



Avdelningen för energi-, miljö- och byggt teknik

Anaerob rening vid StoraEnso Skoghalls Bruk

D-Uppsats 30hp

Mattias From-Aldaron

15-06-2009

Sammanfattning

Tillämpning av anaerob rening inom skogindustrin analyserades på ett specifikt bruk, Stora Enso Skoghalls bruk. En bred vattenanalys och ett försök med anaerob rening genomfördes med grund i en litteraturstudie. Den avloppsvattenström som analyserades var CTMP tvättvatten. Resultat från analys och försök användes för att beräkna energi- och reningspotential för anaerob rening på bruket.

Vattenanalysen och litteraturstudien pekade på toxicitetsproblem i rening av aktuell ström, främst från extraktivännen och svavelförekomst. Kontinuerligt försök genomfördes med kemikalier som mildrar denna toxicitet. Det kontinuerliga försöket bestod av en tvådelad upplödesreaktor och aerob efterbehandling.

Resultat av kontinuerligt försök pekar på c:a 50% nedbrytbarhet hos vattnet. Den totala gasproduktionen vid beräknad fullskaletillämpning är 3,76 till 7,76 GWh/år. Införande av anaerob rening kommer att minska energiförbrukning samt belastning på befintlig rening respektive slamhantering.

Abstract

An analysis of a specific application of anaerobic wastewater treatment at a pulp and board mill, Stora Enso Skoghall, was carried out. A literature study was done and effluent wastewater from CTMP pulp production was analyzed. The analysis consisted of a broad constituent analysis and an anaerobic treatment trial. Results from these test where used to calculate the treatment effectiveness and resulting energy potential at the mill.

The literature study and constituent analysis showed that toxicity of the water to be treated, due to wood extractives and sulphur content, was of concern. Detoxification chemicals targeting these constituents where used in the anaerobic treatment trial. The trial consisted of a two chamber upflow reactor and aerobic post treatment.

The result of the trial is that the water of concern has about 50% anaerobically degradable content. A full scale implementation of anaerobic wastewater treatment would result in a methane production of 3,76 to 7,76 GWh/yr. An application of anaerobic wastewater treatment will also result in electricity savings, in aerated pond, and increase the capacity margin on current sludge handling techniques.

Innehållsförteckning

SAMMANFATTNING	2
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	4
INLEDNING	5
SYFTE	5
MÅL	5
BAKGRUND	6
INTRODUKTION TILL SKOGHALLS BRUK	6
RENING VID SKOGHALLS BRUK	6
BRUKETS FRAMTIDA UTVECKLING	7
TEORI.....	8
UTSLÄPP FRÅN MASSATILLVERKNING	8
PARAMETRAR FÖR ATT BESKRIVA AVLOPPSVATTEN	8
AEROB EXTERNRENING	11
ANAEROB EXTERNRENING	12
NEDBRYTNINGSPROCESSEN	12
METANOGENES	12
TEKNISKA LÖSNINGAR	14
NEDBRYTNINGSGRAD	14
GASPRODUKTION	15
INHIBITION OCH TOXICITET	15
MILJÖ FÖR ANAEROBA ORGANISMER	18
OMVÄRLDSANALYS	19
ENERGIEKONOMI I BIOLOGISK RENING PÅ SKOGHALL	20
METOD	21
PUNKTTESTER	21
FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING	21
BAKTERIEKULTUR	22
VATTENHANTERING	23
GASHANTERING	23
ANALYSER	24
EFFEKTER AV FULLSKALIG TILLÄMPNING	24
PUNKTTESTER	25
KONTINUERLIGT FÖRSÖK	25
EFFEKTER AV FULLSKALIG TILLÄMPNING	29
DISKUSSION	30
SLUTSATS	33

Inledning

Anaerob rening är en teknik med stor potential att påverka energiförbrukning i reningsanläggningar. Skogindustrin producerar stora mängder organiska ämnen i sina avloppsvattenströmmar. Dessa renas vanligen i en kombination av reninganläggning i vilken aerob, luftad, rening ingår. Luftningen av dessa aeroba reningssystem kräver elenergi och detta är en stor utgift. Principen bakom aerob rening är att låta organismer konsumera de organiska föreningarna. Organismerna konsumerar då syre och detta ger upphov till luftningsbehovet med elkonsumtion som följd.

I anaerob rening bryts de organiska föreningarna i vattnet ner utan tillskott av syre. Detta ger både mindre slam och inget luftningsbehov. Utgifter för befintlig rening är ofta stora och stora besparingar är möjliga genom införandet av anaerob rening. Detta arbete beskriver processer för rening i synnerhet anaerob rening och de effekter den senare kan ha på Skoghalls Bruk.

Syfte

Skoghalls Bruk har användning av ökad reningskapacitet i sin reningsanläggning och avsättning för producerad biogas i mesaugnen. Syftet med detta arbete är att ta Skoghall närmare utnyttjande av anaerob rening av avloppsflöden. Ekonomiska vinster genom minskad oljeanvändning och minskad last på befintlig rening samt miljömässiga vinster föreligger.

Mål

Bestämna om vatten ut från B4 är rötningsbart och beräkna totalmängd metangas Skoghall kan producera från detta vatten. Beräkna den totala påverkan på energiproduktion och konsumtion som införande av en anaerob rening på B4-vatten skulle innebära.

Förkortningar

CTMP	Chemi Thermo Mechanical Pulp	K_I	Inhibitionskonstant
BOD	Biological Oxygen Demand	R_0	Syreförbrukning
COD	Chemical Oxygen Demand	F/M	Substrat mikroorganism förhållande
TOC	Total Organic Carbon	k_d	Nedbrytningshastighet av cellmassa
SÄ	Suspenderade Ämnen	f_d	Substratförlust vid cellmassanedbrytning
AOX	Adsorbable Organic Halogens	SRB	Sulphate Reducing Bacteria
$P_{X,VSS}$	Producerad cellmassa	Q	Volymflöde
X	Halt biomassa	Y	Producerad biomassa per substrat
K_S	Hastighets konstant	S	Substrathalt i reningsanläggning
I	Halt inhiberande substans	S_0	Substrathalt in till rening

Bakgrund

Introduktion till Skoghalls bruk

Skoghalls bruk är en del av den världsomspännande StoraEnso koncernen. Koncernen har 38000 anställda i mer än 40 länder och omsätter c:a €13,5miljoner. Skoghalls bruk ligger på Hammarö, en halvön i norra Vänern. Inom StoraEnso Skoghall ingår även StoraEnso Research Center Karlstad och en plastbeläggningsanläggning i Forshaga.

