Prov</i>	<i>Förbehandlingsförhållanden</i>				<i>TS %</i>	<i>VS %</i>	<i>pH</i>	
	NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)	T °C	Time (min)			innan neutr.	efter neutr.
S0-P0-190°-10min	0	0	190	10	2.46±0.04	2.14±0.09	6.8	7.4
S2-P0-190°-10min	2	0	190	10	4.47±0.07	2.53±0.03	13.4	7.5
S0-P2-190°-10min	0	2	190	10	3.58±0.45	3.02±0.36	6.1	7.6
S2-P2-220°-10min	2	2	220	10	4.00±0.01	2.20±0.02	13.1	7.2
Untreated	-	-	-	-	93.93±0.26	80.53±1.58	9.4	6.6

S: NaOH, P: H₂O₂

Den ackumulerade metanproduktionen från de olika behandlade och obehandlade pappersproverna redovisas i Figur B.2. Försöket avslutades efter 139 dagar då det fortfarande producerades små mängder av gas dock väldigt liten jämfört med den ackumulerade metanhalt.



Figur B.2. Ackumulerad metanproduktion från behandlat och obehandlat papper under satsvis rötning.
Figure B.2. Methane production during time during anaerobic digestion of treated and untreated paper.

Den högsta gasproduktion av 404 ± 6 Nml CH_4/gVS mättes från provet som var behandlat med både NaOH och H_2O_2 efter 139 dagars rötning. Den följdes av metanproduktion av 373 ± 9 Nml CH_4/gVS från pappersprovet som behandlades bara termiskt dvs utan kemikalietillsatser. Nästa två med nästan samma metanproduktion av 339 ± 9 och 331 ± 8 Nml CH_4/gVS var från det NaOH -behandlade provet och det obehandlade papper. Den lägsta metanproduktionen av 305 ± 18 Nml CH_4/gVS observerades från provet som behandlades med väteperoxid tillsats.

Tabell 4.1.1. visar den ackumulerade metanproduktionen från de olika proven efter olika tidsperioder av rötning. Gasproduktion vid dag 139 ger en uppskattning av den högsta metanhalt som kan produceras av de olika behandlade pappersproverna jämfört med den från det obehandlade pappret under dessa röttningsförhållanden. Produktionen vid dagar 15, 22 och 31 ger en uppskattning av hur snabbt nedbrytningen går, samt metanproduktion vid uppehållstider som ofta används på storskaliga biogasreaktorer under kontinuerlig rötning. Metanproduktionen från de olika proven visade samma trend både efter 22 och 31 dagars rötning. Men det fanns en avsevärd skillnad från denna trend inom ackumulerad metanproduktion vid dag 15. Vid denna tidpunkt hade termiskt behandlat papper en högre metanproduktion (246 ± 7 Nml CH_4/gVS) än provet som behandlades av kemikalietillsats av både natrium-hydroxid och väteperoxiden (224 ± 14 Nml CH_4/gVS).

Enligt dessa resultat var det termiskt behandlade och det NaOH-behandlade provet de mest intressanta för att studera vidare under kontinuerlig rötning. Även om provet som behandlades med båda NaOH och H_2O_2 gav något högre metanutbyte, valdes ändå provet som behandlades med NaOH för kontinuerlig rötning pga lägre kemisk åtgång under förbehandling.

B.3. Kontinuerlig rötning av pappersprover behandlade med ångexplosion

B.3.1. Det första kontinuerliga rötningsförsöket där termiskt behandlade papper (TTP) rötades

Det första försöket påbörjades i april 2009. Metanproduktion från termiskt behandlat papper (TTP), utvärderades under kontinuerlig rötning i 10 L's CSTR rötkammare med 5 L reaktionsvolym. För att undvika näringsämnesbegränsning rötades TTP samt det obehandlade pappret (UP) tillsammans med ett "buffertanks substrat" (BTS1), som är en avfallsblandning som idag används i Sobacken's biogasanläggning (BEMAB). En reaktor med endast BTS1 som substrat startades också upp parallellt som kontroll.

Två olika driftsparameteruppsättningar (Tabell 3.5.1) testades:

- A. en organisk belastning av 2 gVS/L/dag, uppehållstid på 25 dagar och ett samrötningsförhållande $VS_{BTS} : VS_{papper}$ av 3:1,
- B. en organisk belastning av 2 gVS/L/dag, uppehållstid på 20 dagar och ett samrötningsförhållande $VS_{BTS} : VS_{papper}$ av 2:1

Under rötningsförhållanden A. var processen i alla tre reaktorerna stabil och pH-t samt NH_4^+ -halten var på liknande nivåer (ca 8, respektive 1,92 g/l i Tabell B.8). Däremot var flyktiga fettsyrenivån (volatile fatty acid/ VFA) högre i kontrollreaktorn (4,49 g/l) där endast BTS1 rötades jämfört med samrötningsreaktorerna (1,92 eller respektive 2,13 g/l) där obehandlat eller behandlat papper tillsattes till BTS1.

Tabell B.8. Karakterisering av rötslammet från kontinuerlig rötning del 1 (organisk belastning: 2 gVS/L/dag; uppehållstid: 25 dagar; substratsammansättning $VS_{BTS} : VS_{papper} = 3:1$)

Table B.8. Effluent characterization in the continuous digestion trials – part 1, at 2 g VS/l/d, 25 d HRT and $VS_{BTS} : VS_{papper}$ ratio 3:1

Substrat	pH	TS %	VS %	NH_4^+ g/L	VFA g/L					
					acet	prop	but	isov	val	Total
BTS1 + UP	7.9	2.0	1.5	1.92	1.29	0.34	-	<0.1	0.29	1.92
BTS1 + TTP	8.0	2.3	1.7	1.92	1.44	0.32	<0.1	0.16	0.21	2.13
BTS1	7.9	1.7	1.2	1.92	2.3	0.97	0.14	0.83	0.25	4.49

När uppehållstiden sänktes till 20 dagar under samma organiska belastning av 2 gVS/L/dag, samt även substratsammansättning ändrades till $VS_{BTS} : VS_{papper} = 2:1$, ökade

gasproduktion i reaktorn med BTS1+UP till 482 Nml CH₄/g VS, medan i reaktorn med BTS1+TTP mättes en gasproduktion av 453 Nml CH₄/g VS (Tabell 4.6.2). Kontrollreaktorn med endast BTS1 kollapsade under dessa förhållanden med en samtidig kraftig minskning i pH-värdet till 6,9 (Tabell B.9), samt höga halter av koldioxid i biogasen (38-44%). Ansträngningar för att återställa balansen i processen genom att minska belastningen till hälften eller mindre lyckades inte. Nivån på NH₄⁺-halten var cirka 1,7 g/l i alla tre reaktorer. VFA halten var betydligt högre (6g/l) i den kollapsande reaktorn, där enbart BTS1 användes som substrat, jämfört med värden av 1,8 g/l i reaktor1 (med UP under samrötning med BTS1) samt 2,3 g/l i reaktor2 (med TTP under samrötning med BTS1) (Tabell B.9).

Tabell B.9. pH och NH₄⁺-halter i rötslammet under det första kontinuerliga rötningsförsöket (organisk belastning: 2 gVS /l/d; uppehållstid: 20 dagar; substratsammansättning: VS_{BTS}: VS_{papper} = 2:1)

Table B.9. pH and NH₄⁺ in the effluent of the first continuous digestion trials at 2 g VS/l/d, 20 d HRT and VS_{BTS}:VS_{papper} ratio of 2:1

Substrat	pH	TS %	VS %	NH ₄ ⁺ g/L	Na g/L	VFA g/L						
						acet	Prop	but	ibut	isov	val	Total
BTS1 + UP	8.01	2.7	2.0	1.68	0.58	1.24	0.44	-	-	-	0.13	1.81
BTS1 + TTP	7.85	2.7	2.0	1.69	0.61	0.8	1.33	-	-	-	0.15	2.28
BTS1	6.98	2.8	2.0	1.66	0.50	2	2.25	0.62	0.15	0.74	0.22	5.98

B.3.2. Det andra kontinuerliga rötningsförsöket där kemiskt behandlat papper (CTP) rötades

Detta försök startades i september 2009. Metanpotentialen av kemiskt behandlat papper som behandlades explosivt i hydrolysanläggningen med tillsats av NaOH utvärderades under kontinuerlig rötning. Liksom i det första kontinuerliga försöket, utvärderades CTP vid samrötning med buffert tank substrat (BTS2). Även nu startades upp två parallella kontroller, en med obehandlat papper (UP) och den andra med endast BTS2. Förhållandet i samrötningen var 3:1, dvs. 3/4 av VS belastning kom från BTS2 och 1/4 från obehandlade eller behandlade papper. Ymp och BTS2 hämtades för detta försök också från BEMAB i september 2009.

