



CHALMERS

Effekten av Kemiras processhjälpmedel BDP866 i Hulesjöns avloppsreningsverks rötgaskammare för matavfall

Ett arbete utfört med experimentella försök kombinerat med litterära studier

Amanda Andersson

Institutionen för kemi och bioteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2014
Examensarbete 15hp

Biogas tillverkas i stor utsträckning med mikrobiell nedbrytning i rötkammare. För att ha en stabil gasproduktion krävs det bland annat att bakteriekulturen i rötkammaren är välmående och har en rik mångfald. För att uppnå detta kan det ibland vara nödvändigt att tillsätta extra tillskott av olika ämnen. I rötkammaren för matavfall har Hulesjöns reningsverk valt att dosera Kemiras processhjälpmedel BDP688 för att optimera processen. BDP688 innehåller bland annat spårämnen som kobolt, nickel och selen, samt järnklorid. Denna kombination av spårämnen skall vara bra för bakterierna i det metanbildande steget och därmed reducera höga halter av organiska flyktiga syror. Järnklorid sänker pH-värdet och binder svavel. Detta processhjälpmedel har reningsverket blivit rekommenderade att dosera till rötkammaren för matavfall då den har producerat lite gas och haft höga värden av flyktiga organiska syror.

Syftet med arbetet är att utforska hur flyktiga organiska syror, övriga processparametrar samt gasproduktionen påverkas av tillsatsen av BDP866. Detta har studerats genom att utföra kontinuerlig provtagning under en 10 veckors period som startade 4 veckor efter att processhjälpmedlet hade börjat doserats till rötkammaren. Resultatet av undersökningen var att mängden flyktiga organiska syror minskade, de flesta processparametrarna förbättrades och nådde stabilitet samt att gasproduktionen ökade. Detta tyder på att tillsatsen av processhjälpmedlet har resulterat i en stabil process som kan kompensera för störningar.

Nyckelord: BDP866, mikrobiell nedbrytning, flyktiga organiska syror, biogasproduktion.

Innehållsförteckning

Effekten av Kemiras processhjälpmedel BDP866 i Hulesjöns avloppsreningsverks rötgaskammare för matavfall	1
1. Inledning	1
1.1 Bakgrund	1
1.2 Syfte	3
1.3 Precisering av frågeställning	3
2 Metod.....	4
2.1 Arbetsgång	4
2.2 Design av provtagning och analysering.....	4
2.2.1 Driftanalyser.....	4
2.2.2 Analysering av organiska syror.....	6
2.2.3 Gasmätning	6
2.3 Litteraturstudier	6
3 Resultat och diskussion	8
3.1 Röttningsprocessen och Processhjälpmedlet.....	8
3.1.1 Mikrobiell nedbrytning.....	8
3.1.2 Koncentration processhjälpmedel i röt-kammaren	9
3.2 Driftanalysering.....	11
3.2.1 pH-mätning	11
3.2.2 Alkalinitet	12
3.2.3 Flyktiga organiska syror.....	16
3.2.3.1 Driftanalysering av flyktiga syror.....	16
3.2.3.2 Analysering av flyktiga syror från Tekniska Verken i Linköping.....	17
3.2.4 Ammonium-kväve	18
3.2.5 Röttningsanalyser	19
3.3 Djupare analys av flyktiga organiska syror	21
3.3.1 Myrsyra	22
3.3.2 Ättiksyra	22
3.3.3 Propansyra	23
3.3.4 Iso-valersyra	24
3.3.5 Hexansyra.....	25
3.3.6 Heptansyra	27

3.4	Gasproduktion.....	27
3.5	Dosering	30
4	Slutsats	33

1. Inledning

En av de vanligaste metoderna för framställning av biogas är rötning av biomassa i röttkammare. I röttkammarna sker mikrobiell (bakteriell) nedbrytning av organiskt material i anaerob miljö som resulterar i biogas. För att bakterierna i röttkammaren ska kunna uppnå optimal funktion och mångfald behövs ibland tillskott av vissa ämnen. Ett sådant tillskott är Kemiras serie av processhjälpmedel BDP. Serien består av olika sammansättningar av spårämnen som t.ex. nickel, selen och kobolt, tillsammans med järnklorid. Processhjälpmedlet ökar de metanbildande bakteriernas effekt. De metanbildande bakterierna är det begränsande steget i röttningsprocessen, de växer långsamt, kräver en specifik levnadsmiljö och tål inte stora förändringar i sin omgivning. Processhjälpmedlet ger även en mer stabil process och minskar mängden svavelväte i rötgaskammaren. Detta leder till att det går att belasta rötgaskammaren mer samt att biogasproduktionen ökar [1].

Det här examensarbetet handlar om hur röttningsprocessen i en rötgaskammare för matavfall påverkas av ett processhjälpmedel från Kemira. För att undersöka detta har kemiska analyser gjorts samt kontinuerliga mätningar av biogasproduktionen.

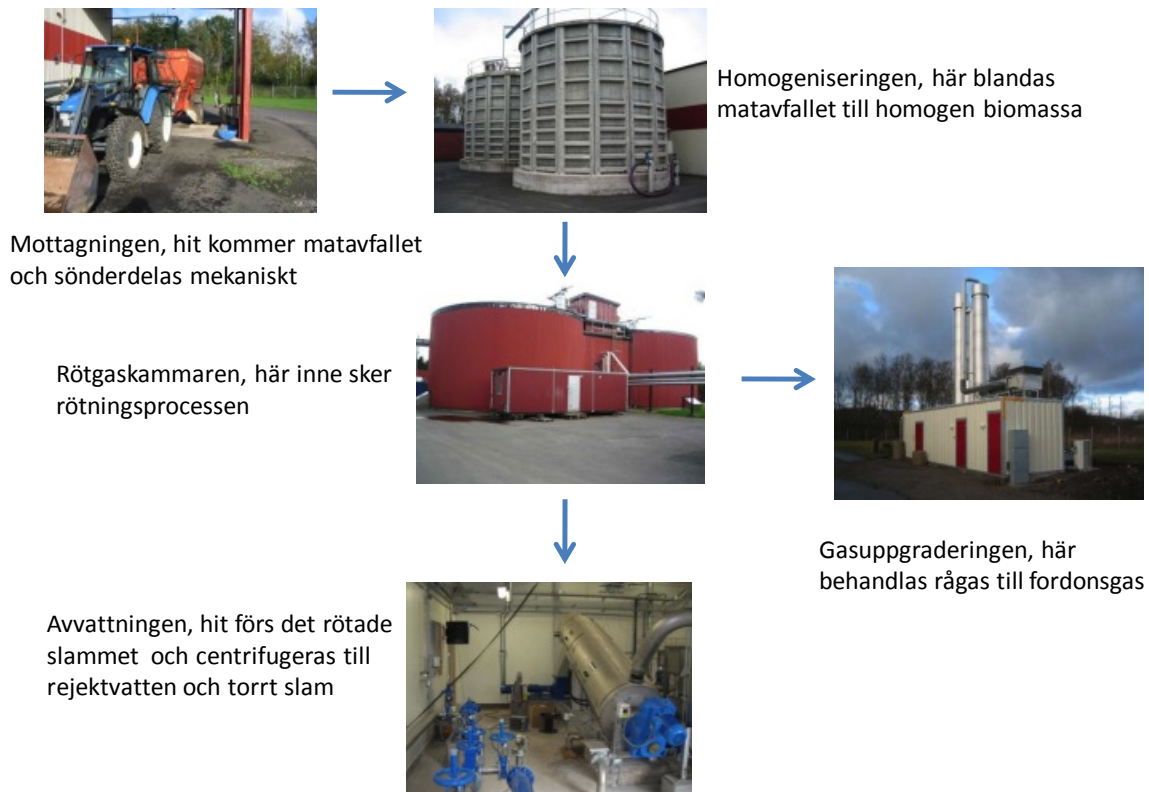
1.1 Bakgrund

Arbetet är delvis utfört på Hulesjöns reningsverk i Falköping och är även utfodrat av dem. Figur 1 visar en översikt av anläggningen för biogasproduktion. På reningsverket produceras biogas av avloppsslam och matavfall i två separata röttkammare med en volym på 870 m³ vardera [2]. I Röttkammarna är biomassan kontinuerlig, vilket innebär att lika mycket som pumpas in pumpas ut [3]. Omrörning i röttkammarna sker med recirkulerad rågas som orsakar omblandning i biomassan, vilken därför kan anses vara homogen. Processen utförs under mesofila förhållanden vilket innebär att tankarnas temperatur hålls runt 38°C. Vid denna temperatur lever och arbetar mesofila bakterier. Det är dessa bakterier som utför rötningen och biogasproduktionen [2].

Biomassan som tillförs till kammaren för matavfall kan variera mycket, dels beror detta på våra matvanor och traditioner varierar mycket under året men det beror även på att det tas emot biomassa med andra substratinnehåll än vanligt matavfall. När matavfallet kommer till anläggningen behövs det först sönderdelas mekaniskt och spädas ut med vatten eller avskiljt fett från restauranger för att det ska få en lämplig konsistens för rötning och ge de nedbrytande bakterierna stora angreps ytor [3]. När matavfallet har malts ner och blivit utspätt förs det till en homogeniseringstank där det blandas till en jämn biomassa. Till homogeniseringstanken tillsätts det koboltbaserade processhjälpmedlet, där blandas det med biomassan innan biomassan förs till röttkammaren [2].

Gasen som produceras från röttkammaren för matavfall går gemensamt med gasen producerad från avloppsslam till en gasuppgradering eller en gaspanna. Gasuppgraderingen ägs av Göteborgsenergi men driften sköts av personalen på reningsverket. Till gasuppgraderingen förs rågasen med en sammansättning på ungefär 65 % metan 35 % CO₂. Övriga föreningar

sådana som svavelväte förekommer även, men de är minimala i jämförelse med metan och koldioxid [2]. Rågasen förs först till ett absorptionstorn där vatten absorberar koldioxiden under ett tryck på 10,5 bar. Vatten-koldioxidströmmen förs sedan till ett desorptionstorn där trycket är betydligt mindre. Där släpper sedan koldioxiden från vattnet och åker ut som gas i luften. Strömmen ut från absorptionstornet innehållande nästan ren metangas förs till två torkar som avlägsnar vattenånga från gasströmmen. Gasen ut från anläggningen har ett börvärde på minst 96 % metan annars recirkuleras den. Den färdiga gasen förs sedan till en tankstation för fordonsbränsle [2]. År 2013 producerades 869000 m³ rågas från rötgaskammarna och 464000 m³ blev fordonsgas.



Figur 1 visar en översikt över anläggningen [4]

Uppdraget är utfärdat på grund av det uppstått problem med höga halter av flyktiga organiska syror i rötgaskammaren för matavfall. När det uppstår stora mängder av organiska syror behöver de nedbrytande bakterierna mer tid för att hinna bryta ner och röta materialet ordentligt. För att materialet ska rötas ordentligt behöver det tillbringa längre tid i rötgaskammaren, den hydrauliska uppehållstiden behöver förlängas. Detta görs genom att minska tillflödet av material till rötgaskammaren. Vid projektets början var den hydrauliska uppehållstiden cirka 30 dagar medan den önskade hydrauliska uppehållstiden är 20 dygn. Att ha en lång hydraulisk uppehållstid resulterar i låg gasproduktion och större produktionskostnader för anläggningen, till exempel ökade uppvärmningskostnader.

För att motverka dessa problem har det koboltbaserade processhjälpmedlet BDP688 doserats till rötgaskammaren. Processhjälpmedlet är tänkt att effektivisera nedbrytningen av de organiska syror vilket kommer göra att mängden organiska syror sjunker och tillflödet av material till

rötkammaren kan öka. Detta kommer i sin tur leda till att gasproduktionen ökar och att den hydrauliska uppehållstiden kan förkortas.

1.2 Syfte

Syftet med det här arbetet är att det ska ge djupare insikt i hur rötningsprocessen i Hulesjöns rötkammare för matavfall fungerar samt se om analysparametrarnas värden och biogasproduktionen blir bättre med tillsatsen av BDP688. Arbetet kommer även att kunna ge insikt och rekommendationer i hur driften av rötgaskammaren samt rekommendationer angående hur provtagningen kan förbättras.

1.3 Precisering av frågeställning

Frågor som rapporten kommer att ta upp och besvara är:

Hur påverkas driftparametrarna utav tillsatsen av BDP866? Ger det en stabilare process eller är det några parametrar som försämras?

Hur påverkas de flyktiga organiska syrorna utav BDP866?

Hur påverkas biogas produktionen utav BDP866?

2 Metod

2.1 Arbetsgång

Arbetet är experimentellt utformat i kombination med litteraturstudier. Tanken med arbetet är att se hur rötningsprocessen påverkas av BDP866, därför har undersökningar av driftanalyser, gasproduktion och analyser av organiska syror gjorts samtidigt som koncentrationen av processhjälpmedlet ökat i rötgaskammaren.

Doseringen av processhjälpmedlet startade den 26 februari medan examensarbetet och den extra provtagningen startade den 20 mars vilket motsvarar dag 23 med tillsats av processhjälpmedel. Därför finns det begränsat med data från det tillfälle då rötgaskammaren var tom på processhjälpmedel. Ett slutdatum för arbetet valdes då processhjälpmedlet uppskattades ha nått maximal koncentrationen och därmed gett full effekt. Eftersom att flödet in i rötgaskammaren varierar gjordes en grov uppskattning att rötgaskammaren nått maximal koncentration av processhjälpmedlet efter 3 hydrauliska uppehållstider. En hydraulisk uppehållstid är den genomsnittliga tiden biomassan spenderar i rötgaskammaren. Tre uppehållstider valdes därför som undersökningsperiod för att senare räkna ut en mer precis tid då maximala effekten uppnåts. Rötgaskammaren hade vid starttillfället en genomsnittlig hydraulisk uppehållstid på 30 dagar. Därför bör processhjälpmedlet ha nått full effekt senast 90 dagar efter startad dosering, alltså den 26 maj. Arbetet och provtagningen är därmed vald att pågå från den 20 mars till den 26 maj även om det inte går att jämföra effekten från alla provtagningsparametrar mellan rötgaskammare utan och rötgaskammare med processhjälpmedel. På detta sätt bör det gå att se hur processhjälpmedlet påverkar rötningsprocessen.

Under perioden 20 mars till 26 maj togs det prover på rötrest tre dagar i veckan, helgfria veckor. Tillfällena fördelades jämnt under veckans dagar.

2.2 Design av provtagning och analysering

Driftanalysering och analys av flyktiga syror görs på utgående rötrest från rötgaskammaren. Eftersom rötgaskammarens biomassa är kontinuerligt omrörd går det att anta att utgående rötrest motsvarar samma biomassa som den inuti rötgaskammaren. Det rötade slammet tas från en ventil i ett rör som kommer direkt från rötgaskammaren. Därefter utförs driftanalyseringen och rötrest för analysering av flyktiga syror fryses in för att göras senare på Chalmers tekniska högskola .