Bruket kom till genom en sammanslagning av Stjernfors sulfatfabrik, lades ner 1918, och Årås sulfittfabrik, brann ner 1914. Den sammanslagna fabriken byggdes vid befintliga sågverket på Skoghall. Även en kemifabrik inriktad på skogsindustrin anlades, denna drivs idag av Akzo Nobel. Tanken var att ha alla element i skogindustriell produktion på samma ställe; dra nytta av bra vatten från Vänern samt goda flottnings- och transportmöjligheter.^[1]

Bruket har genom åren tillverkat sulfit, sulfat, CTMP och Cordicel massa. Idag tillverkades endast Sulfatmassa och CTMP-massa. Årsproduktionen 2008 var 312 kton respektive 231 kton för Sulfat och CTMP. Producerad massa används tillsammans med inköpt massa, 162 kton under 2008, för att producera kartong. Produktionen sker vid två kartongmaskiner, KM7 och KM8. Kartongen används främst inom livsmedelsindustri till vätskekartong och andra förpackningskartonger. Kartongproduktionen under 2008 uppgick till 704 kton.

Bruket har de senaste åren satsat stort på energi med en stor ombyggnad av det interna energisystemet, Energy 2005 projektet, och sammankoppling med Karlstads Energis fjärrvärmenät under december 2008. Idag kommer merparten av brukets energi från vedråvaran, genom förbränning av svartlut från sulfatprocessen samt bark, slam och övriga restprodukter, se Tabell 1.^[2]

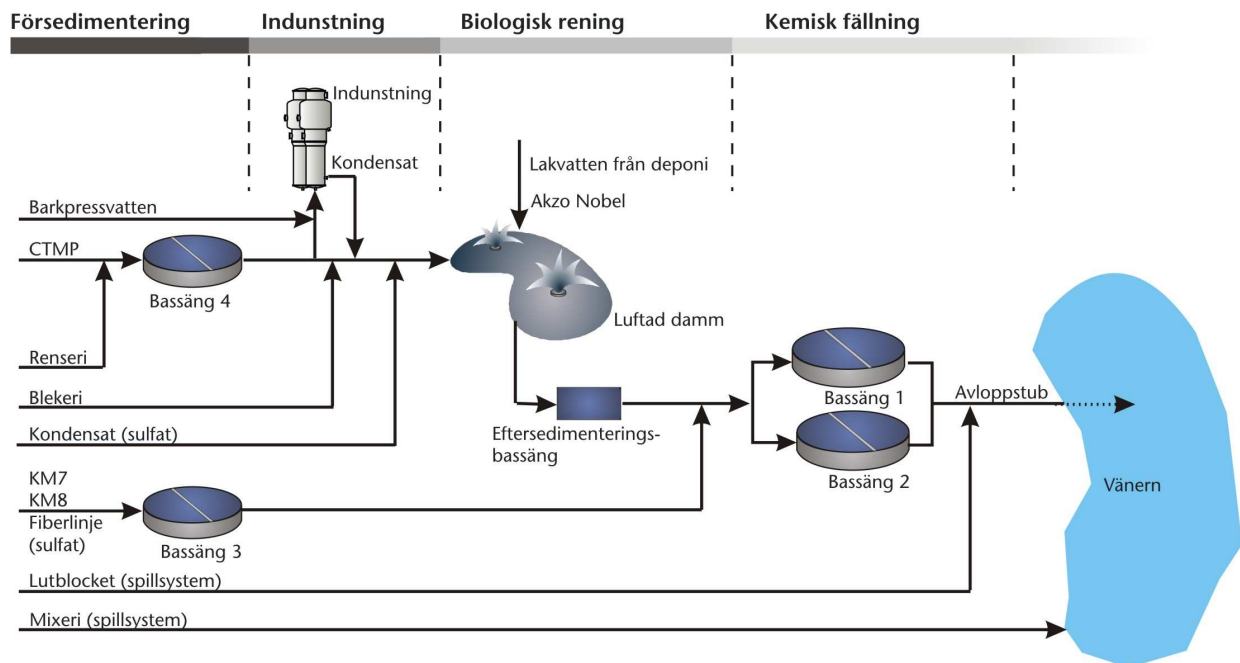
Tabell 1: Bränslen vid Skoghalls Bruk

Bränsleslag	Andel(%)
Fossil Olja	9
Starkgaser	1
Svartlut	64
Biobränslen(interna restprodukter)	12
Biobränslen(inköpt)	14

I de processer som bruket idag bedriver är mesaugnen, den fossildrivna komponent som är svårast att konvertera till biobränslen. Mesaugnen använder c:a hälften av brukets totala oljekonsumtion. Övrig fossil olja används vid start av pannor och vid driftstörning i pannorna.

Rening vid Skoghalls bruk

De avloppsströmmar som producerats vid bruket har uppmärksammats ur miljösynpunkt sedan mitten av 40-talet. En av bakgrundsidaerna när bruket anlades vid Vänern var vattenkvaliteten som fortsatt kom att spela en stor roll för pappersproduktionen. Under 50- och 60-talen var vattensituationen i Vänern katastrofal. Från 1970 och framåt förbättrades reningen vid bruket och idag är det en komplex process med sedimenteringsbassänger, en luftad damm och kemisk fällning. Processförbättringar som till exempel övergång till blekning utan elementärt klor och nedläggningen av sulfittillverkning minskade även de på miljöpåverkan.



Figur 1: Avloppsvatten system vid Skoghalls bruk

I den energisituation som råder idag, klimatpåverkan och höga energipriser, har avloppsvatten med hög halt av organiska föreningar även fått en ny roll. Dessa strömmar har potential att användas för energiproduktion. Anaerob behandling av slam, rötning, och vidareutveckling av torkning för slam som ger bättre förbränningsegenskaper, samt anaerob rening av avloppsvatten är några av de tekniker som undersöks.

Reningen på Skoghalls bruk, Figur 1, består idag av följande komponenter. Bassäng 1 och 2 är bassänger för kemisk fällning. Där tillsätts fällningskemikalien AVR, aktiva ämnen är aluminium- och järn(III)sulfat, och polymer. Bassäng 3 och Bassäng 4 är sedimenteringsbassänger. I Bassäng 4 tillsätts polymer för att öka sedimenteringseffektiviteten.

Den luftade dammen är en aerob biologisk behandling för nedbrytning av organiska föreningar. Vid inloppet till dammen finns en anoxisk zon där klorat från blekeriflödet reduceras. Bassängen luftas med ytluftare och det producerade aeroba slammet sedimenteras ut i en eftersedimenteringsbassäng.

Bassäng 3 och Bassäng 4 producerar fiberslam, Bassäng 1 och Bassäng 2 kemslam och i eftersedimenteringen bioslam. Slammet urvattnas i två mekaniska avvattare. I en silbandspress avvattnas den största andelen fiberslam. Återstoden av fiberslam samt bio- och kemslam avvattnas i en skruppress. Polymer tillsätts i bägge avvattningsanläggningarna.