Under det här andra kontinuerliga rötningsförsöket vid en organisk belastning av 1,7 gVS /L/dag, och en uppehållstid på 25 dagar, visade det kemiskt behandlade papper (CTP) en högre metanpotential (521 Nml CH₄/gVS) under samrötningssprocessen med BTS2 jämfört med det obehandlade pappret (498 Nml CH₄/gVS). Under rötning av endast BTS2 producerades 470 Nml CH₄/gVS. pH-halten i rötslammet varierade mellan 8,0 – 8,1 och NH₄⁺-halten mellan 2,1 – 3,1 g/L. VFA koncentrationen i BTS2 reaktorn var 3,65 g/l, samt 3,25 g/l i reaktorn vid samrötning av BTS2+CTP och 2,47 g/l i reaktorn med samrötning av BTS2+UP (Tabell B.10).

Tabell B.10. Karakterisering av rötslam under det andra kontinuerliga rötningsförsöket (organisk belastning: 1,7 gVS /l/d; uppehållstid: 25 dagar; substratsammansättning: $VS_{BTS}: VS_{papper} = 3:1$)

Table B.10. Effluent characterization in the second continuous digestion trials at 1.7 g VS/l/d, 25 d HRT and $VS_{BTS}:VS_{paper}$ ratio 3:1

Substrat	pH	TS %	NH ₄ ⁺ g/L	Org- N g/L	Total- N g/L	Total- C g/L	VFA g/L					
							Acet	prop	but	isov	val	Total
BTS2 + UP	8.0	2.4	2.5	0.8	3.3	9.5	0.97	1.48	-	0.019	-	2.47
BTS2 + CTP	8.1	2.3	2.1	0.7	2.8	8.6	1.02	2.17	-	0.061	-	3.25
BTS2	8.0	1.3	3.1	0.5	3.6	4.6	1.08	2.42	0.1	0.054	-	3.65

”Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte”

Bilaga C

Statistisk utvärdering av förbehandling av pappersprover

Behandlingseffekter, konfidensintervall och standardavvikelser beräknades både för anaeroba satsvisa rötningsförsök och för behandlingsförsök med icke-explosiv förbehandling i oljebad. Proverna med en icke-explosiv förbehandling analyserades först med sCOD som responsvariabel. Försöksplaneringen innehåller fyra faktorer med tre nivåer för NaOH och H₂O₂, respektive två nivåer för temperatur och tid. Förutom huvudeffekterna beräknades en kvadratisk responsyta för NaOH och H₂O₂ med sammanblandade termer för krökning. Responsytmodellen ges av:

$$y = \mu + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_4 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{11,22} (x_1^2 + x_2^2),$$

där x_1 = NaOH, x_2 = H₂O₂, x_3 = temperatur och x_4 = tid.

De två anaeroba satsvisa rötningsförsök, med icke-explosiv respektive explosiv förbehandling, utvärderades med huvudeffekter och i andra fallet även med interaktionseffekt mellan de två kemikalierna. Responsytmodellerna som användes är:

$$y = \mu + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3$$

och

$$y = \mu + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_4 + \alpha_{12} x_1 x_2,$$

Försöksdata analyserades med dessa modeller i programvaran MINITAB® med hjälp av modulerna ”Response Surface Design” samt ”ANOVA General Linear Model” och ”One-way ANOVA”. För tolkningen av behandlingseffekter används en signifikansnivå (p-värde) av 0.05 [63].

C.1. Icke-explosiv behandling i oljebad

Effekten av behandlingen uppföljdes med COD (Chemical Oxygen Demand) mätningar, som ger ett mått på halten av utlösta kemiskt syreförbrukande ämnen (se Fig. 4.1.4). Statistisk analys av data visar att utlöst COD ökar med ökad temperatur och ökade tillsatts av kemikalier, dock är effekten av NaOH och H₂O₂ mycket tydligare än effekten av tid och temperatur (Tabell C.1).

Tabell C.1. ANOVA tabell från Responssystemmodellen för icke-explosiv förbehandling, med sCOD som responsvariabel (enligt ref [2])

Table C.1. ANOVA from Response Surface Design for non-explosive pre-treatment, with sCOD as response variable (adapted from ref [2])

Faktor	Koeff	SE Koeff	T	P
Konstant	2385.63	85.60	27.871	0.000
Temperatur[°C]	182.83	49.42	3.700	0.002
Tid[min]	97.75	49.42	1.978	0.064
NaOH[%]	806.81	60.53	13.330	0.000
H₂O₂[%]	271.69	60.53	4.489	0.000
NaOH*NaOH[%]	-604.31	104.83	-5.764	0.000
NaOH*H₂O₂[%]	-14.81	60.53	-0.245	0.810
S=242.1 R-Sq=93.6% R-Sq(adj)=91.3%				

C.2. Explosiv behandling i hydrolysanläggning med hjälp av ångexplosion

Rötningsresultat av prover behandlade med icke-explosiv behandling i oljebad, samt prover behandlade med explosiv behandling mha ångexplosion visar att behandling med ångexplosion ger mycket bättre effekter och leder till högre metanutbyten under efterföljande rötning (se Tabell 4.1.7 *vs* Tabell 4.1.8). Vid den statistiska utvärderingen av behandlingseffekter användes ackumulerad metanproduktion som responsvariabel. Resultaten sammanfattas i Tabell C.2. NaOH har den största statistiskt signifikant förbättrande effekten på metanutbytet under efterföljande rötning vid 5 % signifikansnivå. Därför valdes ångexplosionsbehandling ut med tillsats av enbart NaOH för behandling av prover som testades även under ett av de kontinuerliga rötningsförsöken.

Tabell C.2. GLM ANOVA tabell för explosiv förbehandling, med specifik metanproduktion som responsvariabel (enligt ref [2])

Table C.2. GLM ANOVA on anaerobic digestion after explosive pretreatment, with specific methane production as the response variable (adapted from ref [2])

Variations	Df	Adj SS	Adj MS	F	P
orsak					
Temp	1	111	111	0.03	0.870
NaOH	1	56950	56950	14.46	0.003
H₂O₂	1	1908	1908	0.48	0.500
Tid	1	3560	3560	0.90	0.361
NaOH*H₂O₂	1	4480	4480	1.14	0.307
Residual	12	47265	3939		
Total	17	254598			
S=62.7594 R-Sq(adj)=73.70%					

”Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte”

Bilaga D

Energibalansberäkningar – en fallstudie

D.1. Generell processbeskrivning

Inkommande råvara blandas med processvatten och färskvatten till ett substrat. Detta har normalt en torrhalt på ca 2-5%. Substratet förs till en bufferttank antingen direkt, eller via ett hygieniseringssteg, beroende på råvarans beskaffenhet. Vissa fraktioner såsom animaliskt avfall måste enligt lag hygieniseras i en timma vid 70°C [0]. I vissa fall kan undantag göras från denna bestämmelse så att temperaturen kan hållas lägre förutsatt att uppehållstiden ökas. Substratet förs sedan till röt-kammaren där substratet röts till biogas. Upphållstiden i röt-kammaren kan variera kraftigt, men normalt ligger uppehållstiden på ca 20 dagar. Biogasen som bildas avskiljs och renas vidare beroende på slutanvändningsområde. Rötresten avvattas och det processvatten som erhålls som en fraktion kväverenas och återanvänds som spädvatten.