2.2.1 Driftanalyser

För att reningsverket ska veta hur rötgaskammaren mår utförs driftanalysering. Det som analyseras är pH, alkalinitet, flyktiga syror, ammonium-kväve, torrsubstans (TS), glödförlust (GF), utröttningsgraden och VS-matning. Varför dessa värden kontrolleras kommer att beskrivas mer ingående i kapitel 3.2. Utifrån resultaten från dessa värden kan reningsverket sen välja hur rötgaskammaren ska regleras. Driftanalyserna gjordes en gång i veckan fram till dag 23 med tillsats av processhjälpmedel och därefter infördes tre provtagningar i veckan fram till projektets slut vid dag 90.

pH analyserades med en kalibrerad pH-mätare. pH togs på både filtrerad och ofiltrerad rötrest. Filtrerad rötrest innebär att vätskan filtreras med ett glasfiberfilter, filtratet späds sedan med destillerat vatten tills att det är ett förhållande på 1:10.

Alkalinitet fås genom att 100 ml filtrerad rötrest titreras med 0,1 M HCl samtidigt som pH mäts. Först titreras filtratet till pH 5,75 och avläsning av ml saltsyra sker. Detta motsvarar bikarbonat alkaliniteten. Sedan titreras det vidare till pH 4, vilket motsvarar total alkaliniteten. Detta multipliceras sedan med 381, vilket är en produkt av denna ekvation:

$$A = a \times M \times 61 \times f \times k \quad (1)$$

a = ml HCl

M = Saltsyrans molaritet

f = Utspädningsfaktor

k = 1,25 (korrigeringsfaktor som justerar för att endast 80 % av salterna deltar i reaktionen)

Flyktiga syror tas det även prov på reningsverket. Det tas med provpaketet LCK365 från Hach Lange vilket bara ger totala mängden flyktiga syror, med den här metoden går det alltså inte att kvantifiera eller identifiera de olika syrorerna i rötresten. Hach Langes provpaket innehåller kemikalier och glaskyvetter. I glaskyvetterna blandas olika kemikalier tillsammans med utspätt filtrat av rötresten. Provsvaret analyseras sedan av en fotospektrometer med namnet DR Hach Lange 2800 .

Ammonium-kväve mäts även detta med provpaket LCK 303 från Hach Lange med liknande kyvetter och kemikalier. Även här filtreras och späds provet till passande koncentration och analysresultatet läses av med samma fotospektrometer som föregående.

Torrsubstans fås genom att väga upp vad en viss mängd biomassa, sedan torka det i ett dygn i en ugn med temperaturen 100 C° och sedan väga biomassan igen. Ts-halten räknas ut på följande vis:

$$Ts = \frac{m_{et}}{m_{ft}} \times 100 \quad (2)$$

m_{ft} = vikt före torkning

m_{et} = vikt efter torkning

Glödförlust även kallad VS (volatile solids) är en fortsättning på torrsubstansen. Efter att provet har varit i 100 C°- ugnen sätts det sedan in i en ugn med temperaturen 600 C° i två timmar, denna temperatur motsvarar en förbränningstemperatur. Därefter vägs provet. Gf-halten räknas sedan ut med följande ekvation:

$$Gf = \frac{m_{et}}{m_g} \quad (3)$$

m_g = vikten glödgad massa

Utröttningsgrad är ett mått som används för att ta reda på hur mycket av ingående biomassa som blir till biogas. Detta görs genom att jämföra glödförlusten på ingående och utgående röttningsmaterial i följande ekvation:

$$Utr\ddot{o}ttningsgrad(\%) = \frac{(TS_{in} \times VS_{in} - TS_{ut} \times VS_{ut})}{TS_{in} \times VS_{in}} \times 100 \quad [5] \quad (4)$$

VS-matning är ett mått på substratbelastningen av r\ddot{o}tkammaren.

$$VS - matning = \frac{Q_{in} \times (TS_{in}/100) \times (GF_{in}/100)}{V_{rk}} \quad (5)$$

Q_{in} = Fl\ddot{o}det in till r\ddot{o}tkammaren m³/dygn

V_{rk} = Volymen av r\ddot{o}tkammaren

2.2.2 Analysering av organiska syror

Målet med tills\ddot{a}ttningen av processhj\ddot{a}lpmedlet \ddot{a}r att motverka produktionen av flyktiga organiska syror, d\dd{a}rf\dd{o}r valdes det att g\dd{o}ra noggrannare analyser av dessa p\dd{a} r\dd{o}tresten. Syrorna som analyserades var myrsyra, \ddot{a}ttiksyra, propionsyra, sm\dd{o}rsyra, iso-sm\dd{o}rsyra, valeriansyra, iso-valersyra, hexansyra, iso-hexansyra och heptansyra. Slamprover p\dd{a} utg\dd{a}ende r\dd{o}trest frystes in och analyserades senare i tv\dd{a} delar. Analysen utf\dd{o}rdes p\dd{a} Chalmers tekniska h\dd{o}gskola med en HPLC apparatur kombinerat med UV/VIS och RI ljus. Det k\dd{o}rdes tv\dd{a} f\dd{o}rs\dd{o}k med varje prov.

Det skickades \dd{a}ven iv\dd{a}g prover p\dd{a} fruset r\dd{o}tat slam till Tekniska verken i Link\dd{o}ping. D\dd{a}r gjordes analyser p\dd{a} samma organiska syror som p\dd{a} Chalmers. Det skickades sammanlagt 5 prover j\dd{a}mnt f\dd{o}rdelade under provtagningsperioden, de analyserades med en GC-FID anordning.

2.2.3 Gasm\dd{a}tning

F\dd{o}r att se hur processhj\dd{a}lpmedlet p\dd{a}verkade biogastillverkningen gjordes kontinuerliga gasm\dd{a}tningar tv\dd{a} g\dd{a}nger i veckan. P\dd{a} anl\dd{a}ggningen g\dd{a}r det inte att se de enskilda fl\dd{o}dena fr\dd{a}n r\dd{o}tgaskamrarna, bara det gemensamma fl\dd{o}det. D\dd{a}rf\dd{o}r m\dd{a}ste fl\dd{o}det fr\dd{a}n den ena r\dd{o}tkammaren st\dd{a}ngas av f\dd{o}r att det ska g\dd{a} att l\dd{a}sa av fl\dd{o}det fr\dd{a}n den andra. Det aktuella fl\dd{o}det m\dd{a}ts med en fl\dd{o}desm\dd{a}tare d\dd{a}r v\dd{a}rdet avl\dd{a}ses fr\dd{a}n dator i ett statistiskt diagram.

2.3 Litteraturstudier

I grunden f\dd{o}r arbetet ligger litteraturstudier. All fakta som handlar om anl\dd{a}ggningens utseende och reglering har f\dd{a}tts fr\dd{a}n personalen p\dd{a} reningsverket eller egna iakttagelser av anl\dd{a}ggningen.

Information om tillverkningsprocessen av biogas samt processfaktorer har f\dd{a}tts fr\dd{a}n kursmaterial och handb\dd{o}cker f\dd{o}r biogasproduktion.

Information om processhjälpmedlets funktion har hämtats från Kemira, både via deras hemsida men även via telefonkontakt. Mer ingående fakta om spårämnenas och järnkloridens egenskaper har tagits från artiklar och andra arbeten.

3 Resultat och diskussion

I det här avsnittet kommer alla analysresultat från samtliga analyser att redovisas samt diskuteras. Det kommer även att finnas en förklaring till varför analysen görs, vad det analyserade ämnet har för betydelse i röt-kammaren och vad som borde ha hänt vid tillsatsen av BDP866.

3.1 Röttningsprocessen och Processhjälpmidlet

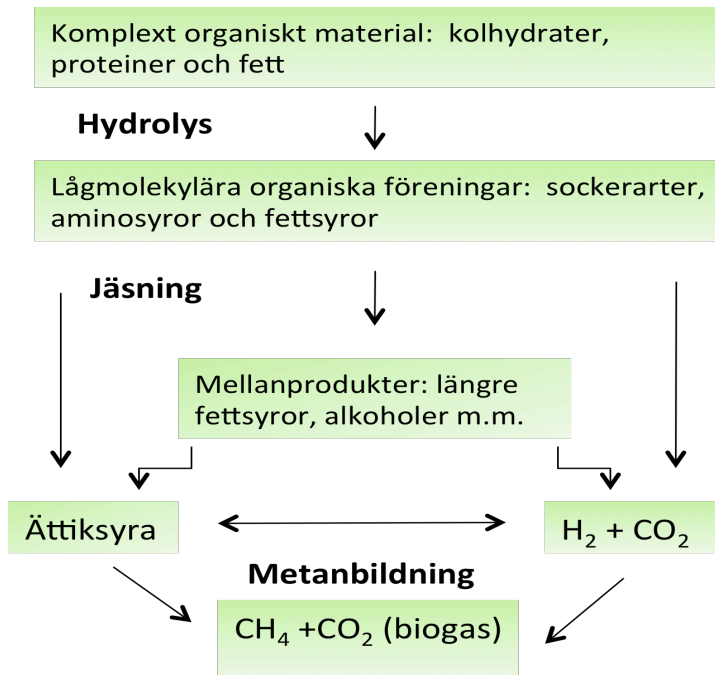
Kapitel 3 inleder med en förklaring till vad som händer, kemiskt och mikrobiellt, när BDP866 tillsätts till processen. Detta avsnitt är viktigt för att förstå senare resonemang i rapporten.

3.1.1 Mikrobiell nedbrytning

Biogas är ett biobränsle som tillverkas genom olika processer. Den vanligaste processen är tillverkning genom mikrobiell nedbrytning av organiskt avfall i anaerob miljö, där bakterier tillämpas för att producera biogas. Den här processen sker vid produktion av deponigas från avfallsdeponier eller rötgas från olika typer av röttningsanläggningar [6].

För att den mikrobiella nedbrytningsprocessen ska fungera optimalt, behöver det finnas en god mångfald av bakterier som klarar av mindre förändringar i deras levnadsmiljö. Det bör finnas bakterier som kan leva både med och utan närvaro av syre, så kallade fakultativt anaeroba bakterier. De kan tillgodose sig syre i sin fria form men också bundet till andra föreningar t.ex. nitrater och sulfater. Bakterier som endast är aktiva i syrefri miljö, s.k. strikta anaeroba, behövs även de för att produktionen ska vara stabil. Den mikrobiella nedbrytningen brukar delas in i tre steg, se figur 2 [6]:

1. **Hydrolys**; i det här steget sönderdelas de större organiska föreningarna som kolhydrater, proteiner och fetter till sina mindre komponenter sockerarter, aminosyror resp. fettsyror utav fakultativt anaeroba bakterier, man säger att bakterierna hydrolyserar de organiska föreningarna. Bakterierna fäster sig på de stora föreningarna och utsöndrar enzymer som utför nedbrytningen [6].
2. **Jäsning**; här omvandlas produkterna i föregående steg till lågmolekylära flyktiga syror, främst ättiksyra och propionsyra, samt koldioxid och vätgas. När det bildas syror börjar pH-värdet sjunka, detta kompenseras med att det bildas basiska föreningar, först och främst ammonium från proteiner, som höjer pH-värdet [6].
3. **Metanbildning**; i det sista steget producerar bakterier metangas och koldioxid från ättiksyra och vätgas. Det här steget utförs utav de strikt anaeroba bakterierna, de kallas för metanbildare. De här bakterierna kräver en specifik miljö för att enzymerna som de utsöndrar ska kunna utföra reaktionen. Dessa bakterier växer långsamt och behöver tillskott av vitaminer och spårämnen, sådana som finns i processhjälpmidlet BDP866. Bakterierna tål inte snabba förändringar i pH och temperatur. De är dessutom strikt anaeroba och tål inte syre [6][7].



Figur 2 Bakteriell nedbrytning [6]

Processhjälpmidlet BDP866 innehåller en mix av spårämnen, främst kobolt, selen och nickel[7]. Alla kemiras processhjälpmedel har spårämnemixar anpassade till en viss sorts substrat. Då matavfalls röt-kammaren rötat mycket fettbaserat substrat är just BDP866 rekommenderat att doseras till röt-kammaren [8]. Kobolt och nickel är bra för metanbildarna, spårämnena effektiviserar dem genom att öka deras förmåga att bryta ner organiska syror, speciellt ättiksyra och propansyra. Metallerna bidrar till enzymernas katalyserande förmåga och därmed ökar bakteriernas effektivitet. Det kallas att metallerna fungerar som kofaktorer till bakteriernas enzymer. Det finns även studier som visar på att spårämnen som kobolt och nickel motverkar skumning vid rötning av matavfall [8].

Metanbildarna i det sista steget av den mikrobiella nedbrytningen brukar anses vara det begränsande steget i metanproduktionen. När det metanbildande steget effektiviseras blir processen stabilare och klarar av en högre belastning. Då mer syror bryts ner bildas mer metan och fler basiska joner blir tillgängliga. Basiska joner ger processen en bra buffert[9][10].

Processhjälpmidlet innehåller även järnklorid, järn tillsätts för att binda svavel. Varför man inte vill ha svavel i processen beror på flera anledningar. Dels är svavel väldigt reaktivt och bildar bland annat svavelväteföreningar som hamnar i den färdiga fordonsgasen, vilket är miljöfarligt. Svavel kan även reagera med spårämnena och därmed hindra bakterierna från att tillgodose sig dem [9].

3.1.2 Koncentration processhjälpmedel i röt-kammaren

I kapitlet 2.1 nämndes det att maximal koncentration processhjälpmedel uppskattades ha nåtts efter maximalt 90 dagar med hjälp av hydraulisk uppehålls tid.

Senare beräkningar, efter att alla flödesdata registreras, har visat att full koncentration av processhjälpmedlet i kammaren nås runt dag 70. Koncentrationen beräknas med hjälp av följande ekvation:

$$C_t = C_{in} - (C_{in} - C_0) \times e^{-\frac{F}{V} \Delta t_{HRT}} \quad (6)$$

Där:

C_t = koncentrationen efter tiden t (kg/m^3)

C_{in} = koncentrationen i flödet till röt-kammaren (kg/m^3)

C_0 = (kg/m^3) Initial koncentration av BDP866 i kammaren, vilket i detta fall var 0

F = flödet till kammaren (m^3/dygn)

V = volymen av röt-kammaren (m^3)

t_{HRT} = tiden (dygn)

Den här formeln beskriver koncentrationsändringen i en tank med ett kontinuerligt flöde in och ut ur reaktorn. Flödet in i kammaren varierar mellan ca 10 till 40 m^3 , eftersom volymen i kammaren hålls konstant är flödet ut ur kammaren samma som tillflödet. Doseringen var 78 kg/dygn vilket användes för att räkna ut C_{in} och C_0 . Resultaten från ekvation 3 plottades i följande diagram.