Bruket's framtida utveckling

Skoghalls bruk planerar att öka produktionen på massa och kartong. I en kortare tidsperiod med ca 10% mer kartong för att utnyttja befintlig utrustning bättre. I framtiden planeras eventuellt en ytterligare CTMP produktionslinje. Mängden CTMP-massa, som inom ramen för den kortsiktiga produktionsökningen kommer att öka medför en ökad last på Bassäng 4,

luftad damm, kemisk fällning och slamhantering. I dagsläget är två av dessa steg utnyttjade till maximal kapacitet, Bassäng 4 och slamhantering.

Bruket strävar även efter att minska kostnaderna för och miljöpåverkan av användning av fossil olja. Mesaugnen är den processkomponent där det är svårast för bruket att ersätta olja. Ugnen bränner kalciumkarbonat till kalciumoxid som en del av sulfatprocessen. De bränslen som kan användas idag är gaser och flytande bränslen. Fasta bränslen, som exempelvis biobränslen, kräver en större ombyggnad.

Teori

Utsläpp från massatillverkning

Målet med tillverkning av pappersmassa är att separera ut användbara cellulosa-fibrer ur råmaterialet träved. Detta sker mekaniskt eller kemiskt. Vid kemisk massatillverkning görs ligninet i veden vattenlöslig och kan tvättas bort. Vid mekanisk behandling dras fibrerna isär med hjälp av skjuvkrafter i en raffinör. Utbytet av cellulosa-fibrer är c:a 50% vid kemisk massatillverkning och 90 % vid mekanisk dito.^[3]

Tabell 2: Innehåll i tallved

	%
Cellulosa	42±3
Hemicellulosa	27±2
Lignin	28±3
Extraktivämnen	3±1

Av innehållet i ved, beskrivet i Tabell 2, skall största delen av cellulosan återfinnas i den färdiga pappersmassan och så mycket som möjligt av övriga komponenter i tvättvatten eller kemisk rest. Vid mekanisk tillverkning får massan en högre halt av lignin. Detta är dock önskvärt för vissa typer av papper och kartong.

Vid skoghallsbruk tillverkas kartong till livsmedelsförpackningar. Detta medför större krav på låga halter av extraktivämnen, metalljoner och fettsyror i färdig massa. Dessa kan kemiskt förändras i färdig kartong och i förläggningen påverka innehållet i förpackningen negativt med smak eller lukt. Framförallt omättade fettsyror ger denna negativa påverkan på smak och lukt.

Under tillverkning av CTMP-massa separeras cellulosa-fibrer från övriga komponenter i trädet både termiskt, kemiskt och mekaniskt. Natriumvätesulfid är den aktiva kemiska tillsatsen. Kemikalien gör att temperaturen då lignin mjuknar sjunker genom partiell sulfonering. Ånga används sen för att värma veden. De mekaniska raffinörerna kan då lättare separera fibrerna med helare fibrer och lägre energiförbrukning som resultat.^[4] Detta ger en starkare och renare massa som på Skoghall används i kartongens mittskikt för att ge bra böj- och riv tålighet.

Parametrar för att beskriva avloppsvatten

Avloppsvatten karakteriseras vanligen utifrån den påverkan vattnet har på vattenmiljön hos recipient, det vattendrag eller sjö där renat vatten pumpas ut. Syrekrävande och övergödande ämnen är särskilt viktiga. Bägge dessa leder till sänkt halt löst syre i vattnet. Detta skadar vattenlevande organismer och i svåra fall leder till så kallade döda bottenar då bottensediment och vattnet vid botten är helt syrefritt.^[5]

Huvudbeståndsdelarna i Skoghalls bruks avloppsvatten, organiska föreningar, kväve och fosfor, har dessa egenskaper. Även spårämnen som är toxiska, cancerogena, mutagena eller teratogena, direkt eller via bioackumulation, kartläggs. Av dessa mäts idag tungmetallerna krom, koppar, kadmium, nickel, bly och zink. Skoghalls bruk mäter även komplexbildare, då dessa kan ha negativa effekter på vattenmiljön.^[6]

BOD

BOD, Biological Oxygen Demand, är ett mått på hur mycket syre en aerob nedbrytning av organiska ämnen i ett vatten tar över en given tid. Exempelvis anger BOD₅ hur mycket syre som konsumerats på 5 dagar. I måttet ingår även oorganiska föreningar som normalt oxideras i vatten, t.ex. ammonium. BOD-värden över kort tid, 3-7d, är även en god indikation på hur lättnedbrytbara de organiska ämnena i ett vatten är. Skoghalls bruk gör BOD₇ prover enligt SS - EN 1899-1.

COD

COD, Chemical Oxygen Demand, är även det ett mått på de syreförbrukande egenskaperna hos vattnet. Det ger ett mått på mängden syreekvivalenter som krävs för att oxidera allt i provet. Ett prov blandas med en dikromat lösning och provet värms. Slutligen mäts mängden trevärt krom i provet och ger då ett mätvärde. COD är enklare och snabbare att mäta än BOD. Det har dock flera felkällor. Biologiskt svårnedbrytbara organiska förening oxideras liksom icke organiska ämnen, exempelvis divätesulfid. Detta leder till att COD i praktiken alltid är högre än BOD. Beteckningen bCOD används för att beskriva den delmängd av COD som är biologiskt nedbrytbar. Skoghalls bruk utför COD-Mn enligt SS 028118-1.

TOC

TOC, Total Organic Carbon, är ett mått på mängden organiskt kol. Ett prov bubblas med en inert gas, vanligen kväve, så att eventuell koldioxid i provet avgår. Därefter förbränns provet och mängden bildad koldioxid mäts. TOC-proven tar kort tid och kan automatiseras. Skoghalls bruk har ett riktvärde på TOC enligt miljödom och använder därför TOC som huvudmått för syreförbrukande ämnen. Mätningarna utförs enligt SS-EN 1484:1997.

SÄ

Suspenderade Ämnen, SÄ (eng. TSS, Total Suspended Solids), är partikulärt material i vattnet. Detta mäts genom filtrering genom GF/A filter och vägning av filterrejekt. På Skoghalls bruk utförs detta prov enligt SS-EN 872:2005 utg.2.

AOX

Adsorbable Organic Halogens är ett indikationsmått på mängden klorerade organiska föreningar i ett prov. Provet leds genom en kolonn packad med aktivt kol, därefter mäts mängden klor som adsorberat på kolet. Klorerade organiska föreningar är efter de

processförändringar som skett inom blekning inte längre ett stort problem. Som typexempel^[3] vid konvertering från klorgasblekning till klordioxidblekning minskar AOX utsläppen i storleksordningen med en faktor 100. AOX mäter endast de ämnen som adsorberas och ger därför ingen total mätning av klorerade föreningar i vattnet. Skoghalls bruk utför AOX tester enligt SS - EN ISO 9562:2005.

Klorat

Klorat (CO_3^-) är toxiskt för en del akvatiska makrofyter, framförallt marina brunalger.^[7] Brunalger i östersjön har visat vara starkt känsliga för klorat.^[8] Klorat bildas vid blekning med klordioxid, en bleknings metod som tillämpas vid Skoghalls bruk. Skoghalls bruk mäter klorat enligt SS - EN ISO 10304-4.