I den studerade applikationen vid hydrolys genom ångexplosion tillsätts mättad ånga av ca 180-250 grader under en kortare tid (10- 30 minuter) till en hydrolysreaktor. Vid hydrolysen sönderdelas de organiska fraktionerna i substratet vilket gör detta lättare att röta till biogas i den efterföljande röt-kammaren.

I projektet har tre fall studerats:

- Hygienisering av svårrotat substrat i en hygieniseringsreaktor, samt direkt rötning av lättrotat substrat,
- Hydrolys av svårrotat substrat i en hygieniseringsreaktor, samt direkt rötning av lättrotat substrat,
- Direkt rötning av både lätt- och svårrotat substrat.

Skillnaden mellan dessa tre fall är att biogasproduktionen skiljer sig åt beroende på om man har förbehandling eller inte, samt att energibehovet för att uppnå betingelserna i förbehandlingsstegen skiljer sig åt. I projektet har därför en del varit att jämföra dessa tre steg och dra slutsatser om den totala energiinsatsen i förhållande till den eventuella utbytesökning som kan nås med hydrolys genom ångexplosion som förbehandling.

D.2. Tankar och reaktors volymer och mantelareor

I denna rapport antas att alla reaktorer och tankar är cylindriska, med höjden H och diameter D. Förhållandet mellan höjden och diametern betecknas med z enligt:

$$z = H/D$$

Då är cylinderns area A:

$$A = zD\pi D + 2\frac{\pi D^2}{4} = (z + 0,5)\pi D^2$$

Volymen V av cylinder är då:

$$V = zD \cdot \frac{\pi D^2}{4} = \frac{z\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{z\pi}}$$

D.3. Värmebehov i rötningsprocessen

Energibehovet i processen består i den energi som åtgår för att värma upp substratflödet till önskad temperatur, samt den energi som krävs för att täcka värmeförluster från anläggningen.

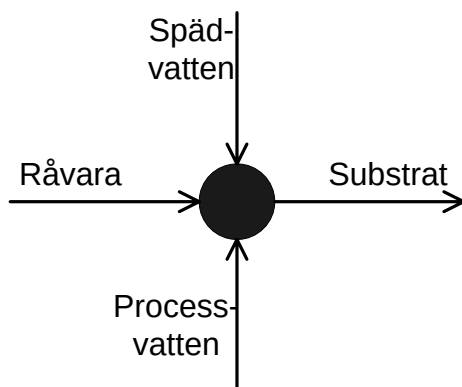
Biogasanläggningens energibalans definieras av ingående strömmar av material och energi. Dessutom måste området för material- och energibalansen definieras. Materialflödet in till biogasanläggningens utgörs av råvaran tillsammans med eventuellt spädvatten (som tillsammans utgör substratet). Materialflödet ut från röt-kammaren utgörs dels av rötgasflödet och dels av rötresten.

D.3.1. Uppvärmningsbehov

Uppvärmningsbehovet för substratet består i att värma detta till den temperatur som krävs i hygieniseringsreaktorn, hydrolysreaktorn och/eller röt-kammaren, beroende på hur behandlingen av substratet sker. Uppvärmningsbehovet beräknas som:

$$Q = \dot{m}c_p(T_{process} - T_{blandning}) \quad [\text{kWh}]$$

Där $T_{blandning}$ är temperaturen i blandningspunkten



Figur D.1. Blandningspunkt

Figure D.1. Mixing point

Då processvatten recirkuleras från kvävereningen har detta generellt en högre temperatur än råvaran. Blandningstemperaturen bestäms av en enkel energibalans kring blandningspunkten:

$$\begin{aligned}
& \dot{m}_{råvara} c_{p,råvara}(T_{råvara}) + \dot{m}_{processvatten} c_{p,processvatten}(T_{processvatten}) \\
& + \dot{m}_{färskvatten} c_{p,färskvatten}(T_{färskvatten}) \\
& = (\dot{m}_{råvara} + \dot{m}_{processvatten} + \dot{m}_{färskvatten}) c_{p,blandning}(T_{blandning})
\end{aligned}$$

Då olika fraktioner kan komma att matas in mot hydrolys, hygienisering respektive direkt till röt-kammaren ansätts blandningspunkter före alla dessa processteg.

Värmekapaciteten för råvaran antas vara 1.05 [kJ/kg,K]. Om värmekapaciteten för vatten och råvara antas vara oberoende av temperaturen, och torrhalten betecknas med x kan en medelvärmekapacitet för substratet beräknas enligt:

$$\begin{aligned}
c_{p,substrat} &= c_{p,vatten}(1 - x) + c_{p,råvara}x \\
&= 4.19 \cdot (1 - x) + 1.05 \cdot x
\end{aligned} \quad [\text{kJ/kg,K}]$$

En total massbalans över en anläggning med avgränsning enligt tidigare ges då av:

$$\dot{m}_{råvara} + \dot{m}_{späd} = \dot{m}_{gas} + \dot{m}_{rötrest} \quad [\text{kg/h}]$$

Massflödet av gas är mycket litet i förhållande till de övriga flödena, varför denna term kan försummas i ekvationen ovan.

Energi tillförd via pumpar och har försummats i denna rapport, då denna energitillförsel är mycket liten i förhållande till den energi som tillförs på annat sätt.

Inverkan av reaktionsvärmen från de olika delreaktionerna har även ansetts kunna försummas. Om det antas att värmeeffekt Q endast tillförs processen genom värmeväxling ges kan följande energibalans ställas upp:

$$\begin{aligned}
& \dot{m}_{råvara} c_{p,råvara} T_{råvara} + \dot{m}_{späd} c_{p,späd} T_{späd} + Q_{tillförd} \\
& = \dot{m}_{gas} c_{p,gas} T_{gas} + \dot{m}_{rötrest} c_{p,rötrötrestslam} T_{rötrötrestslam} + Q_{förlust}
\end{aligned} \quad [\text{kW}]$$

D.3.2. Värmeförluster från tankar och reaktorer [73]

Så länge utetemperaturen är lägre än processtemperaturen kommer värme förloras till omgivningen. Dessa förluster ökar med minskande utetemperatur, alltså är värmeförlusten en funktion av temperaturgradienten mellan reaktor och utetemperatur. Förlustens storlek beror dels på konvektion från vätskebult till innervägg och från yttervägg till omgivning, samt av konduktion genom väggmaterialen. Normalt modelleras dessa värmeförluster med en logaritmisk funktion, men då man har en stor diameter i förhållande till vägg tjockleken kan man ansätta en plan yta och då räkna med linjära funktioner.

Konvektionstermerna beräknas då som

$$\dot{Q}_{konvektion} = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) \quad [\text{kW}]$$

Där h betecknar konvektionstermen, A är mantelytan, T_s är väggtemperaturen och T_∞ är bulktemperaturen.

På motsvarande sätt beräknas konduktionen som

$$\dot{Q}_{konduktion} = \frac{k}{L} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad [\text{kW}]$$

Där k är värmeledningstalet, L är vägg tjockleken, A mantelytan och T_1 och T_2 representerar temperaturerna på varje sida om väggmaterialet vid ytan [73].