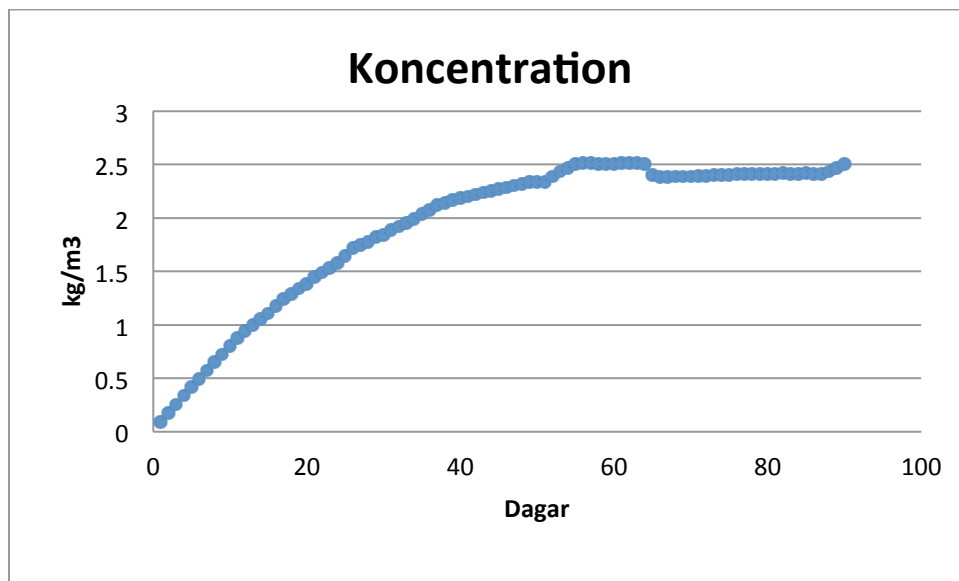


Diagram 1 koncentrationen i röt-kammaren beroende av tiden

Här går det att se att kurvan planar ut runt dag 70 vilket innebär att maximal koncentration uppnåddes 20 dagar innan slutdatumet. Denna extra tidsmarginal är bra att då bakterierna och deras enzymer ska hinna växa och effektivisera processen för att kunna motsvara aktuell koncentration.

3.2 Driftanalysering

Driftanalysering utförs för att reningsverket ska kunna bilda en uppfattning om hur röt-kammaren mår och utifrån resultaten av analysen reglera röt-kammaren. Parametrar som reningsverket kan reglera är biomassa, både mängden biomassa som går in och ut men även innehållet i biomassan till en viss del [2].

Genom att reglera flödet in och ut genom röt-kammaren regleras även uppehållstiden i kammaren. Man brukar titta på olika typer av uppehållstider. Den vanligaste är HRT (Hydralisk uppehållstid), vilket är medeluppehållstiden för vätska eller substrat i röt-kammaren, se ekvation 7. Uppehållstiden behöver vara lång nog för att materialet ska hinna bli ordentligt rötat samt att bakterierna ska hinna växa och etablera sig. Uppehållstiden bör dessutom

inte vara för lång, dels på grund av kostnader men också för att andra ämnen kan bildas och ”förgifta” kammaren [3].

$$t_{HRT} = \frac{V}{F} \quad (7)$$

t_{HRT} = hydraulisk uppehållstid (dygn)

V = röt-kammarens volym (m^3)

F = flödet in i kammaren (m^3 /dygn)

3.2.1 pH-mätning

I en röt-kammare är sambandet mellan surt och basiskt viktigt. pH-värdet reglerar reaktioner och påverkar bakteriers livsmiljö, därför är det viktigt att hålla ett stabilt pH i röt-kammaren. Det som påverkar pH-värdet är koldioxidhalten i gasfasen och förhållandet mellan vätskans bikarbonat alkalinitet och flyktiga organiska syror. pH-värdet bör vara mellan 7 och 8,5. [5]

I diagram 2 visas det hur pH-värdet i filtrerat och ofiltrerat slam förändras med tiden. Fram till dag 48 går det att se en ökning i pH-värdet. Detta tyder på att det har skett en minskning av flyktiga organiska syror. Efter dag 48 håller sig pH-värdet relativt konstant och kan antas ha nått stabilitet. pH-värdet på ofiltrerat slam är ca 7,5 vilket är inom det rekommenderade intervallet för pH.

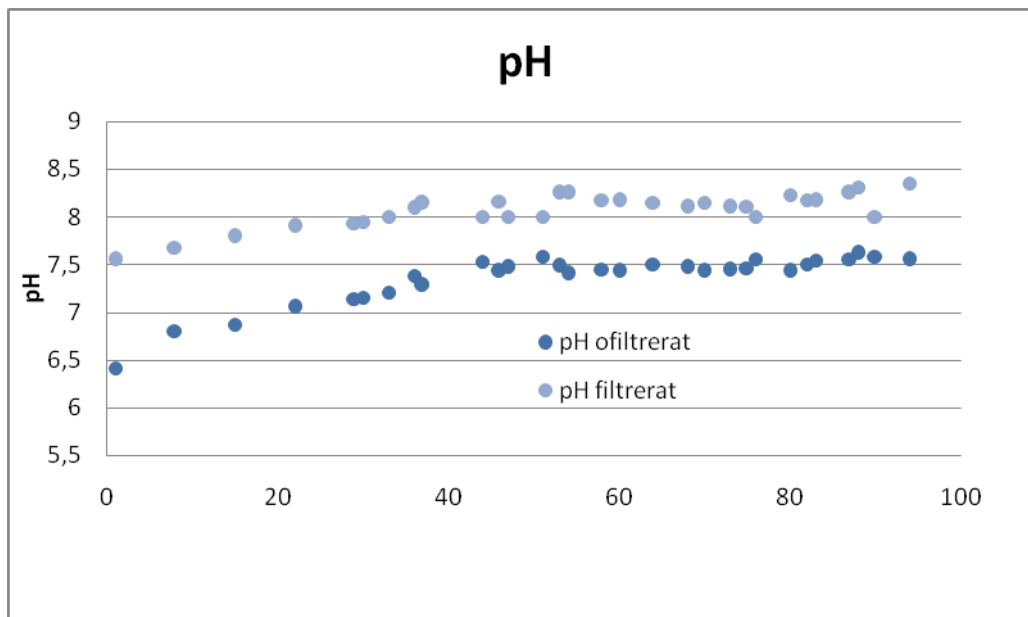


Diagram 2, Diagrammet visar hur pH-värdet förändras med tiden

3.2.2 Alkalinitet

Alkalinitet anger mängden alkaliska (basiska) joner i processen. Jonerna fungerar som en buffert då de motverkar försurning i röt-kammaren vilket uppstår när det bildas mycket organiska syror. En hög alkalinitet innebär att pH-värdet förblir stabilt även om det skulle uppstå obalans hos mikroorganismer eller om de organiska syror ökar. Alkaliniteten följer ofta halten ammoniumkväve och förändras innan pH börjar variera, vilket gör den till en bra indikator för att mäta röt-kammarens ”välmående” [3][5].

Det som mäts är bikarbonatalkaliniteten (BA) och totalalkaliniteten (TA), vilket står för mängden bikarbonatjoner respektive totala mängden basiska joner. Joner med buffertförmåga förutom bikarbonatjoner är ammoniumjoner. BA-värdet visar ofta tidigare om det förekommer störningar i processen än vad TA-värdet. Vid stabila processer med låga halter organiska syror ligger BA- och TA-värdena nära varandra, förhållandet mellan BA och TA ligger nära ett. Detta innebär att det är önskvärt att ha mycket bikarbonatjoner och lite ammoniumjoner i processen [5].

Det är även bra att titta på kvoten mellan flyktiga organiska syror och TA. En stabil process har ett värde under 0,3 och en tydligt ostabil process har ett värde över 0,5. Om värdet skulle överstiga 1 innebär det att det är mer flyktiga syror än basiska joner. Då är det stor risk för minskad gasproduktion och skumning. [5]

Diagram 3 visar hur Alkaliniteten förändras från starten av tillsatsen av processhjälpmedlet till slutet av provtagningen. I Diagrammet syns det tydligt att avståndet mellan BA och TA minskar efter dag 25 samt att båda värdena ökar fram till ungefär dag 55. Därefter sker en viss stabilisering av värdena men runt dag 75 sker en kraftig ökning hos båda värdena. I diagram 4

syns det att BA ökar och till slut stannar på ett värde runt 75 % vid dag 25. Detta innebär att 75 % av alla basiska joner är bikarbonatjoner, vilket är bra för processen.

Från både diagram 3 och 4 går det att dra slutsatsen att processhjälpmedlet har påverkat alkaliniteten på ett positivt sätt. Alkaliniteten har ökat och BA och TA har kommit närmare varandra. Detta tyder på att processhjälpmedlet har haft önskad effekt och reducerat mängden organiska syror och därmed ökat närvaron av basiska joner, speciellt bikarbonatjoner.

Dock bör inte den extra ökningen av alkaliniteten vid dag 75 ha någonting med processhjälpmedlet att göra. Vad som kan ha påverkat det är okänd biomassa som pumpas in i rötchkammaren. Den okända biomassan innehåller substrat som innehållsmässigt är okänt och skiljer sig från det normala substratet. Troligtvis innehåller det basiska joner då den mängden ökade kraftigt. Vad som är bra med ökningen vid dag 75 är att BA fortfarande håller sig runt 75%, av TA trots att alkaliniteten ökade kraftigt. Detta tyder på att halten bikarbonatjoner och övriga joner ökade konstant samt att processen är stabil.

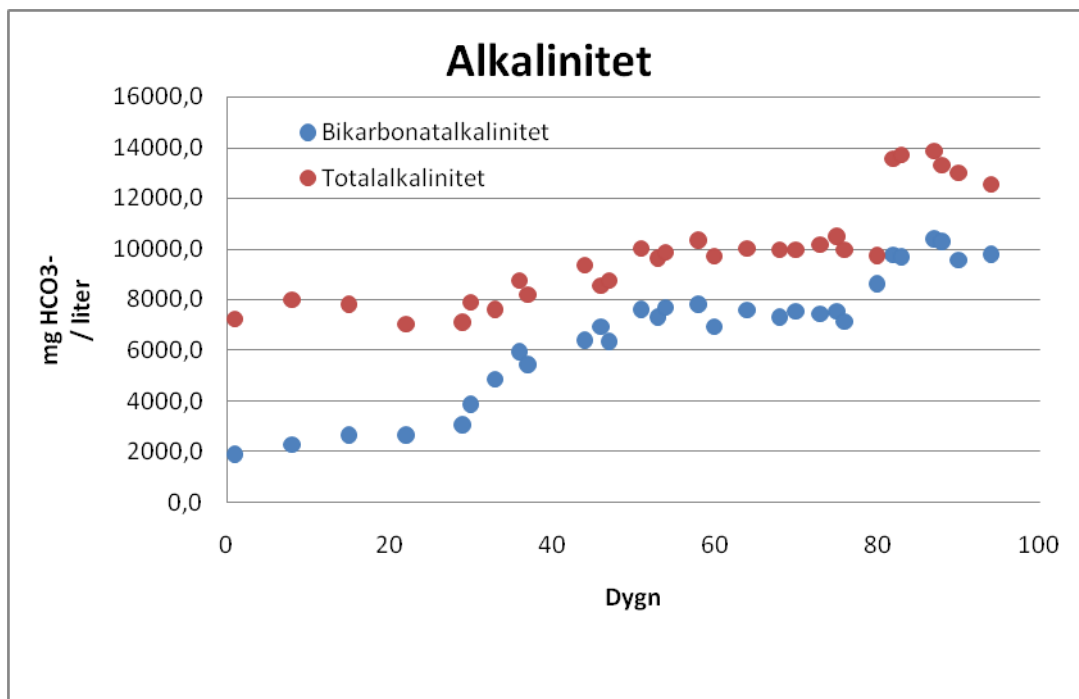


Diagram 3. Alkalinitet, diagrammet visar hur BA och TA följer varandra över tid.

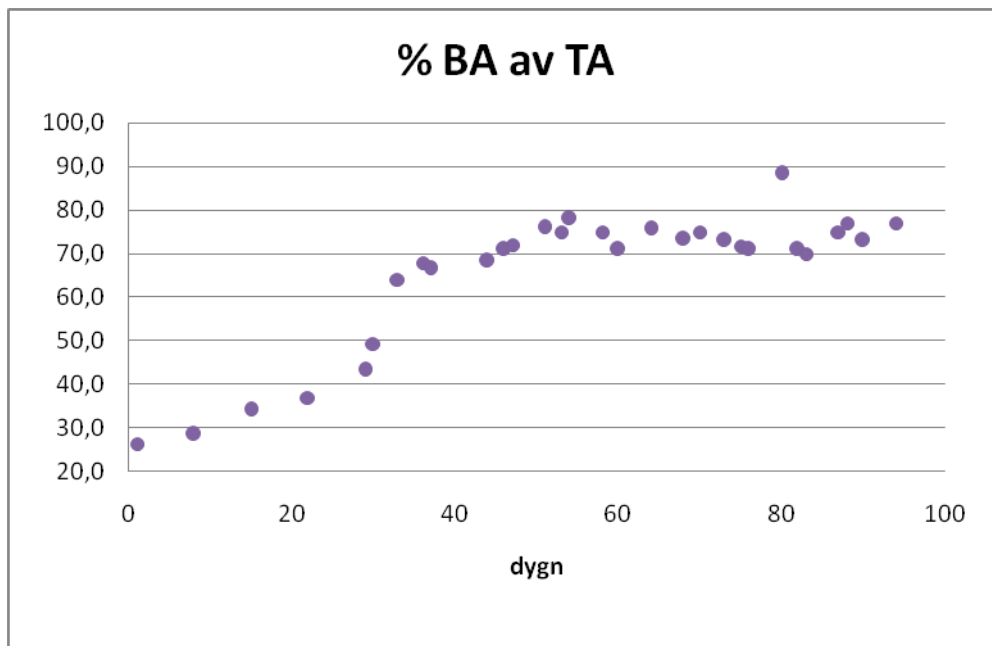


Diagram 4. Här visas hur stor del av TA som är BA.

Kvoten mellan flyktiga organiska syror och total alkaliniteten visas i diagram 5. Tidigare nämndes att gränserna för en tydligt ostabil process var ett värde större än 0,5 och för en stabil process var under 0,3. När processhjälpmedlet började tillsättas var värdet 0,8, vilket innebär att processen var klart ostabil. Värdet har sedan sjunkit, dag 35 var värdet under 0,3 och processen kunde anses som stabil. Siffran har sedan varit nere runt 0,05 som minst. Därefter har den ökat och sedan minskat igen. Varför kurvan inte planar ut, utan fortsätter att variera beror delvis på att matningen av rötchammaren varierar, då matningen ökar stiger mängden flyktiga organiska syror. Det kan även bero på att det är en jämviktsprocess som behöver längre tid för att stabilisera sig. Eftersom värdet hamnar under 0,3 dag 35 anses processen ha nått stabilitet, därmed har processhjälpmedlet nått önskad effekt hos denna parameter det här datumet.