N

Kväve är ett makronäringsämne och verkar därför övergödande. Normalt är tillgången på kväve den begränsande tillväxtfaktorn i saltvattensmiljöer^[9], medan fosfor fyller samma roll i sötvatten. Utflödet från Göta älv utgör Sveriges största punktutsläpp av kväve till havet.^[9] Kväve, förutom löst kvävgas, förekommer normalt i fyra former i vatten, organiskt bundet eller som ammonium (NH_4^+), nitrit (NO_2^-) eller nitrat (NO_3^-).^[5] Även löst lustgas (N_2O) förekommer. Lustgas kan produceras under vissa förutsättningar i aeroba reningsanläggningar, främst vid låga syrehalter eller cirkulation mellan anoxiska och luftade zoner i samma reningsanläggning. Detta är ett problem då lustgas är en stark växthusgas motsvarande 300 CO_2 -ekvivalenter.^[10] Skoghall mäter totalkväve(TN, eng. Total Nitrogen) enligt SS - EN ISO 12260:2004.

P

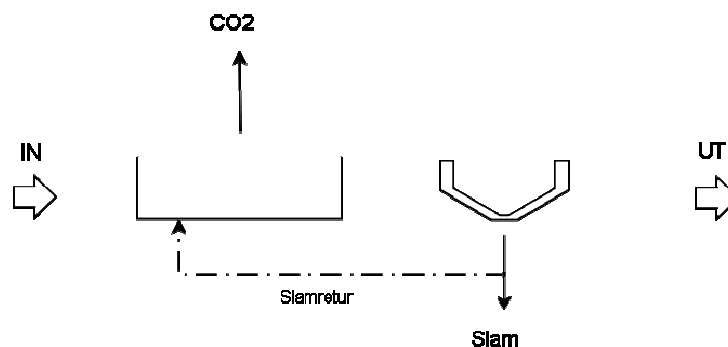
Även fosfor är ett makronäringsämne och mäts av samma skäl som kväve. Fosfor förekommer bundet i organiska föreningar och som fosfat(PO_4^-). Skoghalls bruk mäter totalfosfor(TP, Total Phosphorous) enligt Lange LCK 349.

Konvertering mellan värden för syreförbrukande ämnen

Mätvärden BOD, COD, och TOC beskriver samma egenskap i vatten, dock med olika felkällor. Konvertering mellan biologiskt nedbrytbart COD, en fraktion av totala COD värdet, och BOD kan göras med en konverterings faktor på 1.6g bCOD/gBOD^[5]. Antaget att nettoförhållanden mellan kol, väte och syre i det organiska materialet är liknande glukos, C:H:O=1:2:1, kan motsvarande beräknas för TOC. Stökiometriskt gäller då 2.66 gCOD/gTOC. Dessa värden har dock begränsad användbarhet och kan endast tillämpas på värden för faktiskt nedbrutet organiskt material.

Aerob externrening

Principen för aerob rening är att mikroorganismer använder organiska föreningar i vattnet tillsammans med syre. I denna process bildas slam, som består av mikroorganismer, och koldioxid.^[5]



Figur 2: Aerob externrening

Ett flertal olika varianter av aerob rening existerar. De två huvudprinciperna är suspenderade- och biofilmprocesser. De suspenderade processerna har sin grund i arbete under 1880-talet av Angus Smith. 1914 publicerade Arden och Lockett en artikel på aktivslamanläggningar där en förhöjd halt biomassa konsumerar organiska föroreningar.^[11] Principen för aktiv slam och övriga suspenderad-biomassatekniker är att slam separeras ut från processen efter den luftade delen. Ett delflöde av detta slam återförs till den luftade delen för att halten organismer i vattnet ska hållas hög, Figur 2. Luftad damm är ett annat exempel på en suspenderad process. I en luftad damm är vattenvolymen så stor att massan aktiva bakterier i förhållande till inkommande föroreningar motsvarar den i en aktiv slam. Slamretur förekommer även i luftade dammar.

Fixerad biofilm processer bygger på att bakterierna växer som film på ett media. Detta media kan vara fast i reaktorerna eller rörligt. Exempel på dessa processer är aeroba filter och MBBR(eng. moving bed bioreactor).

Då nedbrytning av organiskt material med syre som elektronacceptor ger högst energiutbyte per mol elektronacceptor, se Tabell 3, bildas mycket slam i aeroba processer. Detta då varje reaktion under aeroba förhållanden ger cellerna mer energi och fler celler kan då bildas per mängd substrat.^[5]

Tabell 3: Nettoenergiutbyte med olika elektronacceptorer

Elektron donator	Elektron acceptor	ΔG , kJ per eq
Acetat	O ₂	-105,8
Acetat	CO ₂	-3,5
Metanol	O ₂	-115,4
Metanol	CO ₂	-13,4

Hög uppehållstid för biomassan i anläggning, slamålder, gör att en större andel av bildade celler, slam, hinner brytas ner igen. Nedbrytningen återför bildad biomassa som organiska föreningar i vattnet och då dessa konsumeras krävs ytterligare syre. Luftning i en aerob anläggning är en funktion av slambildning och nedbrytning av inkommande organiska föreningar.

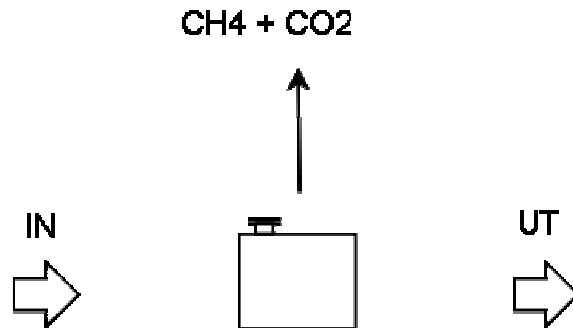
Viktiga parametrar vid konstruktion av luftade anläggningar är, förutom slamålder, halt mikroorganismer i vattnet, F/M förhållande, vattnets uppehållstid samt halt syre i vattnet. Dessa parametrar tillsammans med aktivitet hos biomassan beskriver hastighet för nedbrytning och den totala kapaciteten i anläggningen. F/M förhållandet är ett mått på hur mycket halten organiska föreningar in till anläggningen är i förhållande till halten organismer i vattnet. Dessa samband kan beskrivas med etablerade metoder för aerob behandling.^[5]

Anaerob externrening

Under anaeroba förhållanden används andra ämnen än syre som slutlig elektronacceptor.

Energiutbytet per mängd substrat, elektrondonator, är oftast lägre då andra elektronacceptorer än syre används. Nitrat, sulfat, sulfid är några exempel på sådana elektronacceptorer. Den minst energigivande reaktionen är då koldioxid används.

Koldioxid används därför sist då alla andra elektronacceptorer är använda. Metan är slutprodukten då koldioxid används.