Figur D.2. visar hur värmen leds genom väggen. När flera väggmaterial (kompositvägg) förekommer kan man beräkna den sammanlagda ledningen genom att summera ledningen för varje väggavsnitt (samma energimängd transporteras genom varje tvärsnitt av väggen) som ett termiskt motstånd. Det termiska motståndet för konduktion definieras som

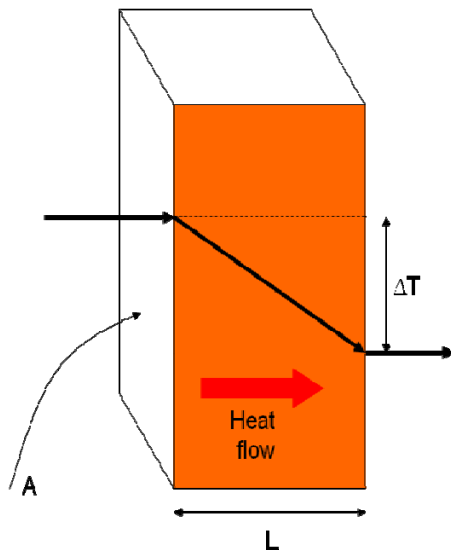
$$R = \frac{L}{k \cdot A} \quad [\text{K/W}]$$

Och motsvarande motstånd för konvektion är

$$R = \frac{1}{h \cdot A} \quad [\text{K/W}]$$

Den totala värmeförlusten kan då beskrivas som

$$\dot{Q} = \frac{T_{bulk} - T_{ute}}{\sum R} \quad [\text{kW}]$$



Figur D.2. Värmeledning (konduktion) genom vägg.

Figure D.2. Heat conduction through a wall.

Detta innebär att en del av den tillförda energin används för att kompensera för dessa förluster (Vid de eventuella fall när yttertemperaturen är högre än reaktortemperaturen sker ett värme flöde in till reaktorn, och reaktorn kan behöva kylas).

Typiska material, värmeledningstal och generella konvektionstal som har använt i detta projekt sammanfattas i Tabell D.1 nedan.

Tabell D.1. Typiska material, värmeledningstal och konvektionstal som kan användas vid beräkningar [73].**Table D.1.** Typical materials, heat convection and heat conduction numbers that can be used in the calculations [73].

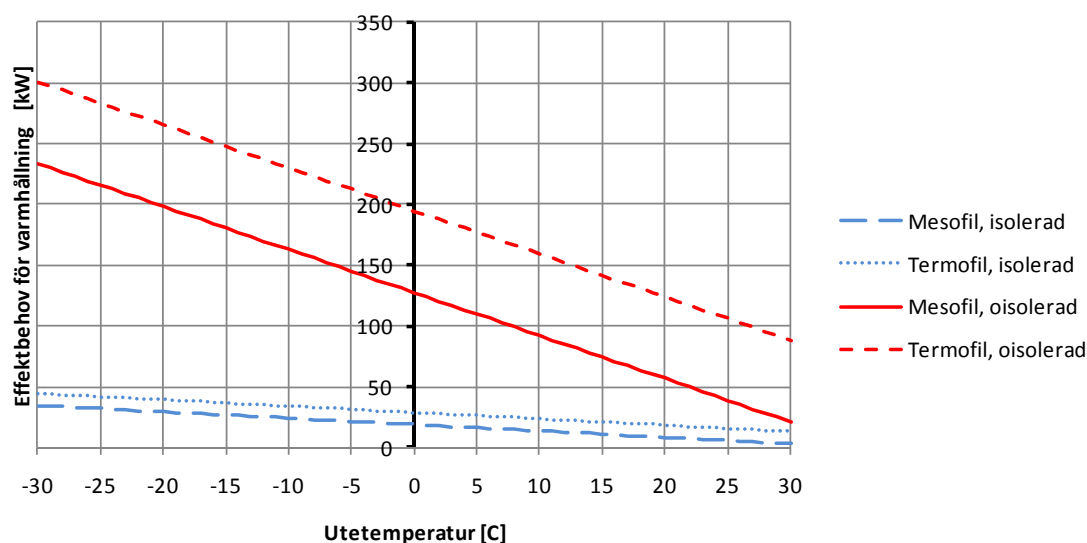
Material	Värmeledningskoefficient [W/m/K]
STÅL	59
BETONG	1.7
TEGEL	0.7
Mineralull	0.04
Medium	Värmeöverföringstal [W/m ² /K]
luft	20
vätska	500

Värmeöverföringstalen kan beräknas med komplicerade samband, men kan även ansättas med generella tumregler. Typiska Värmeöverföringstalen för luft och vatten är:

- Luft = 10 - 100 W/(m²K)
- Vatten = 500 - 10,000 W/(m²K)

Både luftens och vattnets värmeöverföringstal beror på hur turbulent omgivningen är (vindhastighet utanför tanken, respektive omrörning i tanken). Då substrat och rötrest innehåller mestadels vatten kan värde för vatten användas med tillräcklig noggrannhet för slutresultatet.

I Figur D.3. visas uppskattade förluster för en anläggning dimensionerad för 100 000 personekvivalenter (rötkammarvolym = 5200 m³) eller motsvarande ca 47000 ton våtvikt substrat (faktisk mängd). Bilden visar förlusterna dvs. effektbehovet för varmhållning för mesofil och termofil drift med och utan isolering [74]. Som man kan se av bilden ökar effektbehovet måttligt då man har en isolerad rötkammare.



Figur D.3. Uppskattat effektbehov för varmbållning som funktion av utetemperaturen för en tänkt anläggning dimensionera för 100 000 personekvivalenter (rötkammarvolym = 5200 m³) [74]

Figure D.3. Estimated heat capacity demand versus outdoor temperature for a biogas plant with 100 000 equivalent persons capacity (digestion volume 5200 m³) [74]

D.4 Värmeåtervinning

Värmeväxlare kan användas för att återvinna energi ur det utgående rötslamflödet. Det ingående substratet förvärms då, och den utgående rötresten kyla. I verkliga biogasanläggningar varierar graden av återvinning från 0 % upp till nästan 50 %, vilket är den nivå som anses vara praktiskt möjlig [75]. I detta projekt har vi behandlat värmeåtervinning genom att varmt processvatten avskiljs från rötresten och recirkuleras. Omfattningen av hur mycket processvatten som kan recirkuleras beror på lösta störsustanser i processvattnet såsom klorider. Vi har ansatt att 50 % av totalt spädvatten kan förse som recirkulerat processvatten.

Den energi som tillförts substratet före hygienisering och eller hydrolys för att uppnå processbetingelserna kan dels användas till att förvärma nytt substrat. Om det hygieniserade substratet inte kyla under processtemperaturen i rötkammaren bidrar dess energiinnehåll till att värma processen (eller täcka värmeförlusterna). Således kan en rätt utformad samrötningsanläggning ta tillvara på i princip all extra tillsatt energi som förbehandlingen kräver, förutom de värmeförluster till omgivningen som uppstår i dessa processer.

I denna studie har därför 100 % av värmeinnehållet i utgående flöden från hydrolys- och hygieniseringsstegen antagits komma rötningsprocessen tillgodo och därmed minskas behovet av tillförd energi för att kompensera för värmeförlusterna i detta steg.

D.5. Beräkningsmodell

I detta projekt har en beräkningsmodell utvecklats i i Microsoft Excel. I denna modell finns fyra blad representerande fyra olika flowsheets, Hygienisering och hydrolys (med ångexplosion), endast hygienisering, endast hydrolys, samt varken hydrolys eller hygienisering som förbehandling. Dessutom finns ett blad som innehåller indataspecifikationer, ett blad som visar beräkningar för ingående processteg, samt ett blad som visar varningar vid beräkningarna (exempelvis om flödet till en viss tank är större än vad som medges med hänsyn till tankvolym och uppehållstid).

Som indata till modellen ges råvaruflöde, inspädning av processvatten och färskvatten, temperaturer på råvara, utetemperatur, temperaturnivåer i respektive processteg, gasproduktion för respektive processteg (baserat på laboratoriedata i detta projekt), koncentration av torrs substans i råvaran, andelen VS i råvaran.