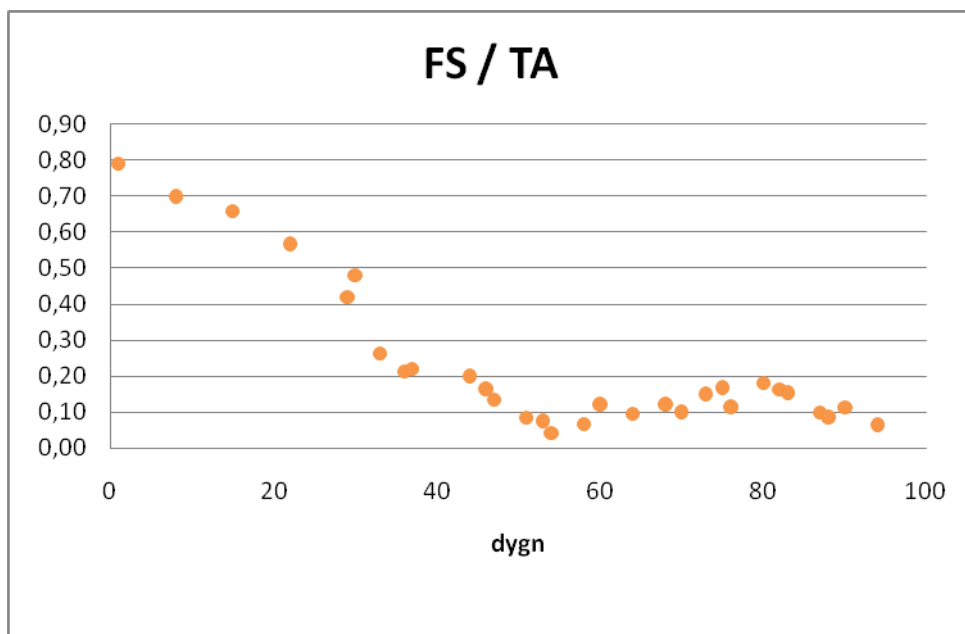


Diagram 5. Här visas kvoten mellan flyktiga syror och Total alkaliniteten

Även att alkaliniteten följer ammonium-kvävet vid normala fall nämndes tidigare. Detta visas i diagram 6. Fram till dag 29 var värdena osammanhängande, det ända gemensamt för värdena är att de stiger och sjunker vid samma tillfälle. Efter dag 29 följer värdena varandra bättre, även vid stigningen. Även detta tyder på en stabil process.

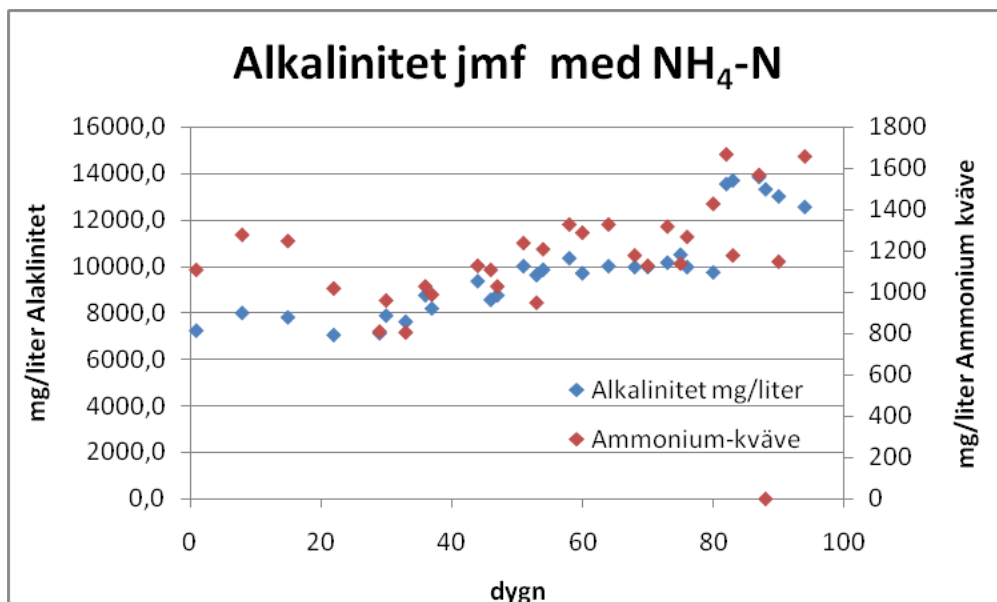


Diagram 6. Här visas sambandet mellan Alkalinitet och Ammoniumkväve.

3.2.3 Flyktiga organiska syror

3.2.3.1 Driftanalysering av flyktiga syror

Ansamlingar av organiska syror i röt-kammare är inte bra för rötningsprocessen. Ofta sker ökningen fort och därför är det viktigt att ha kontinuerliga rutiner på provtagning av dessa. När mängden organiska syror ökar, sjunker pH-värdet. Förändringar i pH påverkar bakterierna och ger obalans i reaktioner. Att de organiska syror ökar kan bero på att metanbildarna inte fungerar som de ska och inte bryter ner syror till metan och koldioxid som de ska. Det kan även bero på att röt-kammaren är för högt belastad, vilket resulterar i att de hydrolyserande och fermentativa bakterierna ökar i tillväxt och producerar mer syror än vad de metanbildande bakterierna hinner med. Metanbildarna har inte samma tillväxtpkapacitet som bakterierna i de tidigare stegen. [5]

I diagram 7 visas hur totala mängden flyktiga syror förändras under tillsats av processhjälpmedlet. I diagrammet syns det att mängden sjunker kraftigt fram till dag 50 vilket innebär att resultatet motsvarar förväntningarna på processhjälpmedlet. Varför de organiska syror ökar igen beror på att belastningen på röt-kammaren ökades för att inte syror skulle ta slut, vilket kunde ha resulterat i låg metangasproduktion. Substratbelastningen visas i diagram 8. VS- matning är ett samlingsmått för hur mycket organiskt material som förs till röt-kammaren. I diagrammet går det att se hur belastningen ökade. Att kunna öka belastningen visar även det på att processen effektiviseras och att processhjälpmedlet uppnår önskad effekt.

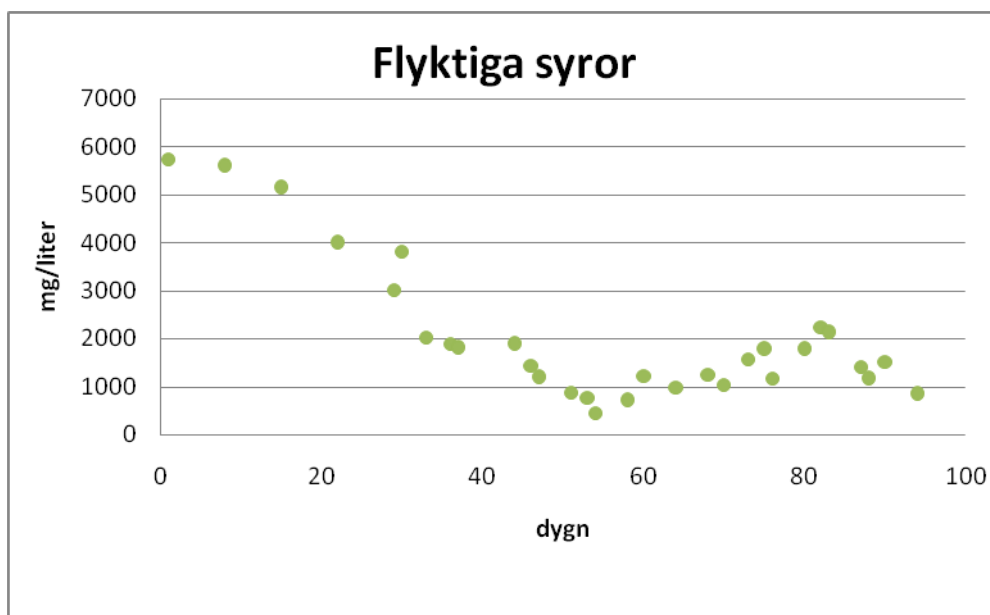


Diagram 7. Diagrammet visar hur flyktiga organiska syror förändras vid tillsats av BDP688

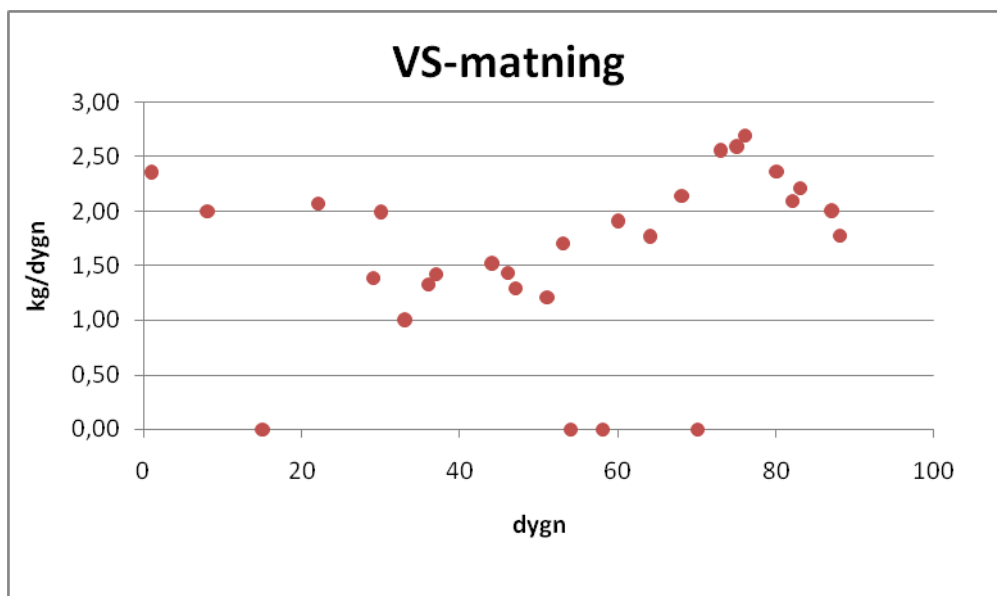


Diagram 8. Diagrammet visar hur VS belastningen reglerades under perioden. VS är ett mått på organiskt nedbrytbart material.

3.2.3.2 Analysering av flyktiga syror från Tekniska Verken i Linköping

Det skickade även prover för mer djupgående analys av flyktiga syror till Tekniska Verken Linköping. Sammanlagt skickades 5 prover fördelade under april månad. Syror som analyserades var; Ättiksyra, Propionsyra, Isosmörsyra, Smörsyra, Isovalersyra, Valeriansyra, Isohexansyra, Hexansyra och Heptansyra. I Diagram 9 visas resultaten av dessa i ett samlingsdiagram. De två sista syror, hexansyra och heptansyra hade en halt på nära noll och tog därför inte med i diagrammet. Gemensamt för alla syror är att samtliga värden minskar under perioden. Det ser även ut som att samtliga värden planar ut eller börjar öka igen senare i april, vilket innebär att värdena har stabiliserat sig. Vid ungefär det tillfället har processhjälpmedlet nått önskad effekt för syror enligt den här provtagningen. Detta samstämmer även med driftprovtagningen för flyktiga syror även om mängderna inte överensstämmer.

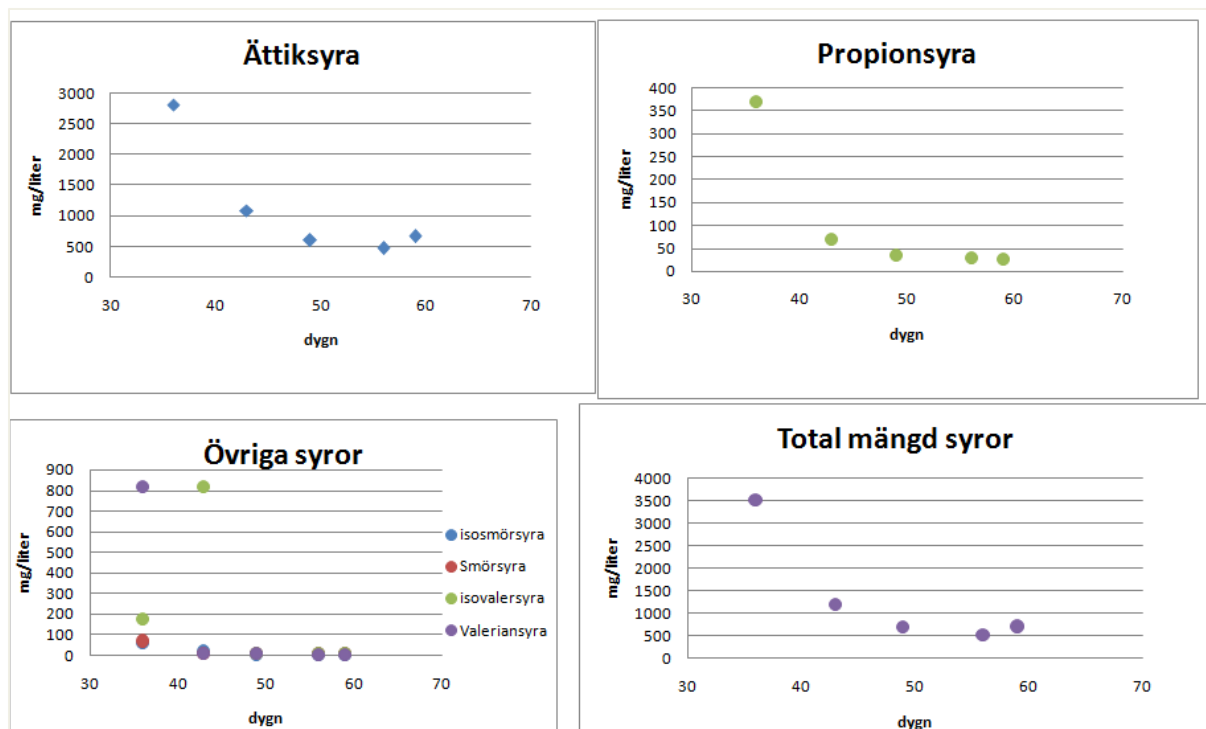
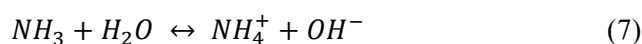


Diagram 9. Är ett samlingsdiagram för organiska syror som skickades till Tekniska verken.