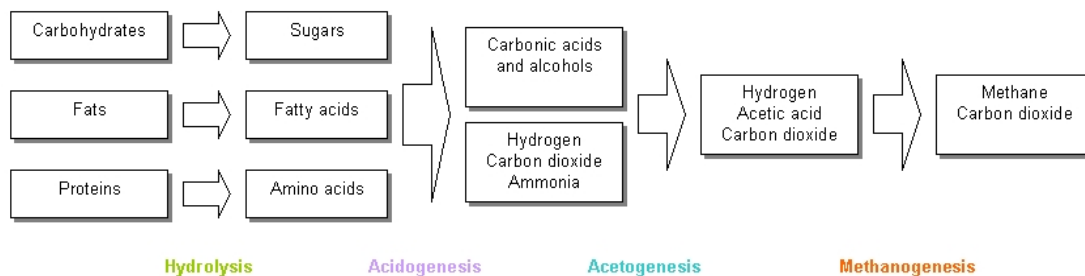


Figur 3: Anaerob externrening

Principen för anaerob rening är att utesluta alla andra elektronacceptorer än koldioxid varigenom organiska ämnen bryts ner och metan, genom reduktion av koldioxid, produceras.

Nedbrytningsprocessen

Processen från organiskt material till metan och koldioxid går genom flera steg. Olika bakterier eller archaea utför de separata stegen och samverkar för att bilda slutprodukten metan. Stegen är i ordning, hydrolysis, acidogenes, acetogenes och slutligen metanogenes, Figur 4.

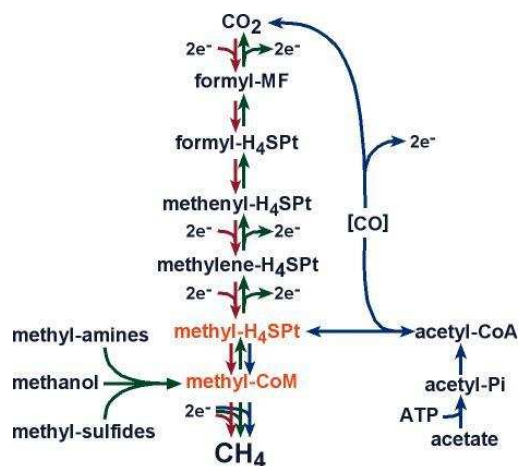


Figur 4: Anaerob nedbrytning

Under hydrolysis bryts organiska molekyler, polymerer, ner till monomerer genom extracellulära enzymer. Monomererna används av de acidogena bakterierna för att producera karboxylsyror och alkoholer med ammonium, vätgas samt koldioxid som biprodukter. Vätgasen, koldioxiden och den av acetogenes resulterande ättiksyran används slutligen i metanogenes för att producera metangas.

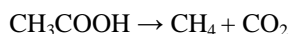
Metanogenes

Två former av metanogenes är vanligt förekommande i reningssammanhang. Dessa är acetoklastisk och hydrogenotrop metanogenes. Den senare sker hos autotrofa organismer och den förra hos heterotrofa, Figur 6.

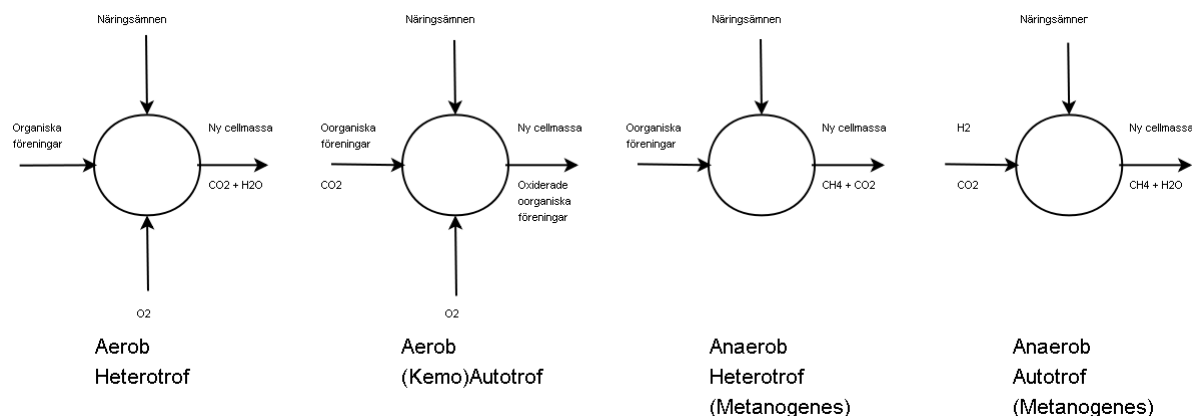


Figur 5: Metaboliska vägar för metanogenes^[12]

Acetoklastisk metanogenes omvandlar ättiksyra till metan och koldioxid.

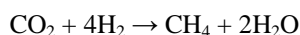


Denna reaktion är källan till den största mängden metan i både reningssammanhang och ute i miljön. Metan från acetoklastisk metanogenes utgör minst hälften av den totala mängden producerad metan i en fungerande anaerob reningsanläggning.^[5]



Figur 6: Olika bakterietyper

Hydrogenotrop metanogenes använder väte som elektrondonator.



Vätet bildas under acidogenesen och konsumeras tillsammans med bildad koldioxid under metanogenesen. Mängden metan från acetoklastisk metanogenes jämfört med hydrogenotrop varierar men under normala förhållanden inom rening kommer c:a 30% från hydrogenotrop.^[5]

Den tredje och mindre vanliga i reningssammanhang är den metyloropa, Figur 6, då metylaminer, metylsulfider eller metanol används som elektrondonator. Metylotropa bakterier kan vara relevanta i reningssammanhang inom kemisk eller farmaceutisk industri. Metanol ger den mest

Tabell 4: Nettoenergi vid metanogenes

Elektrondonator	$\Delta G'$, kJ per mol elektrondonator
CH ₃ OH	-80,4
H ₂	-32,7
CH ₃ COO ⁻	-28,6

energigivande elektrondonatorn vid metanogenes, se Tabell 4. Vid metylotrop metanogenes används metanol både som elektrondonator och electronacceptor.