En energibalans genomförs för varje blandningspunkt med utgångspunkt att man vill erhålla en viss TS-halt efter blandningen. Eftersom processvattnet innehåller klorider kan man inte späda med enbart processvatten, utan en viss mängd färskvatten måste även tillföras. Dessa flöden bestäms av användaren utifrån de egna förhållandena. Efter varje blandningspunkt beräknas TS-halt och blandningstemperatur, samt massflöde. I varje processteg beräknas uppvärmningsbehovet samt värmeförlusterna. Varje processtank eller reaktors värmeförluster beräknas utifrån dess geometri (som i denna modell är en cylindrisk behållare i alla steg), utemperaturen, temperaturen i reaktorn eller tanken, samt tankens/reaktors väggutformning. I denna modell kan varje enhets vägguppbbyggnad väljas individuellt. Väggen kan väljas vara uppbyggd av stål och/eller betong med isolering av tegel och/eller mineralull. Tjocklekar på respektive skikt definieras av användaren. Användaren har även möjlighet att ändra materialen, men måste då själv ansätta värmeledningstal, vilket man kan få ur värmetekniska tabellverk [76].

Reaktordata, röt-kammare		
Höjd, invändig	14	m
Diameter, invändig	17	m
Reaktorvägg 1	STÅL	Material
Vägg tjocklek	0	m
Reaktorvägg 1	BETONG	Material
Vägg tjocklek	0.5	m
Isolering 1	TEGEL	Material
Isolering 1	0.25	m
Isolering 2	Mineralull	Material
Isolering 2	0.15	m

Figur D.4. Exempel på indata för tankar och reaktorer

Figure D.4. Example on tank and reactor input data.

Beräkningar rötkammare		
Z=H/D	0.8	-
Mantelarea	1201.1	m ²
Reaktorvolym	3176.1	m ³
Reaktorvolym	3176110.0	Liter
R1	1.67E-06	W/K
R2	0.00E+00	W/K
R3	2.45E-04	W/K
R4	2.97E-04	W/K
R5	3.12E-03	W/K
R6	4.16E-05	W/K
q	11.87	kW

Figur D.5. Exempel på beräknade värden för värmeförlust.

Figure D.5. Example on calculated values for heat loss.

Uppehållstider modelleras i denna modell som den totala tiden för uppehåll i en tank/reaktor vid kontinuerligt flöde. Då en del processer kan köras batchvis eller semi-batch kan uppehållstiden behöva modifieras så att den motsvarar den totala uppehållstiden inklusive fyllning/tömning. Flödet genom tanken/reaktorn får då modifieras så att det motsvarar batchens fyllning dividerat med den totala uppehållstiden.

Uppvärmningsbehov beräknas för substrat till hygienisering respektive hydrolys, samt för det blandade substratet som går till rötkammaren. Värmeförluster till omgivningen beräknas för varje tank eller reaktor i systemet. Vidare beräknas ångbehovet för hydrolys. Värmeinnehållet i den ånga som tillförs via hydrolysstegen antas till 100 % följa med substratet.

I denna modell har restvärmets för det processvatten som inte recirkuleras inte energiåtervunnits. Detta skulle kunna göras genom exempel värmeväxling mot inkommande färskvatten. Denna lösning och effekterna av den har ej kunnat studeras i detta arbete på grund av begränsad tid.

D.6. Resultat från beräkningar

Beräkningar har gjorts för tre fall:

- * **Fall 1** innebär att ingen hydrolysreaktor finns, och ca 10 % av totala råvaran hygieniseras i en hygieniseringsreaktor.
- * **Fall 2** innebär att ingen hygienisering finns, och ca 10 % av totala råvaran hydrolyseras.
- * **Fall 3** innebär att varken hygienisering eller hydrolys används, och all råvara matas direkt till rötkammaren via bufferttanken. Hygienisering sker genom längre uppehållstid i rötkammaren vid rökammartemperaturen.

*Tabell D.2. Antaganden för beräkning av energibalanser i fallen 1 och 2.**Table D.2. Assumptions for calculation of the energy balances in cases 1 and 2.*

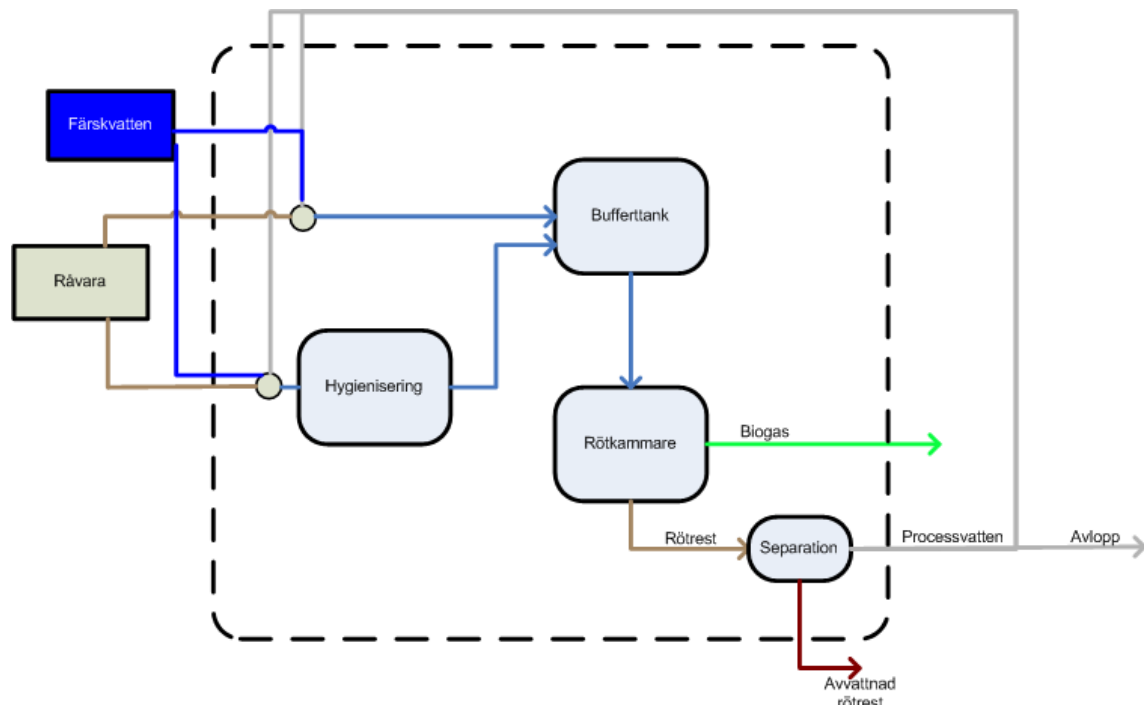
Totalt inflöde råvara	1500	kg/h
Torrhalt råvara	200	g/l
Spädning sker till	50	g/l
Spädning sker med 50 % processvatten och 50 % färskvatten		
10 % av råvaran går till hygienisering eller hydrolys, dvs 150 kg/h i fall 1 och 2.		
Omgivningsförhållanden		
Utetemperatur, årsmedeltemperatur	8	°C
Temperatur färskvatten, årsmedeltemperatur	8	°C
Cp torr råvara	1.05	kJ/kg/K
Cp vatten	4.19	kJ/kg/K
Årlig drifttid	8400	h/år
Indata labresultat		
CH ₄ -produktion hygieniserad "svår" råvara	238	Nml/g VS
CH ₄ -produktion hydrolyserad "svår" råvara	493	Nml/g VS
CH ₄ -produktion obehandlad "svår" råvara	238	Nml/g VS
CH ₄ -produktion obehandlad "lätt" råvara	354	Nml/g VS
Data biogas		
Energiinnehåll CH ₄	32.5	kJ/l

Dessa tre fall har sedan jämförts med avseende på totala värmeförluster (värmebehov) samt biogasproduktion. Varje fall har beräknats för ett steady-stateförlopp om ett driftår, som i denna studie har satts till 8400 timmar.

I de fall som beräknas nedan har antaganden enligt Tabell D.2 gjorts.