3.2.4 Ammonium-kväve

Höga halter av framför allt ammoniak men även ammonium är giftigt för rötningsprocessen, därför det bra att kontrollera halten av dessa. För att göra det mäter många reningsverk ammonium-kväve mängden, vilket använts som ett samlingsvärde för ammoniak/ammonium. Ammonium och ammoniak står i jämvikt enligt följande formel då ammoniak löses i vatten [5]:



På grund av att reaktionen står i jämvikt går det att bilda en uppfattning om hur mycket ammoniak som finns i processen genom att mäta ammoniumkväve. Om pH-värdet är relativt konstant i röt-kammaren ökar mängden ammoniak proportionellt mot mängden ammonium. Om det sker förändringar i pH-värdet sker det en förskjutning i jämviktsreaktionen, t.ex. om pH-värdet ökar skjuts reaktionen åt vänster och det sker en ökning av ammoniak, därför bör höga pH-värden undvikas. Det tillsatta processhjälpmedlet innehåller järnsyra för att motverka höga pH-värden och därmed minska mängden ammoniak.

Ammoniak och ammonium kommer främst ifrån proteinrika substrat, t.ex. Slaktavfall. Ammoniak är giftigt för främst bakterierna i det metanbildande steget eftersom det är en liten, oladdad molekyl lätt kan passera genom cellmembran och därmed ta sig in i bakterier [3][5].

I diagram 10 visas hur mängden ammonium-kväve förändras med tiden vid tillsats av processhjälpmedlet. I början går det att se en minskning av ammonium men runt början av april ökar värdet kraftigt. Detta kan bero på att okänt substrat tillfördes kammaren dag 37.

Tidigare nämndes det att substratet är av okänd härkomst, vilket gör det svårt att veta hur materialet påverkar rötningsprocessen. Runt slutet av april tenderar ökningen av ammoniumkväve att avta och kurvan planar ut eller minskar en aning. Vid mitten av maj börjar värdena bli ostabila då de ger mycket ojämna resultat. Notera att det sker vid samma tillfälle som då alkaliniteten ökade kraftigt.

Processhjälpmidlets komposition, tillsammans med att processen är mesofil skall dock bidra till minskad risk för ammoniak toxicitet [9]. Varför värdena ändå ökar är oklart. Det skulle kunna innebära att processen är på väg mot ammoniakförgiftning men de förbättrade värdena hos driftparametrarna samt tillsatsen av processhjälpmidlet talar emot det.

När ammoniumvärdena ökar blir risken för ammoniak inhibering stor. Ammoniak inhibering innebär att metanbildarna inte producerar metan och att mängden flyktiga syror ökar för att de inte bryts ner. Eftersom syror i processen minskar visar även detta på att det inte är risk för ammoniakförgiftning.

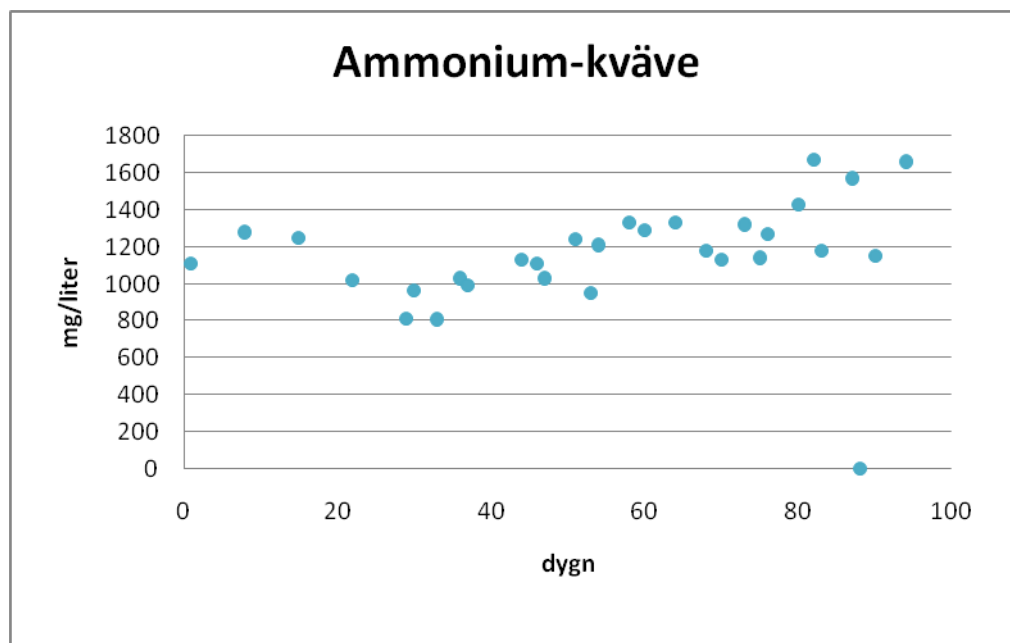


Diagram 10. Diagrammet visar hur ammonium-kvävet förändras från starten av tillsatsen av BDP688 till slutet av examensarbetet.

3.2.5 Rötningsanalyser

För att kvantifiera substratets innehåll och hur mycket av materialet som blir till biogas utförs analyser på rötning. Beräkningar utgår från torrsubstans (TS) och glödförlust (GF).

Torrsubstans är ett mått på torrhalten i substratet, värdet används bland annat som ett mått på viskositet för att t. ex ta reda på om materialet är svårpumpat. Glödförlust, vilket även kallas VS (volatile solids), anger hur stor del av det torra materialet som är organiskt och brännbart. TS och GF används för att räkna ut Utrötningsgraden, vilket anger hur stor del av det organiska materialet som har blivit biogas under en viss period. TS och GF används även vid uträkning av VS-matning. VS-matning är ett mått på hur mycket organiskt material som förs

till rötkammaren i kg/dag, det är ett mått på belastning. Att reglera VS-matning är ett sätt för reningsverket att reglera rötningsprocessen och styrs främst mängden syror. Är det höga syror sänks belastningen och tvärtom. [2]

I Diagram 11 visas hur torrsubstansen i substratet varierat med tiden. Proverna är tagna samma datum, vilket innebär att den biomassa som plockas ut och analyseras som utgående torrsubstans är ca 30 dagar gammal i förhållande till den biomassa som analyseras som ingående. Eftersom att biomassa i rötkammaren anses vara homogent blandad går det att bortse från detta faktum. Dock ska inte för stora jämförelser göras mellan in och utgående prov vid samma datum göras. Effekten som går att förvänta sig av processhjälpmedlet är att TS-ut skulle minska i förhållande till TS-in. Utifrån föregående resonemang bör det inte läggas för stor vikt på TS-in, däremot går det att se att T-ut har minskat smått. Detta innebär att mer biomassa har omvandlats till biogas. Det här syns ännu bättre i diagram 12, som visar hur glödförlusten förändras med tiden. Runt dag 26 börjar GF-ut att minska fast att GF-in är godtyckligt konstant. Detta tyder på att mycket av det organiska materialet i GF-in omvandlas till metan.

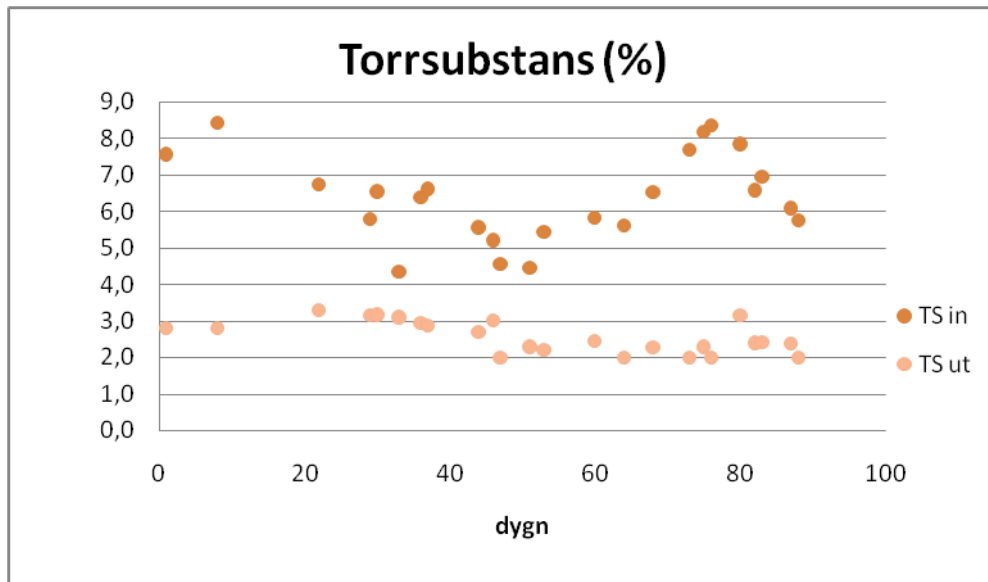


Diagram 11. Visar hur TS förändras med tiden

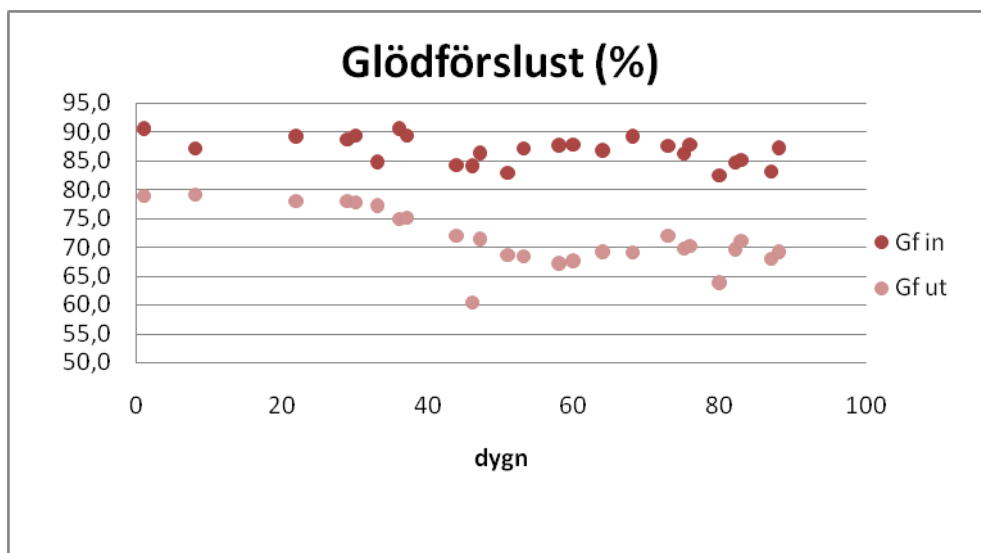


Diagram 12. Visar hur GF förändras med tiden

I diagram 13 visas hur utrotningsgraden förändras med tiden. Det går att se en antydning till en ökning runt dag 20 och en sänkning runt dag 70 men värdena är inte tillräckligt sammanhängande för att kunna dra den slutsatsen. Om värdena för GF ut iaktas, vilket sjunker ungefär samtidigt som utrotningsgraden har en tendens att öka, är denna slutsats dock inte helt felaktig.

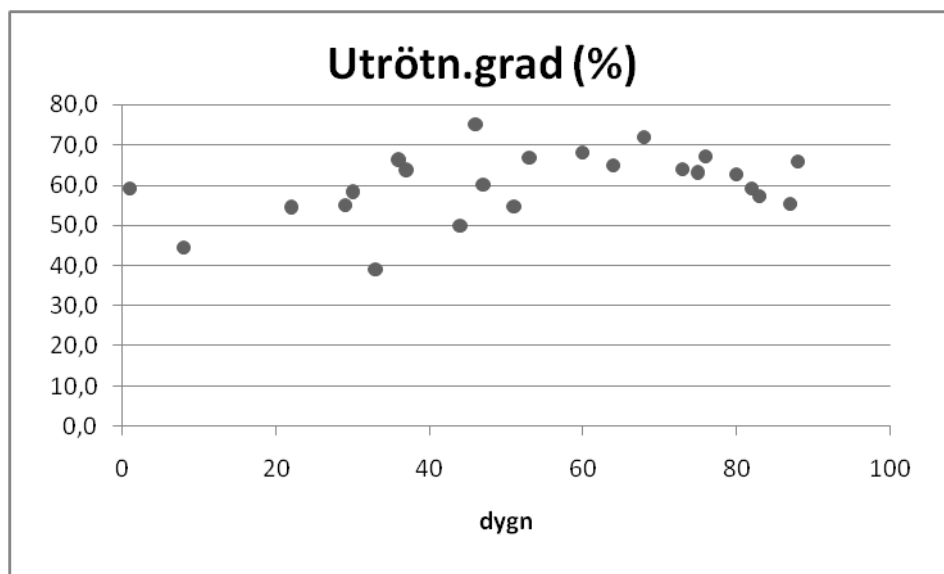


Diagram 13. Visar hur Utrötningsgraden förändras med tiden

3.3 Djupare analys av flyktiga organiska syror

En av de största anledningarna till att processhjälpmedlet införskaffades av reningsverket var problem med stora mängder flyktiga organiska syror. Därför valdes det att göra djupare analyser av detta på Chalmers Tekniska Högskola. Syrorna som analyserades var; Myrsyra, Ättiksyra, Propionsyra, Isosmörsyra, Smörsyra, Isovalersyra, Valeriansyra, Isohexansyra, Hexansyra och Heptansyra. Syrorna analyserades med HPLC med avläsning av UV/VIS och

RI. Alla prover analyserades två gånger med dessa avläsningsmetoder vilket resulterar i att det finns fyra resultat från varje analyserat prov, två från UV/VIS och två från IR. Dessa resultat har sedan plottats i följande diagram. Varje prov har alltså maximalt fyra punkter i diagrammet, detta för att se hur mycket proverna sprider sig och därmed bedöma trovärdigheten på analysen. I vissa fall är inte UV/VIS och RI bra avläsningsmetoder för det analyserade ämnet och då väljs det bort från diagrammet. Då avläsningsmetoderna inte ger utslag tolkas det som att den inte fanns någon analyt i provet. Vissa syror gav inga resultat alls och därför finns det inga diagram på dessa.[5]

3.3.1 Myrsyra

Myrsyra halten visas i diagram 14. Myrsyra är en stark syra i förhållande till de övriga syrorna. Den bildas precis som de andra syrorna i fermenteringen (jäsningssteget) men har ingen större betydelse i metanproduktionen. Det är en liten molekyl som har lätt för att reagera med andra ämnen på grund av att den existerar under sitt pKa-värde. Alla syror då de befinner sig under sitt pKa-värde existerar i sin anjons form. Anjons formen reagerar lätt med andra ämnen och bildar gärna salter med t.ex. Natrium och kalium. Salter, i sin tur, orsakar skumning. UV/VIS avläsningen gav inga sammanhängande resultat, däremot finns det en tydlig trend på RI avläsningen. Eftersom myrsyra inte har någon större inverkan på metanproduktionen görs ingen djupare analys av resultatet förutom att mängden börjar minska runt dag 50.