Methanosarcina acetivorans är den enda kända metanogena archaea eller bakterie som kan använda alla tre metaboliska vägar för metanogenes. Samtliga övriga kartlagda metanogena organismer har endast en av dessa tre.^[13]

Tekniska lösningar

Anaeroba bioreaktorer är de kärl i vilken en eller flera av de här beskriva biologiska processerna sker. Dessa reaktorer kan klassificeras i två typer med avseende på hur bakterierna växer och tre typer baserat på hydrodynamiska egenskaper. Tillväxten av bakterier sker antingen som biofilm på ett inert bärarmaterial, fixerad film reaktorer, eller som flockar eller granuler, slamreaktorer. En del slamreaktorer har kontinuerlig omrörning eller suspension av slammet. Övriga bildar en slambädd genom att vattnet har låg uppflödes hastighet genom rektorn så att inte biomassa sköljs ut eller suspenderas. Biofilm reaktorer kan vara mindre känsliga för vissa gifter än slamreaktorer, främst slambädd. Det är dock inte entydigt utrett när och för vilka reaktorer detta gäller.^[14]

Tabell 5: Typer av anaeroba reaktorer^[15]

Rektortyp	Tillväxt typ	Retentionstyp
UASB	Slambädd	SRT, MRT > HRT
EGSB	Slambädd	MRT > SRT > HRT
IC	Slambädd	SRT, MRT > HRT
Fluidizerad bädd	Fixerad film	MRT > SRT, HRT
Anaerobt filter	Fixerad film	MRT > SRT, HRT
CSR	Suspension	SRT = MRT = HRT
Airlift suspension	Suspension	SRT, MRT > HRT

Reaktorerna kan även delas upp i tre typer baserat på slamålder (MRT, eng. microbial retention time), retentionstid för vatten (HRT, eng. hydraulic retention time) och retentionstid för partikulärt material in i reaktorn (SRT, eng. solids retention time). Vanligen görs inte detta utan SRT och MRT antas vara lika. En översikt över olika tekniker och deras klassificering finns i Tabell 5.

Förutom aerob efterbehandling för att rena vattnet till den nivå som krävs för utsläpp till recipient kräver anaeroba reaktorer även avgasning eller slutna syrebehandling. Detta då den producerade gasen innehåller vätesulfidgas. Vätesulfid gas kan detekteras av den mänskliga näsan vid 0.00047 ppm. Den har en karaktäristisk "rutten ägg" lukt.^[16] Även små utsläpp kan därför skapa lukt problem.

Nedbrytningsgrad

Nedbrytningsgraden är den andel av inkommande organiskt material som bryts ner i reningsanläggning. Detta mått kan baseras på olika mätdata och kan då ge olika resultat. För COD förväntas en nedbrytning om c:a 50% på CTMP vatten.^[23] Motsvarande reduktionsgrad

för BOD är 80-90%.^[17] Den stora skillnaden beror på att skogindustriellt vatten innehåller svårnedbrytbara föreningar som lignin och lignosulfonater.

Gasproduktion

Vid anaerob nedbrytning produceras i normalfallet 1.06 L CH₄/gTOC.^[5] Habets et.al. anger en högre halt på 1,12 L CH₄/gTOC.^[17] Det svårnedbrytbara vattnet inom skogindustrin med höga halter av exempelvis lignin sänker specifik gasproduktion då reduktionen mäts med TOC.

Inhibition och toxicitet

Syre

De bakterier som bryter ner biologiskt material under hydrolysen och acidogenesen är vanligen fakultativt anaeroba. Bakterier som utför acetogenes och metanogenes är obligat anaeroba. Syre är toxiskt för obligat anaeroba organismer och kan vara inhiberande för de fakultativa. En anaerob process måste därför helt utesluta syre.

Olika anaeroba processer är olika syretåliga. Processer med fast växande biofilm är tåliga då bakterier som växer längre in skyddas av de yttre lagren. I slambäddsreaktorer gäller att bakteriekoloniernas geometriska uppbyggnad skyddar till olika grad. Flockar eller granuler klarar sig bättre än enskilda celler och celler i rör- eller serieformationer. Även förekomst av sulfid i vattnet skyddar celler mot syretoxicitet genom spontan kemisk reduktion.^[18]

Ammonium och ammoniak

Ammonium bildas under anaeroba förhållanden genom nedbrytning av inkommande organiskt material. Ammonium konsumeras även vid cellsyntes hos de anaeroba organismerna. Den halt ammonium som inhiberar, respektive är toxisk för metanogena bakterier, varierar mellan olika källor.

Sawayama et.al. fann att en halt på 9000 mgNH₄⁺-N/l helt slog ut metanogenes.^[19] Inhibition av metangasproduktionen inträdde vid 6000 mgNH₄⁺-N/l men celltätheten för archaea i det aktiva mediet minskade redan vid 3000 mgNH₄⁺-N/l. För bakterier minskade inte celltätheten förrän vid 9000 mgNH₄⁺-N/l. Vid 9000 mgNH₄⁺-N/l bestod den metanogena populationen nästan uteslutande av bakterier.

De noterade även att vid immobilisering av metanogenerna på kolfilt ändrades populations sammansättningen. I lös slamform dominerade *Methanosaeta sp* men efter immobiliseringen dominerade *Methanobacterium* och *Methanosarcina sp*. Detta kan vara förklaringen till varför H.M. Poggi-Varaldo et.al rapporterar inhibition redan vid så låga halter som 2500 mgNH₄⁺-N/l.^[20] De presenterade försöken var alla av bioslamtyp med friflytande flockar eller organismer och den tidigare beskrivna effekter där biofilm, fast växande organismer, är mindre känsliga är en möjlig förklaring.

Tchoubangolous et.al rapporterar att ammonium inhibition vid 1500 mgNH₄⁺-N/l men aklimatiserade metanogena kulturer kan klara ända up till 8000 mgNH₄⁺-N/l.^[5] För fri

ammoniak i vattenlösning inträder inhibition redan vid 50 gNH₃-N/l. Ammonium har en pK_a vid 35C på 9.25. Halten fri ammoniak vid pH 7 är därför liten, 5,1% av total koncentration ammonium.

Sulfid

Förekomst av sulfid i vatten kan inhibera den anaeroba nedbrytningsprocessen. Höga halter sulfid har även processtekniska nackdelar då sulfid är stark korroderande på de flesta metaller.

Sulfid är inhiberande för alla steg i nedbrytningsprocessen. Dock är inhibitionen starkt varierande mellan olika mikroorganismer och mellan olika steg i nedbrytningen. Inhibition sker även på de organismer som använder svavel som elektronacceptor. Vidare är olika organismer mycket olika känsliga för löst divätesulfid, H₂S, och vätesulfid, HS⁻. Då H₂S har en pK_a på 6,7 innebär detta att pH-svängningar inom en reaktors normala område kan kraftigt ändra dynamiken för sulfidinhibition i de olika populationerna.^[21] Krishnanda fann att icke-komplett oxidation av propionat till acetat är vanligen det begränsande steget då sulfid inhibition förekommer. Halter så låga som 25 mg H₂S-S/l inhiberar propionat fermenterare med 50%, de tål dock dubbelt så mycket HS⁻.