Fall 1: Endast hygienisering

För hygieniseringsfallet har vi använt data för det fall som betecknas S0-P0-190°-10min, och gav 238 NmL CH₄/gVS vid satsvisa försöken (Tabell 4.1.8). Detta värde är detsamma som för obehandlat material, vilket antyder att endast termisk behandling inte har så stor effekt för att förbättra rötningsegenskaperna för de svåra materialen.

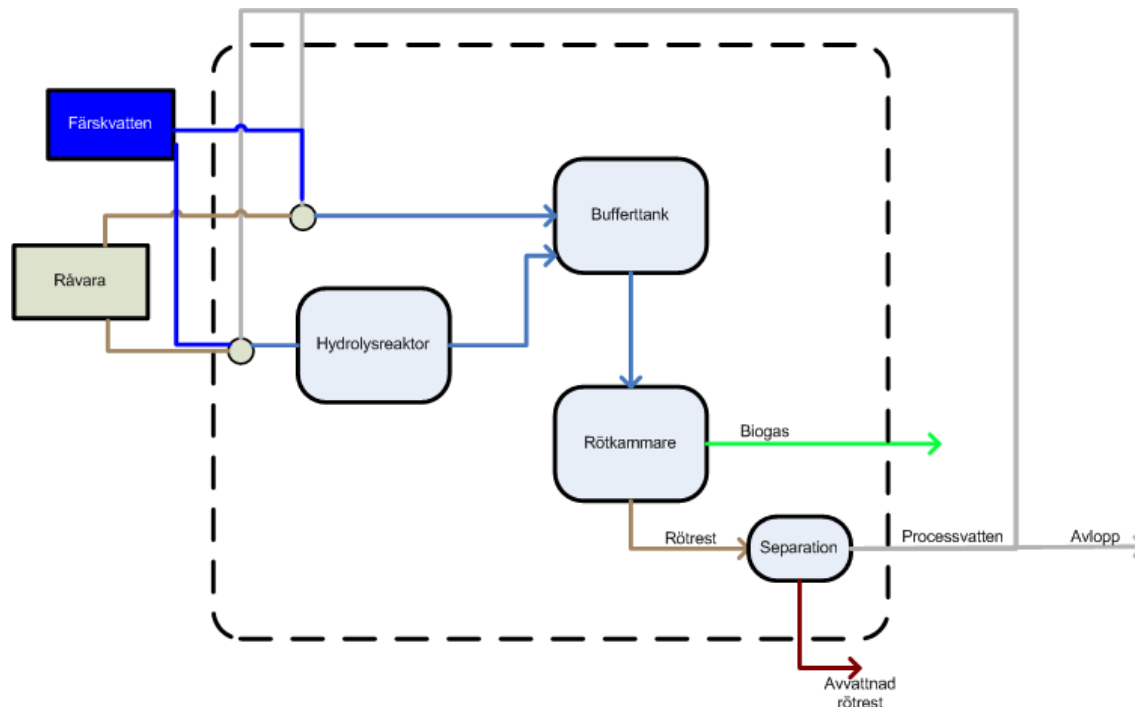


Figur D.6 Schematisk bild av biogasanläggning med enbart hygienisering.

Figure D.6. Schematic drawing of a biogas plant with hygienisation only.

Fall 2: Endast hydrolys genom ångexplosion

För hydrolys har det laboratorietest som gav det största utbytet modellerats. Detta betecknas S2-P2-220°-10min, och gav 493 NmL CH₄/gVS vid satvisa försöken (Tabell 4.1.8).



Figur D.7. Schematisk bild av biogasanläggning med enbart hydrolys.

Figure D.7. Schematic drawing of a biogas plant with hydrolysis only.

Fall 3: Varken hygienisering eller hydrolys – hygienisering sker i rötkammaren

För hygieniseringsfallet har vi använt data för det fall som betecknas S0-P0-190°-10min, och gav 238 NmL CH₄/gVS vid satsvisa försöken (Tabell 4.1.8 [2]) Detta värde är detsamma som för obehandlat material, vilket antyder att endast termisk behandling inte har så stor effekt för att förbättra rötningsegenskaperna för de svåra materialen.

D.6.1. Jämförelse mellan fallen

	Värme behov (kwh/år)	Biogasproduk- tion (m3/år)	Biogasproduk- tion (mwh/år)	Ångförbrukning (t/år)
Fall 1: hygienisering	1 585 072	733 421	6 621 213	-
Fall 2: hydrolys	1 229 541	788 042	7 114 323	2024
Fall 3: hygienisering i rötkammaren	1 572 140	733 421	6 621 213	-

Tabell D.3. Resultat från beräkning av energibalanser – en jämförelse mellan fallen.

Table D.3. Results from the calculation of the energy balances – a comparison between the different cases

Det fall som körs i dagsläget är fall 3, hygienisering i rötkammaren. Jämfört med detta fall använder **Fall 1** ca 1 % mer energi utan att producera mer biogas. Detta gör Fall 3 mer attraktivt än hygienisering i speciella hygieniseringsreaktorer.

Jämförelse mellan **Fall 2** och **Fall 3** visar att fall 2 använder ca 21 % mindre energi samtidigt som biogasproduktionen ökar med ca 7.5%. Detta visar att hydrolys kan vara ett mycket intressant alternativ att studera vidare som förbehandlingsmetod för biogasproduktion.

D.6.2. Effektbalans vid DVT

Den energiförbrukning som redovisats i ovanstående fall baseras på årsmedeltemperaturen, men för att kunna dimensionera uppvärmningssystemet bör man studera systemet för en dimensionerande vintertemperatur, DVT. I detta fall har valts -20°C som DVT.

	Effektbehov vid DVUT (kW)
Fall 1: hygienisering	198.2
Fall 2: hydrolys	155.7
Fall 3: hygienisering i rötkammaren	187.2

Denna enkla modell visar att även dimensionerande effekt blir mindre i det fall då hydrolys används som förbehandlingsteknik.

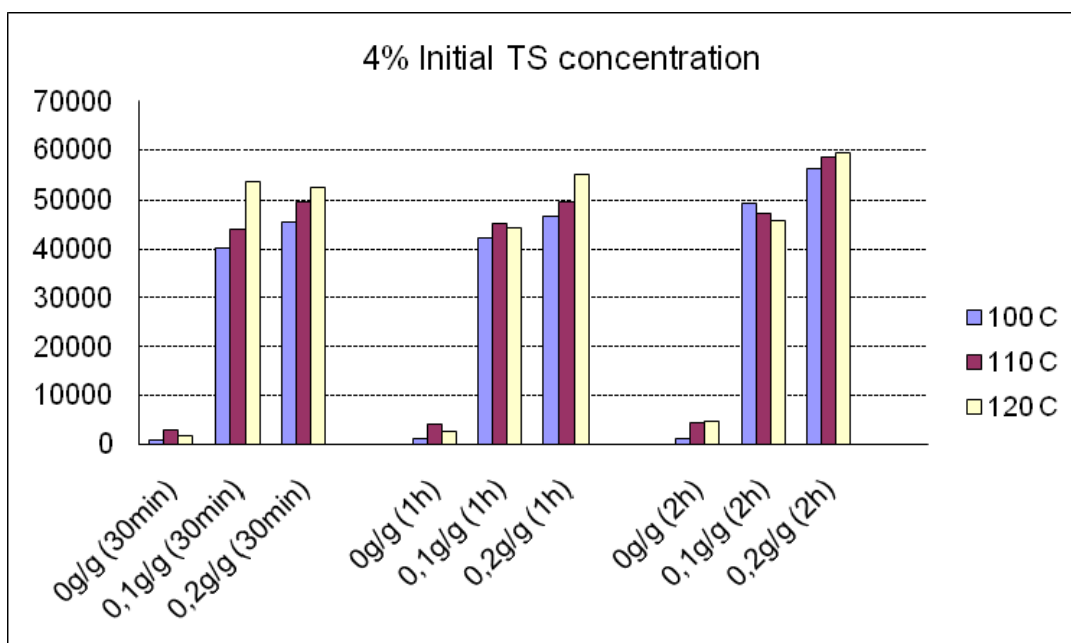
”Förbehandlingsteknikers betydelse för ökat biogasutbyte”

Bilaga E

Förbehandling och rötning av fjäderavfall

E.1. Analys av kemisk termisk behandling av fjädrar

Termisk-kemisk behandling med tillsättning av kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hade signifikanta effekter på nedbrytningen av keratin i fjädrar. Behandlingen resulterade i en fjäderhydrolysat med höga koncentrationer av små peptider och fria aminosyror [79]. Dessa utlösta ämnen kunde detekteras som höga koncentrationer av kemisk syreförbrukande ämnen i den flytande fraktionen (sCOD) av behandlade prover (Figur E.1 och E.2).