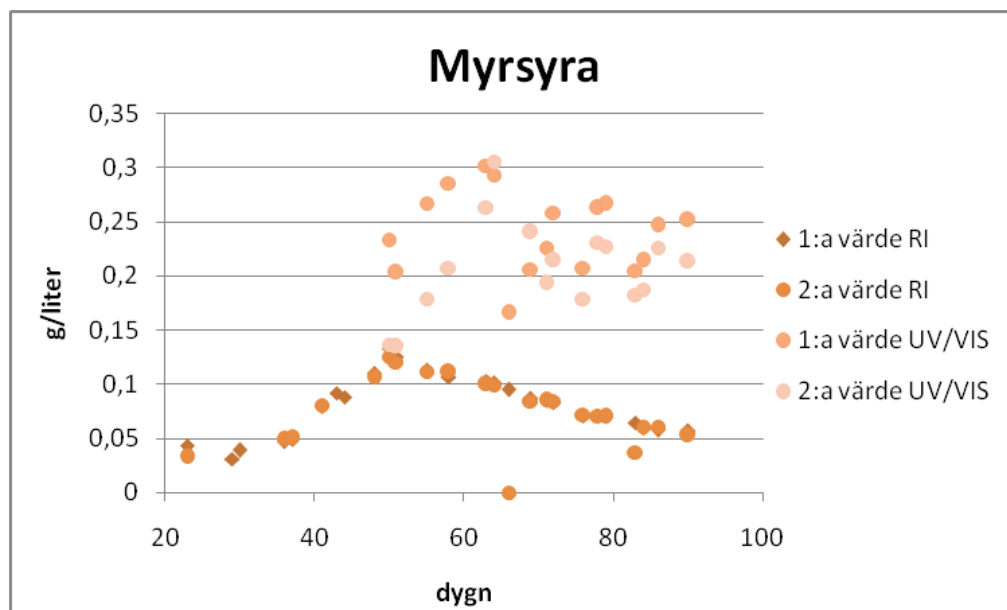


Diagram 14. Här syns det hur mängden myrsyra förändras under perioden

3.3.2 Ättiksyra

Mängden ättiksyra visas i diagram 15. Både UV/VIS och RI visade här representativa resultat. Här syns det att mängden har minskat från ungefär dag 30 fram till dag 50. Sedan ökar mängden igen fram till dag 75 och sedan sjunker det igen. Denna trend stämmer bra överens med diagrammet för driftanalyseringen av flyktiga syror vilket tyder på att de organiska

flyktiga syrorna består till övervägande del av ättiksyra. Detta är gynnsamt för processen då det är främst ättiksyra och propansyra vars anjoner som bildar metangas tillsammans med vätgas [11][3]. Den kraftiga sänkningen i början visar på att processhjälpmedlet har önskad effekt. Varför det ökar beror på precis samma anledning som vid driftanalyseringen, att belastningen ökades för att inte mängden flyktiga syror skulle ta slut.

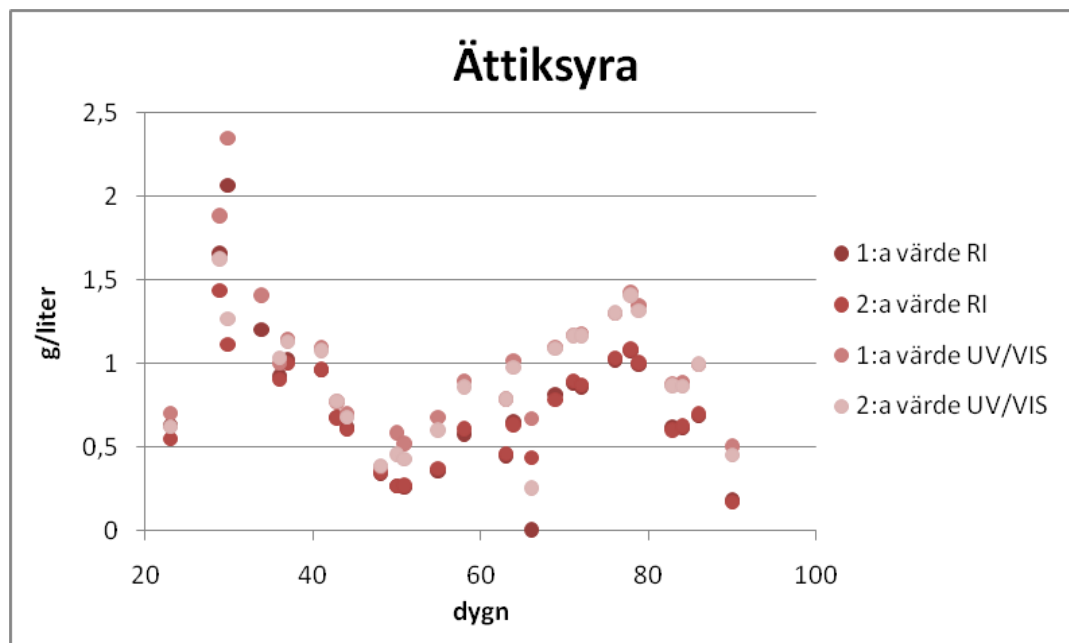


Diagram 15. Diagrammet visar hur mängden ättiksyra förändras med tiden.

3.3.3 Propansyra

Diagram 16 visar hur mängden propansyra varierar under provtagnings perioden, här är både UV/VIS och RI avläsningarna representativa. Även här sjunker värdet på propansyra, vilket är fördelaktigt för processen, men den stiger inte igen fast att belastningen ökade. Detta visar på att fermentationen inte tillverkar propansyra. Vid jämförelse av ättiksyra och propansyra syns det att vid början av mätningen ligger ättiksyra på ca 2 g/liter och propansyra på 4 g/liter samt att båda sjunker med ungefär samma hastighet. Detta tyder på att det var mer propansyra än ättiksyra vid början av tillsatsen av processhjälpmedlet men eftersom det inte finns några värden då processhjälpmedlet började doseras är det svårt att veta om det alltid varit så.

Vid stycket om ammonium-kväve nämns det att processen skulle kunna vara på väg mot en ammoniak inhibering då värdena är väldigt höga. Vid ammoniak inhibering är propansyra en vanlig produkt enligt [9]. Eftersom värdena på propansyra är väldigt låga i slutet av provtagningen, samma tillfälle som mängden ammonium-kväve ökade, tyder detta på att en ammoniakförgiftning inte är på väg att ske. Enligt studier där det adderats spårämnen och järnsyra likande BDP688s innehåll har processer klarat av att motstå ammoniakinhibering vid höga halter ammonium-kväve. Att det inte skett någon förgiftning kan även bero på att processen inte nått de mängder ammoniak som behövs för att en förgiftning ska ske. Hur mycket ammonium-kväve en rötningsprocess klarar av varierar mycket från process till process.

Stor mängd propansyra är även en indikator till att fermentering och metanbildning inte fungerar optimalt. I diagrammet syns det att mängden propansyra var hög i början av provtagningen, antagligen fungerade inte processen optimalt vid detta tillfälle. Dock är det bra att processen funktion förbättras snabbt, vilket kan ha berott på processhjälpmedlet.

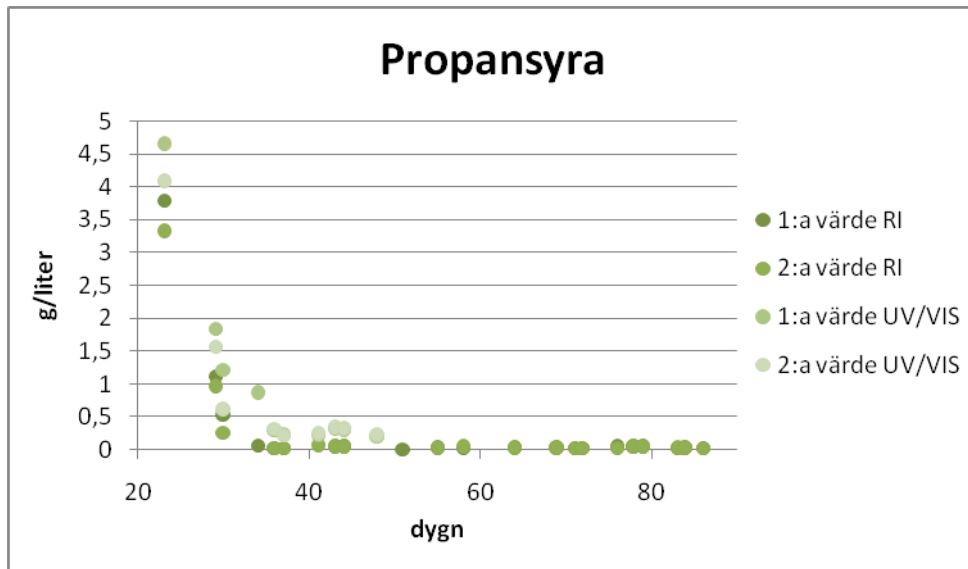


Diagram 16. Diagrammet visar hur mängden propansyra varierar under perioden.

3.3.4 Iso-valersyra

I diagram 17 visas hur iso-valersyra varierar under perioden för provtagningen. Även här går både analyserna från UV/VIS och RI att använda. Diagrammet visar en del intressanta resultat. För att se resultaten bättre gjordes diagram 18, som visar värden från dag 23 till dag 50. Värdena är stabila fram till ungefär dag 35, då sker en kraftig ökning från 0,3 g/liter till ca 1 g/liter. Detta är samma datum som det tillfördes biomassa med okänt innehåll till röt-kammaren. Gemensamt för både slammet och valersyra är att de har en fränstötande lukt. I diagrammet går det att se att mängden iso-valersyra sjunker fast att det skedde en kraftig ökning. Detta visar på att processmedlet har effekt även på iso-valersyra.

Efter dag 50 finns inga mer värden på iso-valersyra. En anledning är att syran kan ha förbrukats men med trenden som kurvan visade borde den inte göra det förrän i början av maj. Troligast är att det har hänt något vid HPLC-analysen eftersom första omgången med skickade prover innehöll prover från dag 23 till dag 50 och andra omgången innehöll prover från den dag 51 till dag 90. Alla prover i första omgången fick minst två resultat av UV/VIS och RI analysen, samt att resultaten visar en sammanhängande trend. Inga prover i andra omgången gav några resultat alls.

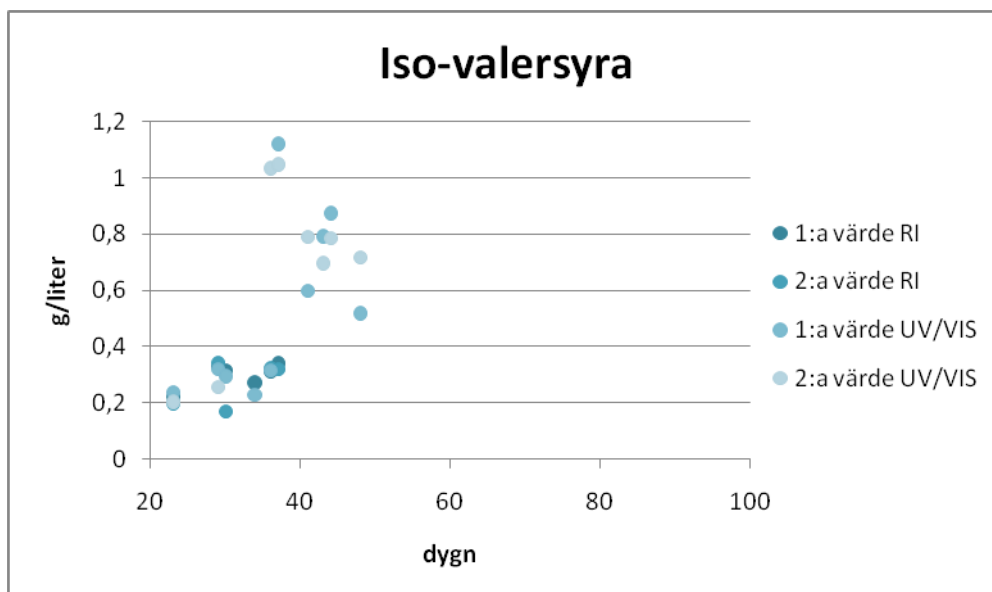


Diagram 17. Diagrammet visar hur mängden Iso-valersyra varierar under provtagningsperioden

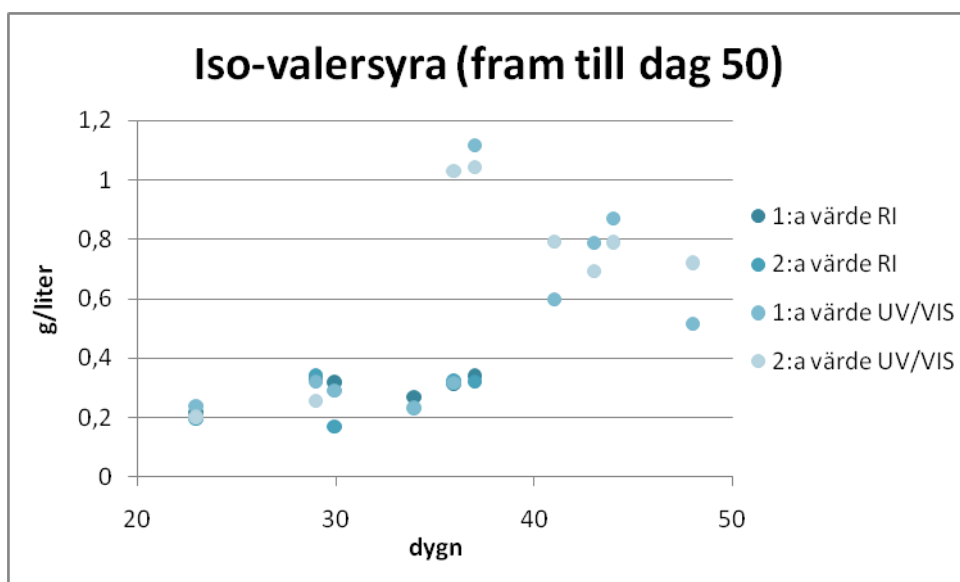


Diagram 18. Diagrammet visa värden för Iso-valersyra under första delen av provtagningen.

3.3.5 Hexansyra

På diagram 19 och 20 visas mängden hexansyra under perioden för provtagningen. Det är två diagram för att värdena från UV/VIS och RI inte låg inom samma intervall. Kurvorna följer varandra bra även om siffrorna skiljer sig mycket åt. Även här har det troligtvis hänt något vid HPLC-analyseringen. Det rimligaste diagrammet är diagram 20. Om värdena i diagram 19 divideras med 50 blir siffrorna ungefär samma som i diagram 20. Det saknas alltså bara en faktor mellan värdena i diagrammen.