Sulfid inhibition kan approximeras, baserat på emirisk data, med Formel 1, konstanter K_I finns i Tabell 6.

$$\frac{-dS}{dt} = \frac{kSX}{K_s + S \left[1 + \frac{I}{K_I} \right]} \quad (1)$$

Tabell 6: Inhibitionskonstanter för sulfid

Bakterietyp	K _i (mg HS ⁻ -S/l)	K _i (mg H ₂ S-S/l)
Propionate oxiderande SRB	681	194
Propionate fermenterande	53	25
Acetoklastiska metanogener	222	110
Hydrogenotropa metanogener	1430	625

För att propionatfermenterare inte skall inhiberas, mindre än 5%, krävs en halt under 1.04 mg H₂S-S/l. Den totala metanogenesisen avstannar dock inte då denna inhibition inträder på grund av att propionatoxiderande svavelreducerande bakterier(SRB) fortsätter att producera acetat. Den undre gränsen för sulfid inhibition i nedbrytningskedjan är acetoklastiska metanogener. De inhiberas till 50% vid 110 mg H₂S-S/l. Även de tål c:a dubbelt så mycket HS⁻. 5.5 mg H₂S-S/l medger en maximal inhibition om 5% på metanogener.

Inhiberande effekter från sulfid kan minskas genom att halten sulfid i vattnet sänks. Detta kan ske genom fällning i reaktor med tillsatt järn.^[22]

Då svavel, i form av sulfat eller sulfid, som electronacceptor ger ett högre energiutbyte än koldioxid kommer svavlet att reduceras först. Detta innebär en direkt förlust av organiska elektrondonatorer för metan- produktion. Förekomst av svavel minskar, även utan inhibition, metanproduktionen. De svavelreducerande organismerna använder 0.25 mg TOC/mg SO₄ reducerat.^[5]

Lignin

Lignin är ett svårnedbrytbart ämne i aerob rening. Nedbrytbarhet samt inhiberande och toxiska egenskaper är dock ej klarlagda för anaeroba mikroorganismer. Det är oklart om lignin kan brytas ned, men vissa ligninmolekyler med låg molekylvikt har rapporterats nedbrytbara. Högmolekylärt lignin har rapporterats verka inhiberande.^[23]

Extraktivämnen

Långa fettsyror, LCFA, verkar akut toxiskt på metanogena kulturer, se Tabell 7.^[24,25]

Hartssyror verkar på kort sikt inhiberande vid koncentrationer på 3.1mg hartssyror/gVSS. Ej acclimatiserad metanogen biomassa anpassar sig på 7-13 dagar till en halt på 15mg/gVSS.^[26]

Tabell 7: Halter av LCFA för 50% inhibition av acetoklastiska metanogener

	Konc. (mg/l)
Oleat	874
Linoleat	202
Palmitat	1462
Stearat	1525

Inhibition på grund av hartssyrenehåll varierar mellan olika hartssyror. En 50% inhibition är möjligt vid en så låg hartssyrekoncentration som 20mg/l.^[27]

Långa fettsyror avdödar en del av biomassan. En hastig ökning av halten fettsyror under en kort tid kan därför ha mycket större effekt än motsvarande för hartssyror. Toxiciteten hos fettsyror är inte kopplad till mängd per biomassa, utan endast halt i vattnet.^[25]

Hartssyror ökar lösligheten för fettsyror genom att sänka den kritiska micellbildningskoncentrationen. Fler fettsyror finns då lösta i vatten. En tillsats av järn, aluminium och kalcium salter minskar toxiska effekter från harts- och fettsyror.^[22]

Spårämnen

Flera metaller kan verka inhiberande på anaerob nedbrytning. En sammanställning finns i Tabell 8.^[5]

Tabell 8: Inhibition och toxicitet hos metalljoner

Metalljon	Inhiberande(mg/l)	Starkt inhiberande alt Toxiskt(mg/l)
Na ⁺	3500 → 5500	8000
K ⁺	2500 → 4500	12000
Ca ²⁺	2500 → 4500	8000
Mg ²⁺	1000 → 1500	3000
Cu ²⁺		0,5
Cr(VI)		3,0
Cr(III)		2,0
Ni ²⁺		30,0
Zn ²⁺		1,0

Miljö för anaeroba organismer

Den miljö anaeroba organismer kräver är i stort sett liknande den för aeroba. Viktiga skillnader är frånvaron av syre och högre beroende av vissa mikronäringsämnen.

En viktig miljöfaktor för anaerobier är temperatur. Två temperaturområden relevanta för reningsteknik är mesofil, optima vid 37C, och termofil, optima vid 55C.^[5] Vid de olika temperaturerna dominerar distinkt olika mikrokulturer. Vanligen delas anaeroba organismer in i ytterligare två grupper, psykrofila och extremofila. Psykrofila, temperaturer lägre än 20C, har på grund av mycket låg reaktionshastighet ingen egentlig tillämpning inom rening. Extremofilerna har däremot större potentiell tillämpning även om bara ett fåtal av dessa har isolerats och klassificerats. Den första bakterie från så kallade ”smokers”, vulkanöppningar i djuphavet, som klassificerades var *Methanobacter thermoautotrophicum*.

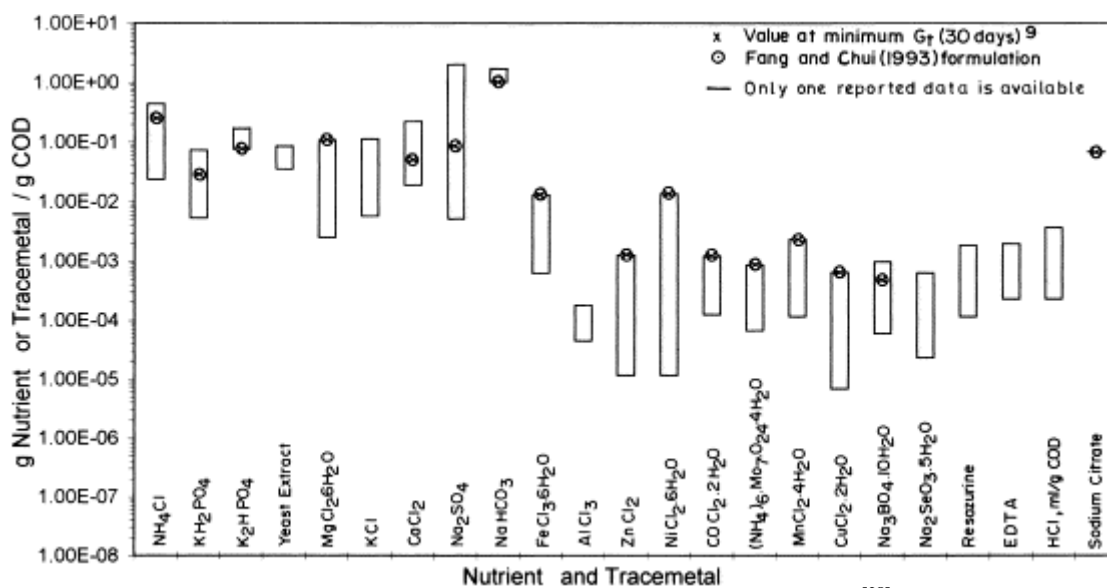
Tabell 9: Producerad biomassa vid nedbrytning

	Y(g Cellmassa/g COD konsumerat)
Aeroba heterotrofer	0.40±0.10
Metanogenes (totalt)	0.08±0.03

Näringsämnen

Anaeroba organismer kräver näringsämnen för tillväxt och metabolism på samma sätt som aeroba. Då produktionen av anaerob cellmassa är liten i jämförelse med aeroba, Tabell 9, är både slamproduktion vid anaerob rening och näringsämneskonsumtion lägre per mängd substrat konsumerad. Figur 7 visar en sammanställning över hur olika näringsämnen doserats i ett antal försök.