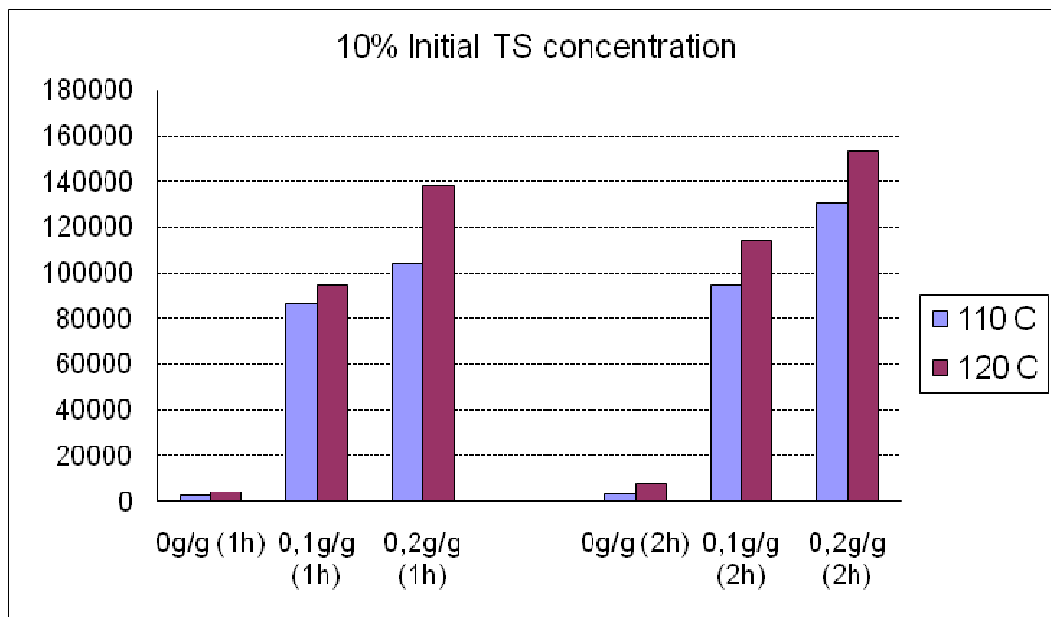


Figur E.1. sCOD analys av flytande fraktionen av fjäderhydrolysat prover, behandlade under olika förhållanden (tillsättning av respektive 0, 0,1 och 0,2 g kalk per g TS fjäder; vid respektive 100, 110 och 120 °C och under respektive 30 min, 1h eller 2h lång behandling). Den initiala TS halten var 4% i varje prov.

Figure E.1. Results of sCOD measurements of lime treated feather samples with 4% TS initial concentration after various treatment conditions (addition of 0, 0,1 and 0,2 g lime, respectively, to 1 g TS feathers treated at temperatures of 100, 110 and 120 °C, respectively under 30 min, 1h or 2h, respectively. The initial TS content was 4% in each sample.

Enligt Figur E.1 sCOD halter i prover med 40 g TS fjädrar/l initiala koncentrationer har ökat drastiskt från 850 mg/l (uppmättes under termisk förbehandling utan kalk tillsats vid 100 °C och 30 minuter) till 59450 mg/l (under behandling med 0.2g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g TS fjäder kalk tillsats vid 120 °C och 2h). För övrigt sCOD koncentrationer i prover behandlade utan kalk tillsats var betydligt lägre jämfört med termisk- kemisk behandlade prover. T ex. den lägsta sCOD koncentrationen, 850 mg/l kunde ökas till 37500 mg/l genom att tillsätta 0, 1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g TS fjädrar under samma förbehandlingsförhållanden.

Trenden var det samma även för prover som behandlades med 10% TS initiala koncentrationer under liknande förhållanden. Den högsta koncentrationen av sCOD var 154000 mg/l som observerades efter behandling med tillsats av 0,2g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ TS fjädrar, vid 120 °C och 2 timmar (Figur E.2.). Beräkning av den relativa frigivna sCOD- halter per g fjädrar ger ungefär samma utbyten (1685 mg/g TS fjäder för provet med 4 % TS och respektive 1300 mg/g TS fjäder för provet med 10% TS) oavsett den initiala TS halten, vilket var väntat.



Figur E.2. sCOD analys resultat i flytande fraktionen av fjäderhydrolysat prover, behandlade under olika förhållanden (tillsättning av respektive 0, 0,1 och 0,2 g kalk per g TS fjädrar; vid respektive 100, 110 och 120 °C och under respektive 30 min, 1h eller 2h lång behandling). Den initiala TS halten var 10% i varje prov.

Figure E.2. Results of sCOD measurements of lime treated feather samples with 4% TS initial concentration after various treatment conditions (addition of 0, 0,1 and 0,2 g lime, respectively, to 1 g TS feathers treated at temperatures of 100, 110 and 120 °C, respectively under 30 min, 1h or 2h, respectively. The initial TS content was 10% in each sample.

E.2 Rötning av kemiskt behandlade fjäderprover

Utav dessa behandlade fjäder prover valdes 3 olika prover ut för rötning. Två av dessa hade de högsta sCOD halterna. Ett behandlat prov med något mindre sCOD halt togs också med som jämförelse. Överskott kalk fälldes ut genom CO_2 tillförsel efter behandlingen. Detta medförde även rätt pH justering i proverna inför rötningen. Metanutbytet från obehandlat fjäderavfall var 0,20 Nm^3/kg VS, som fördubblades till 0,40 $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{kg}$ VS oberoende av behandlingsförhållanden (Figur 4.4.1). Den ökade metanproduktionen motsvarar 81 % av den teoretiska metanutbytet (0.496 Nm^3/g VS) som kan uppnås från proteiner [78].

E.3. Rötning av enzymatiskt behandlade fjäderprover

Resultat från satsvisa rötningsförsök av fjäderavfall som behandlades enzymatiskt presenteras i Tabell E.1. (samt se även Figur 4.4.2). Högre enzymdosor resulterade i högre metanutbyten, samt högre initiala reaktionshastigheter.

Tabell E.1 Lössta COD halter i fjäderprover efter enzymatisk behandling, samt metanutbyten efter olika långa rötningstider, och initiala nedbrytningshastigheter under rötning av behandlade fjäderprover.

Table E.1 Soluble COD determined in samples after enzymatic treatment of feathers, as well as methane yields after different long digestion periods and the initial reaction rates obtained under anaerobic digestion of treated feather samples.