Även om diagram 20 är rimligast har det ändå väldigt höga värden på hexansyra. Enligt analysen från Tekniska verken var halten hexansyra nästan 0 och togs därför inte med i det diagrammet. Varför värdena skiljer sig och vilka resultat som stämmer är oklart. Om värdena

i diagram 20 stämmer är det inte bra för processen, det är ovanligt höga värden av hexansyra i rötningsprocesser. En vanlig trend är att mängden av en syra minskar med storleken av syramolekylen. Utifrån resultatet är det svårt att säga om mängden hexansyra har gått ner sedan processhjälpmidlet tillsattes. Det ser ut som att mängden ökar och sjunker i omgångar men varför är oklart. Den stora ökningen som börjar i mitten av april skulle kunna bero på att det börjar tillsättas ett ämne innehållande ren hexansyra eller längre fettmolekyler och att det sedan ackumuleras i tanken. Eftersom både TS in och VS-matning ökar vid detta datum är detta inte omöjligt. Denna ökning skulle kunna ha påverkat fermenteringen genom att fermenteringen inte hinner med att bilda mindre syror, utan det bildas hexansyra istället. Detta gör att metanbildarna inte hinner med att bryta ner syran i början men kommer ikapp efter en månad.

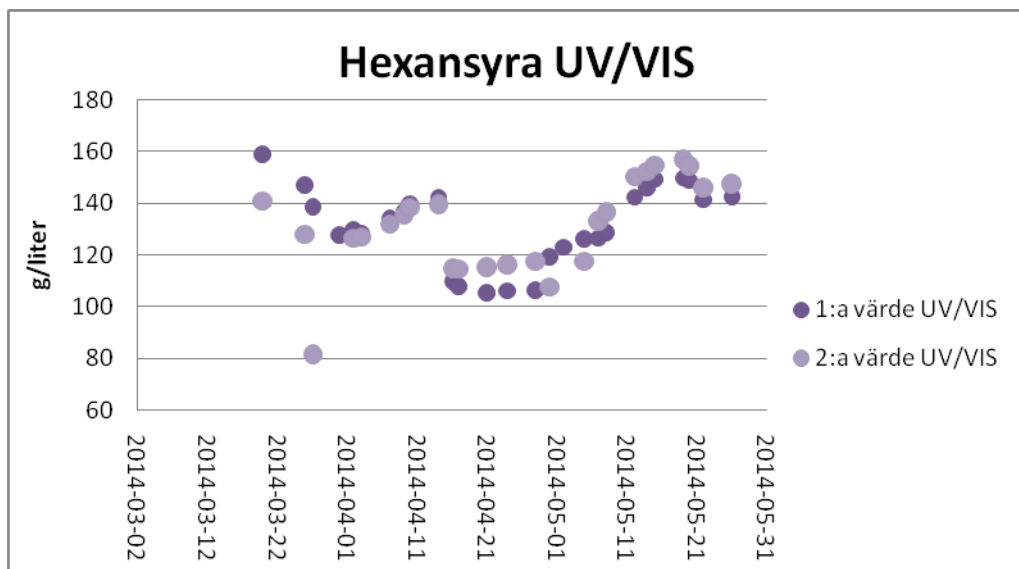


Diagram 19. Här visas resultaten från UV/VIS analysen av hexansyra

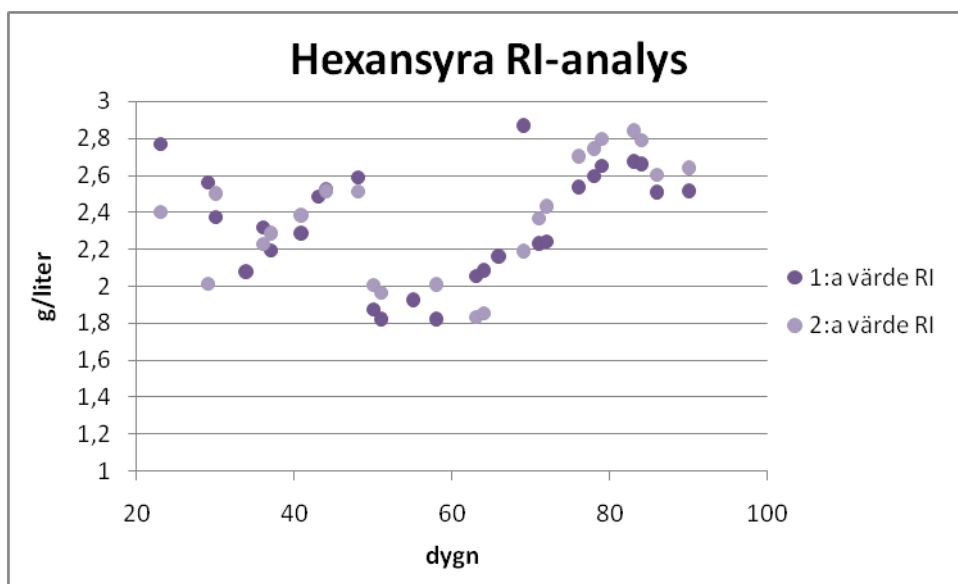


Diagram 20. Här visas resultaten från RI analysen av hexansyra

3.3.6 Heptansyra

I diagram 21 visas halten heptansyra. Här är det endast UV/VIS analysen som har givit resultat. Precis som fallet med iso-valersyra finns inga värden efter den 14 april. De lägsta värdena i det här diagrammet är svåra att se men de ligger runt 2 g/liter och skulle enligt trenden kunna ta slut till den 16 april. Det största värdet är ca 325 g/liter vilket är ovanligt stort för heptansyra i rötningsprocesser. Heptansyra har 7 kolatomer i sin struktur, i naturen förekommer sällan organiska syror med ojämnt antal kolatomer av sig själva. Hur trovärdigt det här diagrammet är oklart men att halten är avtagande är bra för processen.

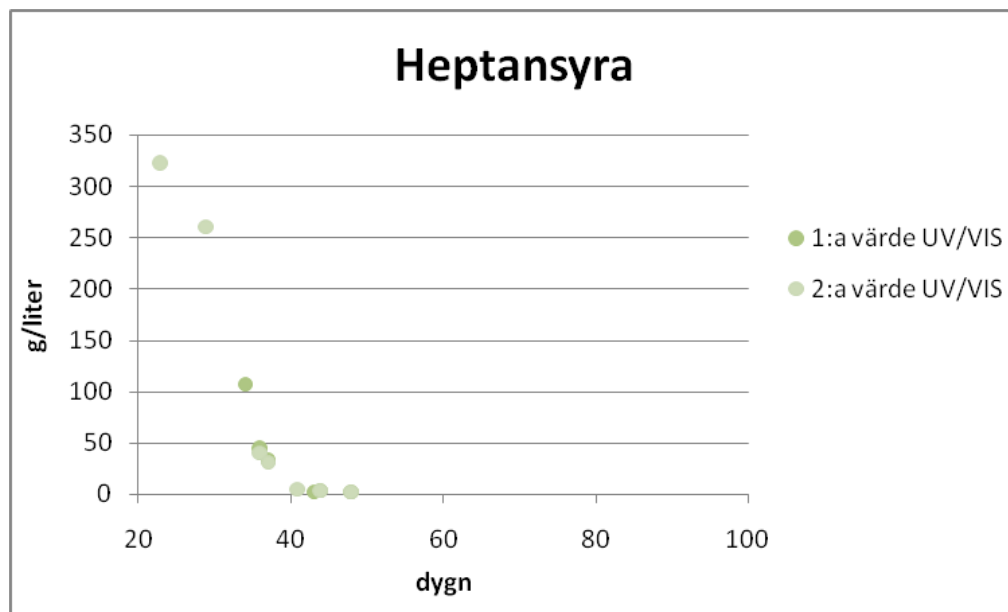


Diagram 21. Diagrammet visar resultatet av UV/VIS analysen för heptansyra.

3.4 Gasproduktion

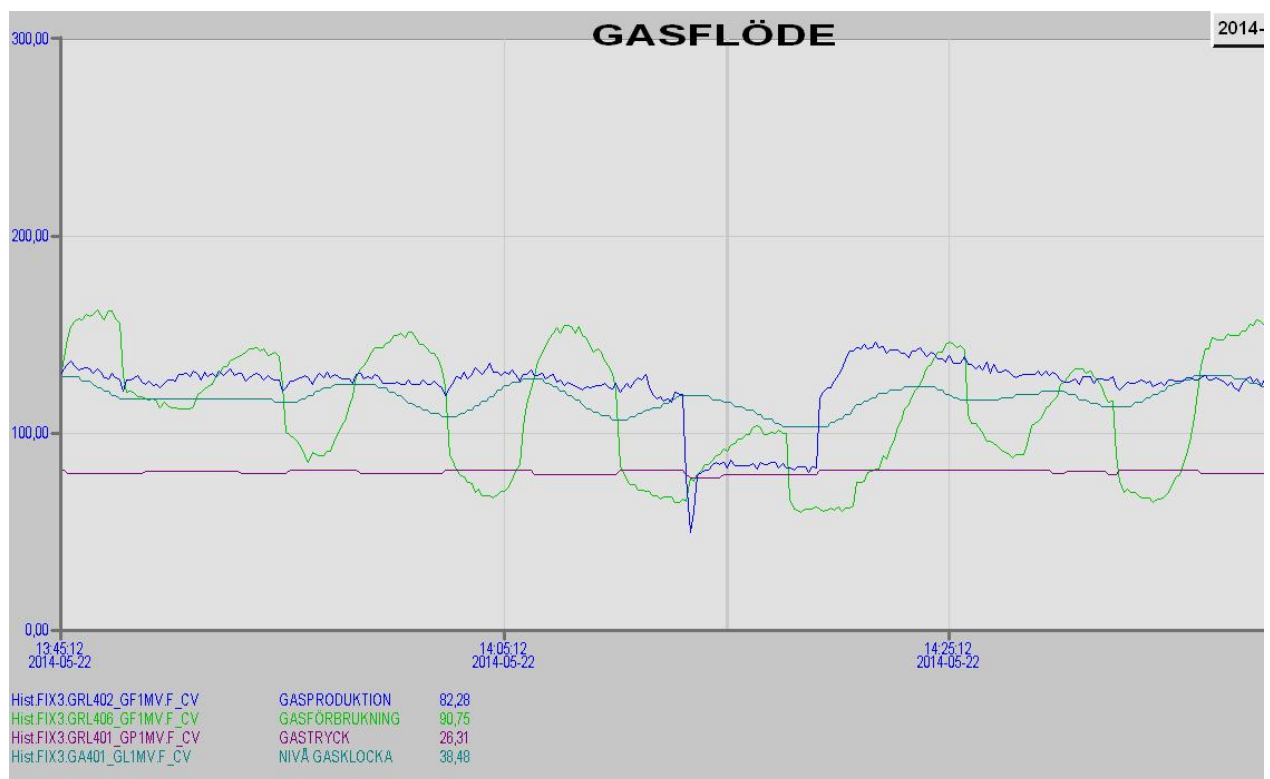
Processmedlets sammansättning, järnklorid tillsammans med spårämnen som kobolt och nickel, samt att det är mesofila förhållanden i röt-kammaren gör att produktionen biogas ökar. När processhjälpmedlet bidrar med spårämnen ökar aktiviteten och tillväxten hos de metanbildande bakterierna. Detta leder i sin tur till att det produceras mer metan. [9][10]

Gasproduktionen mäts med en flödesmätare, flödet som mäts är rågas-produktionen från båda rötgaskamrarna. För att mäta flödet från enbart matavfalls röt-kammaren behöver flödet från avloppsröt-kammaren stängas av.

Då gasen i ledningen där flödesmätaren läser av gasflödet är beroende av trycket i ledningen ger mätaren ofta en stor variation på resultatet. Trycket i ledningen påverkas av om gaspannan, som förser anläggningen med värme, är igång. Trycket påverkas även av mängden gas som befinner sig i en förvaringstank, en s.k. gasklocka.

På figur 3 nedan visas ett exempel på ett historikdiagram med olika gasflöden och tryck vid en gasmätning. Den blå kurvan representerar biogasproduktionen i m³. Cirka 14:10 stängs flödet från rötgaskammaren för avloppsslam och endast flödet från rötgaskammaren för matavfall registreras. Efter ca 7 min öppnas flödet från avlopps rötgaskammaren. Eftersom den blå kurvan inte är jämn uppskattas ett medelvärde på gasproduktionen.

På bilden syns att vid själva mätningen förändras de övriga parametrarna; trycket i ledningen, nivån i gasklockan och gaspansans förbrukning. Detta visar på att det finns ett samband mellan dessa fyra parametrar, vilket innebär att den blå gaskurvan inte alltid visar helt trovärdiga siffror. Gas produktionen kan även variera en del över dagen.



Figur 3 Visar hu en typisk gasmätning uttrycker sig på historikkurvorna.

I diagram 22 visas hur gasproduktionen i m³/h har varit under perioden då arbetet pågått. Produktionen av gas i den organiska rötgaskammaren (matavfalls rötgaskammaren) förväntades öka vid tillsats av processhjälpmedlet. Det är svårt att avgöra om resultatet från detta diagram motsvarar förväntningarna. Produktionen både ökar och minskar i perioder. Det finns även en viss osäkerhet att mätningen inte motsvarar det verkliga värdet då avläsningen av resultaten inte alltid upplevs pålitligt.

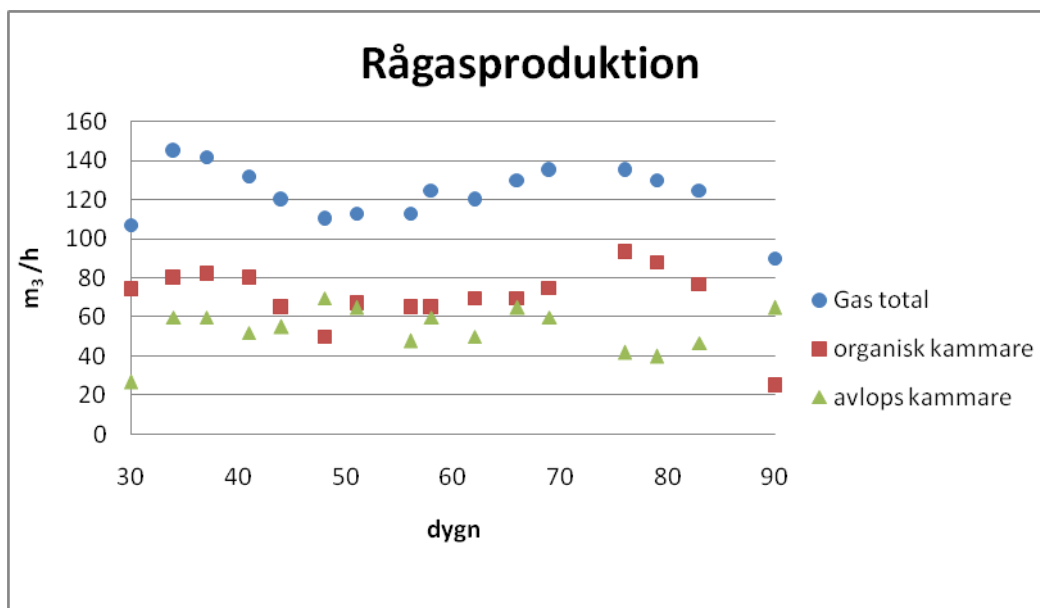


Diagram 22. Diagrammet visar resultaten av den manuella rågasmätningen.

Eftersom det inte finns några värden på gasproduktionen från den organiska röt-kammaren innan och vid början av tillsatsen av BDP688 gjordes diagram 23. Det visar den totala gasproduktionen i $m^3/dygn$ från båda röt-kammarna från dag 4 till dag 90. Värdena är tagna från samlingsjournaler där värdena sparas digitalt varje dygn. Det går inte att se hur mycket gas som endast matavfalls röt-kammaren producerar. Vid jämförelse med den totala gasproduktionen i diagram 22 syns det att kurvorna följer varandra förhållandevis bra de datum som båda är mätta. Detta tyder på att gasmätningen som gjordes för hand stämmer godtyckligt överens med verkligheten.

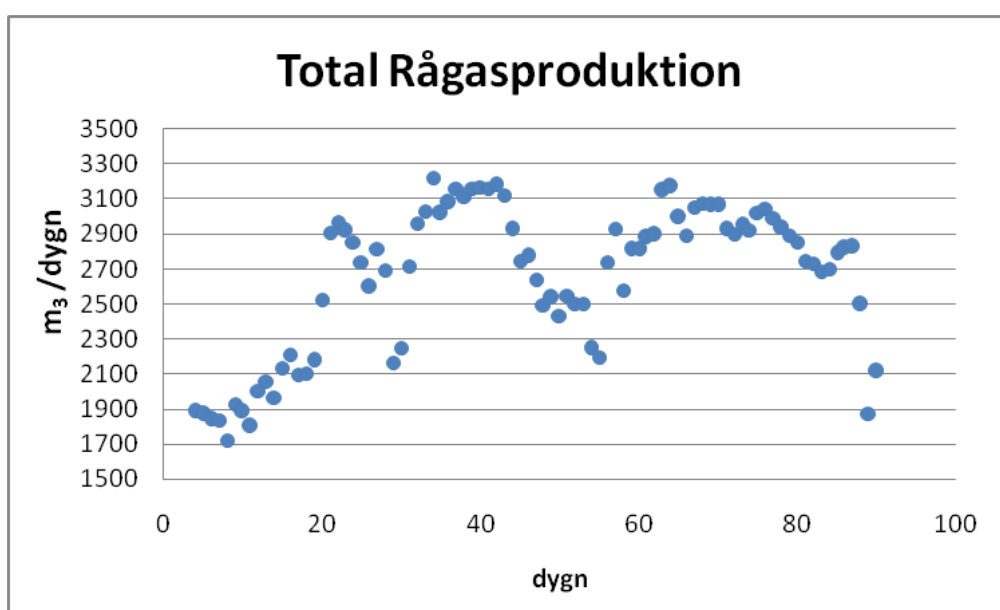


Diagram 23. Här visas den totala rågasproduktionen från dag 4 till dag 90 med tillsats av processhjälpmedlet.

Om avlopps rötkammaren anses producera relativt konstant mängd gas går det att dra slutsatsen att det har skett en kraftig ökning från början av projektet till dag 43 av gasproduktionen i den organiska rötkammaren. Varför produktionen sjunker kraftigt efter dag 43 är oklart, processhjälpmedlet borde öka biogasproduktionen eller stabilisera processen vid denna tid. En orsak skulle kunna vara att det tillfördes biomassa med okänt innehåll dag 37 och att effekten av det började dag 43. En annan slutsats är att processen är överdoserad med processhjälpmedel och de metanbildande bakteriernas aktivitet sjunker. Detta är dock otroligt då det inte stöts på i tidigare studier.

Runt dag 50 börjar gasmängden att öka, både i diagram 22 och 23. Detta visar på att processen återhämtar sig från den oönskade sänkningen. Runt dag 76 börjar produktionen sjunka igen. Vad som skulle kunna orsakat sänkningen den här gången är även det delvis oklart. Det skulle kunna vara tillsatsen av okänd biomassa även den här gången, dock saknas vetskapen om detta har skett. En annan orsak är att det bildades ett skumlager, ungefär som ett tjockt täcke, i tanken där biomassan lagras och blandas innan det skickas till rötkammaren. Det här skumlagret hindrar biomassan från att bli omrört till en homogen blandning, vilket resulterade i att biomassan som tillfördes rötkammaren var mycket utspädd. Även detta går att se dag 75, då värdet på TS-in sjunker, vilket innebär att materialet var utspädd.

En teori angående sänkningen dag 75 har varit att processhjälpmedlet har orsakat skumningen. Men eftersom skumningen uppstod plötsligt och tre månader efter doseringen startades verkar det otroligt. Däremot kan det ha varit processhjälpmedlet som reagerat på ett oväntat sätt med något externt slam med okänt innehåll.

Vid båda tillfällena som gasproduktionen har sjunkit, dag 43 och dag 75, har alkalinitet och ammonium värden ändrat sig vid samma tillfälle eller lite innan. Dessa värden är bra stabilitetsindikatorer för den här rötningsprocessen. Trots minskningar i gasproduktion och oroväckande värden i alkalinitet och ammonium klarar processhjälpmedlet av att hålla syrorna på en låg nivå.

3.5 Dosering

Doseringen i rötkammaren är rekommenderad att vara 75 kg/dygn vid starten av doseringen. Med detta menas att doseringen ska hållas på 75 kg/dygn tills att processen i rötkammaren börjar uppnå balans i värden och gasproduktion. Vid detta tillfälle kan sedan doseringen sänkas. Frågan är då hur mycket doseringen ska sänkas. Kemira har egna rekommendationer till hur mycket doseringen bör vara men det bör teoretiskt utifrån rapportens resultat att räkna ut det maximala värdet som behövs. Genom att undersöka vilka datum då processparametrarna börjar stabilisera sig bör det gå att se vilken koncentration som gällde vid detta tillfälle. Utifrån denna koncentration går det att räkna ut den doseringen som behövs för att hålla denna koncentration. I tabell 1 sammanställs de datum då processparametrarna antagits ha nått ett stabilt värde. Hos vissa processparametrar har det förekommit störningar, dessa har bortsetts från i denna tabell.

Processparametrar	Dygn
pH	48
FS	43
FS/TA	64
%BA av TA	51
Alkalinitet	50
GF ut	50
TS ut	38
Syror TV	49
Ättiksyra	50
Propansyra	35
Hexansyra	51
Heptansyra	48
Medelvärde:	48,08

Tabell 1. Tabellen visar de dagar då stabilitet uppnåddes av olika processparametrar.

Medelvärdet av detta är 48 dagar, vilket ritas in i diagram 1. Det ger en koncentration på 2,26 kg/m³.

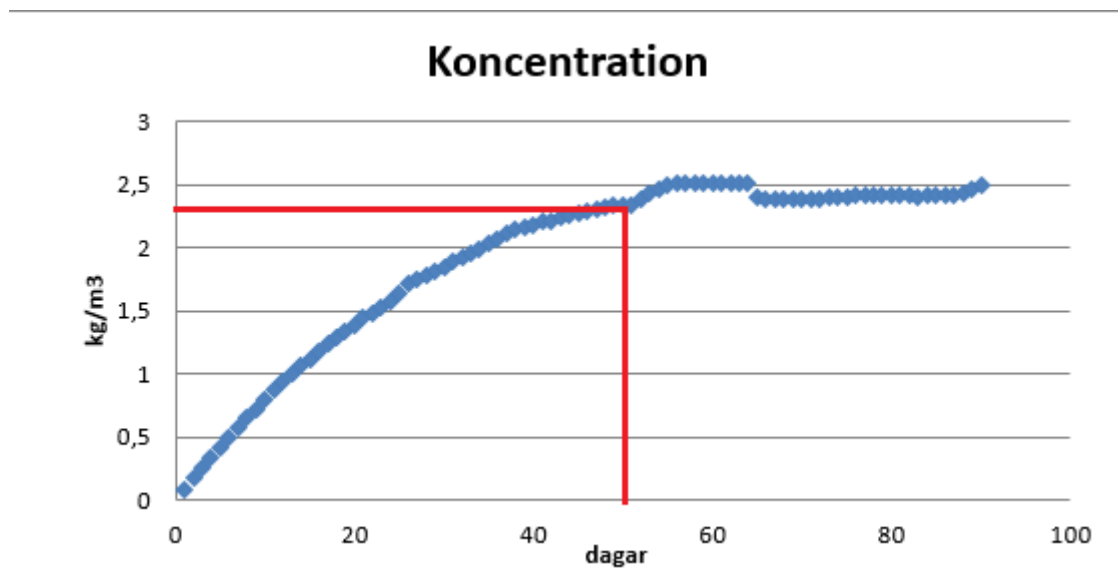


Diagram 1 . Visar hur koncentrationen av BDP866 ökar i rötammaren.

För att behålla koncentrationen $2,26 \text{ kg/m}^3$ i rötkammaren behöver flödet in och doseringen anpassas tabell 2. T.ex. Om flödet in i kammaren är $30 \text{ m}^3/\text{dag}$ behöver doseringen vara 70 kg/dag .

Medelvärde på flödet in i rötkammaren under perioden har varit $27,4 \text{ m}^3/\text{dag}$. Värdet på TS in har varit mellan 5 och 7 procent och VS-matning har varit runt 1,5 och 2 kg/dygn . Om dessa två parametrar ändras kan processen komma att behöva en annan dosering. Det bör också noteras att värdena i tabell 2 är de maximala rekommenderade doseringsvärdena för processhjälpmedlet. Beräkningarna av dessa värden utgår ifrån en dosering som var rekommenderad för att bygga upp en rik bakterieflora, vilket innebär att det troligtvis inte behövs en lika stor koncentration processhjälpmedel för att behålla bakteriefloran.

m ³ /dag in	Dosering kg/dag
50	113
45	101,7
40	90,4
35	79,1
30	67,8
25	56,5
20	45,2
15	33,9
10	22,6

Tabell 2. Visar hur doseringen och flödet bör vara inställt för att behålla en koncentration på $2,26 \text{ kg/m}^3$.

4 Slutsats

Under försöksperioden har det skett förändringar i röttkammaren för matavfall, dessa sammanfattas i tabell 3.

Processparametrar	Förändring	Förväntat resultat?	Notering
pH	Ökning till stabilisering	Ja	
FS	Minskning samt ökning	Ja	Minskade tillräkligt för att behöva öka belastningen.
FS/TA	Minskning till stabilisering	Ja	Tyder på stabil process.
%BA av TA	Ökning till stabilisering	Ja	Tyder på stabil process.
Alkalinitet	Ökning	Ja	Oväntad kraftig ökning, tyder på stabil process.
Amoniumkväve	Ökning	Nej	Ej klart vad som orsakat ökningen.
TS ut	Minsking till stabilisering	Ja	Tyder på ökad metanproduktion
GF ut	Minsking till stabilisering	Ja	Tyder på ökad metanproduktion
Utröttningsgrad	Svag ökning samt minskning	Nej	Svårt att dra slutsats ur resultatet.
Syror TV	Minskning	Ja	
Ättiksyra	Minskning samt ökning	Ja	Ökningen beror på ökad belastning.
Propansyra	Minskning	Ja	Tyder på låg risk för ammoniakinhibering.
Iso-valersyra	Ökning samt minskning	Ja	Ovanligt förekommande ämne som reduceras med tiden.
Hexansyra	Ökning samt minskning	Nej	Svårt att dra slutsats ur resultatet.
Heptansyra	Minskning	Ja	Svårt att dra slutsats ur resultatet.
Gasflöde	Ökningar och minskningar	Ja och Nej	Gasproduktionen återhämtar sig efter oanade sänkningar, tyder på stabil process

De flesta av processparametrarna har förbättrats under försöksperioden men det finns även en del som har försämrats. En av de största orsakerna till varför processhjälpmidlet införskaffades var problem med höga halter av organiska syror. Under försöksperiodens gång har den totala mängden organiska syror minskat drastiskt och därmed uppnått önskad effekt. Dessutom har mängden av de större organiska syrorna minskat. Detta visar på att det är främst produceras metan av ättiksyra, vilket är önskvärt för processen.

Processen har även nått stabilitet i många avseenden under försöksperioden; pH-värdet är inom det rekommenderade området, processen har fått högre alkalinitet som främst består av bikarbonatjoner och kvoten mellan flyktiga syror och totalalkaliniteten är under 0,3. Det finns

även en del resultat som visar på instabilitet; varierande mängder av iso-valersyra och hexansyra samt ökande ammonium-kväve.

Trots vissa instabilitetstecken är det ändå övervägande förbättringar som har skett i röt-kammaren då den har doserats med BDP866. Biogasproduktionen har varierat under perioden men verkar återhämta sig efter större dykningar. Detta tyder på att processen har stabiliserats och klarar att kompensera för förändringar.

- [1] Hagstam G, Senior Application Manager, Biogas Program, Helsingborg, Sweden 2014 (personlig kontakt)
- [2] Hulesjöns avloppsreningsverk, intervjuer med personal samt egna iakttagelser, 2014.
- [3] Drift och optimering av biogasprocessen, Avfall Sverige, kursmaterial från 22-23 mars 2011 Linköping.
- [4] Falköpings kommun, Biogas, (Acc: 2014-06)
<http://www.falkoping.se/byggabomiljo/energi/biogas/biogasanlaggningen/rotningochkompostering.4.7865cfaf121d36819ec800025900.html>
- [5] Biogasportalen,
<http://www.biogasportalen.se/FranRavaraTillAnvandning/Produktion/Rotning> (Acc: 2014-05-10)
- [5] Mikrobiologisk handbok för biogasanläggningar, rapport SGC 207, Svenskt gastekniskt centrum juni 2009.
<http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC207.pdf?PHPSESSID=997cdf4204d127ad51c8>
- [6] Natur och biogas, Hydrosafe AB, kursmaterial från 25-27 maj 2010 Linköping.
- [7] Publikation VAV P42, Rötning av kommunalt slam- teknik med nya möjligheter, Stockholm, 1981,
- [8] Kemira BDP-866, produktdatablad. Kemira AB Helsingborg, 2012
- [9] Moestedt J, Nilsson Påledall S, Schnürer A, och Nordell E. Biogas from thin stillage on an industrial scale- experience and optimization. 6,5642-5655, 2013.
- [10] Banks C J, Zhang Y, Jiang Y och Heaven S. Trace element requirements for food waste digestion at elevated ammonia concentrations. Biogas technology 104, 127-135, 2012
- [11] Karlsson A, Einarsson P, Schnürer , Sundberg C, Ejlertsson J och H.Svensson B. impact of trace element addition on degradation efficiency of volatile fatty acids, oleic acid and phenyl acetat and microbial populations in biogas digester . Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol 114, No 4, 446-452, 2012.