A	Enzymdos 8 µl/mL				
	Enzymatisk behandlings- tid	CH₄ utbyte (efter 9 dagar)	Ackumulerad metan produktion (Nm³/kgVS)	sCOD (mg/L)	Initial CH₄ produktions hastighet* (Nm³/kg VS/day)
Termisk +	0	0,26	0,24	35800	0,029
	2h	0,28	0,28	40800	0,032
	24h	0,32	0,34	45400	0,036
Termisk -	0	0,27	0,41	10800	0,030
	2h	0,23	0,40	16000	0,025
	24h	0,29	0,40	20000	0,032

B	Enzymdos 40 µl/mL				
	Enzymatisk behandlings- tid	CH₄ utbyte (efter 9 dagar)	Ackumulerad metan produktion (Nm³/kgVS)	sCOD (mg/L)	Initial CH₄ produktions hastighet* (Nm³/kg VS/day)
Termisk +	0	0,53	0,45	34500	0,059
	2h	0,49	0,47	73200	0,051
	24h	0,50	0,44	92400	0,055
Termisk -	0	0,27	0,41	12000	0,030
	2h	0,38	0,51	62400	0,042
	24h	0,44	0,54	51600	0,049

*beräknade på under de första 9 dagarna av rötningen

*calculated over the first 9 days of digestions

Prover behandlade både termiskt och enzymatiskt visade högre ackumulerade gasproduktion samt högre reaktionshastighet än de som var behandlade enbart enzymatiskt. Högsta gasproduktionen observerades efter 9 dagar i prover med kombinerad termisk och enzymatisk behandling. Metanpotentialen från obehandlat prov var 0,2 Nm³/kg VS (Figur 4.4.2).

Den initiala reaktionshastigheten var lägre vid enbart enzymatisk behandling för de prover som behandlades med en högre enzymdos (40 µl/ml). Behandling under en längre tid resulterade i högre nedbrytningshastigheter (Tabell E.1). Biogas produktionen (varken metanutbytet eller nedbrytningshastigheten) ändrades inte avsevärd med behandlingtidens längd vid en kombinerad termisk och enzymatisk behandling (se resultat även i Figur 4.4.2). Systemet var sannolikt mättat under dessa förhållanden, som det framgår av metan utbyten omkring 0,5 Nm³/kgVS, som motsvarar den teoretiskt maximala metan produktionen från proteiner [78].

Behandlingseffekten utvärderades båda med metanutbyte (Tabell E.2) och som initiala metanproduktionshastighet (Tabell E.3) som responsvariabler. Tabell E.2. visar att enzymkoncentrationen har den största effekten för metanutbyte under efterföljande rötning (p värde 0,00). Den extra termiska behandlingen inför den enzymatiska hade en lika stor effekt (p värde 0,003) däremot var behandlingstiden ej signifikant på 5 % signifikansnivå (p värde 0,089). Samverkan mellan faktorer hade inte betydande effekt på metan produktionen.

Tabell E.2. GLM ANOVA tabell för rötning av fjäderanfall efter enzymatisk behandling med metanutbyte som respons variabel

Table E.2. GLM ANOVA on anaerobic digestion after enzymatic hydrolysis with specific methane production as the response variable.

Variations orsak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Tid	2	0.0166	0.0166	0.0083	2.89	0.089
Enzymdos	1	0.0759	0.0759	0.0759	26.45	0.000
Termisk förb	1	0.0386	0.0386	0.0386	13.43	0.003
Tid*Enzym	2	0.0009	0.0009	0.0005	0.16	0.854
Tid*Term förb.	2	0.0019	0.0019	0.0009	0.32	0.730
Enzym*Term förb.	1	0.0126	0.0126	0.0126	4.39	0.055
Residual	14	0.0402	0.0402	0.0028		
Total	23	0.1867				
S=0.0536 R-Sq=78.47% R-Sq(adj)=64.63 %						

Tabell E.3 visar utvärderingsresultatet när den initiala nedbrytningshastigheten användes som responsvariabel. Effekten av enzymtillsatsen och användning av den extra termiska behandlingen hade signifikanta effekter (p värde 0,00 respektive 0,02) även här. Däremot effekten av behandlingstiden var inte signifikant på 5 % signifikansnivå.

Tabell E.3. GLM ANOVA tabell för rötning av fjäderavfall efter enzymatisk behandling med initial metan produktionshastighet som respons variabel

Table E.3. GLM ANOVA on anaerobic digestion after enzymatic hydrolysis, with initial methane production rate as the response variable

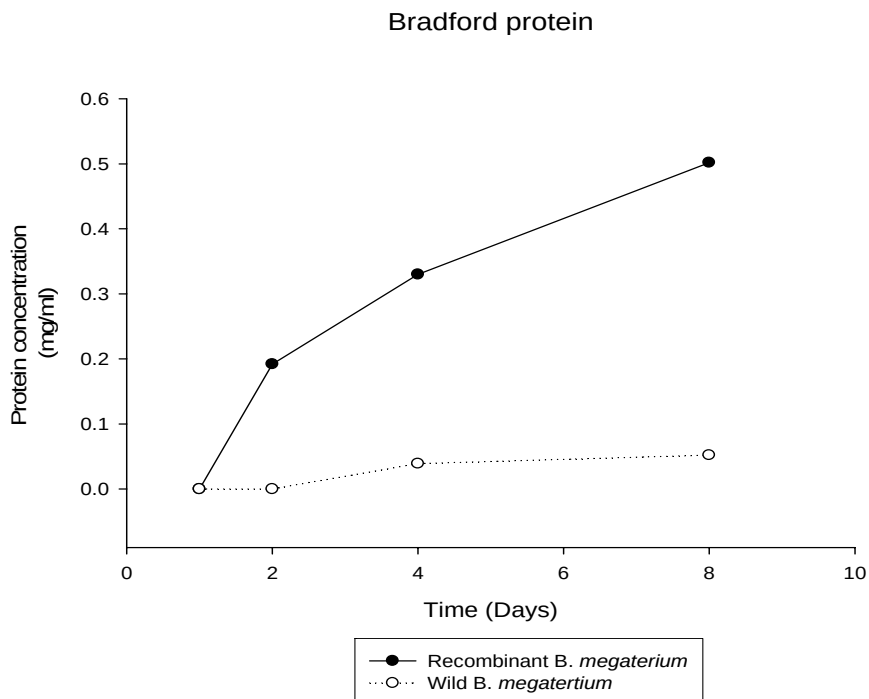
Variations orsak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Tid	2	0.00020	0.00020	0.00010	3.02	0.081
Enzym	1	0.00018	0.00018	0.00018	52.88	0.000
Termisk förb	1	0.00046	0.00046	0.00046	13.76	0.002
Tid*Enzym	2	0.00001	0.00001	0.00001	0.16	0.854
Tid*Term förb	2	0.00007	0.00007	0.00004	1.01	0.390
Enzym*Term förb	1	0.00047	0.00047	0.00024	7.11	0.018
Residual	14	0.00047	0.00047	0.000034		
Total	23	0.00322				

S=0.00579 R-Sq = 85,44% R-Sq(adj) = 76,08%

E.4. Biologisk nedbrytning av fjäderavfall

En genmodifierad bakterie stam av *B. megaterium* har tagits fram genom kloning av genen som kodar för det keratin-nedbrytande enzymet, keratinase, i en plasmid som sedan fördes i bakteriet *B. megaterium* genom tranformering av bakterieprotoplaster. Den modifierade (rekombinanta) bakteriet testades sedan för förmågan på att bryta ner fjädrar och fjäderhydrolysatsen användes sedan för biogasproduktion.

Hydrolys av fjäderavfall genom odling av den rekombinanta stammen på fjädrar genererade högre halter av lösliga proteiner (dvs nedbrytningsprodukter av keratin i form av små polypeptid fragmenter samt fria aminosyror) jämfört med kontrollen, där den ursprungliga omodifierade stammen odlades på fjädrar (Figur E.3). Den utlösta protein halten ökade till 0,19 mg/ml efter 2 dagar och ökade ytterligare till 0,51 mg/ml efter 8 dagars odling. 8 dagars odling med den rekombinanta stammen resulterade i mer än 8 gånger större mängd av lösliga proteiner jämfört kontrollen (0,06 mg/ml)(Figur E.3).



Figur E.3. Löst protein koncentration som en mått på bionedbrytning (förhydrolysis) av fjäderavfall med hjälp av en genmodifierat bakterie *B. megaterium*, jämfört med bionedbrytning med den omodifierade stammen.

Figure E.3. Soluble protein concentrations as a measure of biodegradation (prehydrolysis) of chicken featherwaste by a recombinant *B. megaterium* strain compared with that of by the wild type strain



WASTE REFINERY

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