Makronäringsämnena kväve och fosfor krävs i motsvarande mängd som aeroba organismer. Detta förhållande är 100:12:2,4(P_x,vss:N:P). Underskott av dessa näringsämnen hindrar bildningen av biomassa.



Figur 7: Sammanställning av näringsdosering^[28]

Då anaerob nedbrytning oftast bryter ner mer cellmassa än den konsumerar behövs ingen dosering. Vid rening av kolhydratrika vatten kan dosering dock vara nödvändigt, detta är vanligen fallet inom skogsindustrin.

Exakta data för vilka mikronäringsämnen en fullständig anaerob nedbrytning från hydrolys till metanogenes kräver saknas. Dock är funktioner hos vissa spårmetaller utforskade. Olika grupper av metanogener och acetogener har olika näringsämnes krav.

Två viktiga enzymer för metanogener är CODH, Carbon Oxide Dehydrogenas, och FDH, Formate Dehydrogenas. Dessa kräver kobolt, järn och nickel.^[29] Kobolt begränsning har undersökts och visats både begränsa propionat^[29] och metanol^[30] oxiderare. Dosering av kobolt och nickel påverkar även slamkvaliteten ut från reaktorerna med förbättrade sedimenteringsegenskaper.^[31] Svavel och järn är även de nödvändiga för CODH-syntes.

pH i anaerob rening

Anaerobier kräver ett pH i området 6,5 till 8 men 7 till 7,5 är att föredra.^[5] I anaerob reaktor sker flera processer som sänker och höjer pH.

Den största effekten på pH i en välfungerande reaktor är halten CO₂ i producerad gas. Då producerad gas innehåller 10-50% CO₂ blir partialtrycket 0,1-0,5 atm i en ej trycksatt reaktor. Detta påverkar pH direkt genom bildande av kolsyra i vätskefasen. Beräkning av påverkan kan göras med hjälp av Henrys lag. I praktiken krävs sällan tillsats av buffert i anaerob rening på grund av det höga vätskeflödet.^[5] I rötningsanläggningar för slam och liknande kan detta dock vara ett problem.

De acidogena och acetogena mikroorganismerna producerar karboxylsyror som sänker pH. I en fungerande reaktor konsumeras dessa lika fort som de produceras varigenom pH-effekten är liten. Acidogena organismer är mindre pH känsliga än metanogena. Då problem med metanogenes uppstår kan de fettsyror som inte bryts ner sänka pH och en självupprätthållande kollaps av de metanogena kulturerna uppstå.

Omvärldsanalys

Idag finns c:a 140 installerade anaeroba system inom skogsindustrin.^[17] I Sverige byggdes tre under 90-talet men två av dessa lades ner på grund av tekniska problem och svårighet att integrera anaeroba reningen i nyare utrustning som krävdes vid skärpta utsläppskrav.¹ Den enda av dessa som är i drift idag är Domsjö fabriker.

Den övervägande tekniska lösningen är slambäddsteknik med 75% av installerade system. Det vanligaste substratet är sulfitkondensat med 37% av installerade system. Sulfitprocessen är en form av kemisk massaframställning. Sulfitkondensat, från indunstning av använda processkemikalier, är det substrat med minst toxicitetsproblem och högst andel rötbart innehåll.^[23]

¹ Personliga intervjuer via telefon med Hylte Bruk, Östrands bruk och Domsjö fabriker

Tyskland är det land med flest skogindustriella system vilket kan kopplas till de subventioner för biogasproduktion i allmänhet som finns där.^[17]

Energiekonomi i biologisk rening på Skoghall

Avloppsvattnet från olika delar av bruket pumpas till respektive reningsanläggning. Slam från aerob rening pumpas därtill från sedimenteringar till avvattning. Elkonsumention för denna vatten- och slampumpning är mycket liten i jämförelse med övriga reningstekniker.

Den luftade dammen på Skoghalls bruk konsumerar 14.8 GWh_{EI}/år.^[32] Detta är aningens högre än jämförbara bruk. Aerob rening konsumerar alltid energi och utgör därför en utgift.

Det slam som produceras i en aerob vattenrening utgör kol från organiska föreningar bundet i mikroorganismer. Detta slam utgör en möjlig energikälla.

Skoghall avattnar sitt slam mekaniskt och förbränner det i en cirkulerande fluidiserande bädd panna. Detta ger ett energiuttag på 10.5 GWh/år från producerat bioslam. På grund av den samförbränning som sker med slam från primär sedimentering och från kemiskt fällning är det därför svårt att räkna på de effekter, m.a.p. energiåtervinning, som en minskning av bioslam skulle innebära. Innan slam förbränns avvattnas det mekaniskt. I den mekaniska avvattningen nås en högre torrhalt då fiberslam torkas separat och en minskning av halten bioslam kan då medföra en ökning av totalt uttagen energi. Gyllenhammar et.al. anger ett ungefärligt medelvärde för avvattnat skogsindustriellt bioslam på 1.5GJ/ton.^[33]

Metod

Det vatten som undersöktes är sedimenterat CTMP-avlopp ut från sedimenteringsbassäng 4. I vatten från Bassäng 4 ingår även en mindre mängd renservatten. Detta vatten analyserades först i punkttester och därefter i en kontinuerlig anaerob reaktor.

Punkttester

Ett prov togs på osedimenterat CTMP avlopp och utvatten från Bassäng 4. Dessa analyserades med avseende på innehåll enligt Tabell 10.

Tabell 10: Analyismetoder och analysinstrument

Analys	Metod	Instrument
Svavel	Jon kromatografi	Dionex ICS-1000
Mangan	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Järn	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Kalcium	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Magnesium	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Kalium	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Koppar	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Natrium	Atom absorbtion	Perkin Elmer AAnalyst 400
Kobolt	Våtuppslutning HNO ₃ , slutbestämning med grafitugn	MettlerToledo TGA/SDPA851
Tot. Kväve	SS-EN 12260:2004	Shimazu TOC-V _{CPH}
Tot. Kväve (filt)	SS-EN 12260:2004	Shimazu TOC-V _{CPH}
Tot. Fosfor	Lange LCK 349	Lange ISiS-9000
Tot. Fosfor (filt)	Lange LCK 349	Lange ISiS-9000
TOC	SS-EN 1484:1997	Shimazu TOC-V _{CPH}
TOC (filt)	SS-EN 1484:1997	Shimazu TOC-V _{CPH}
SÄ	SS-EN 872:2005 utg.2	Precisa 410 AM-FR
Mättade fettsyror	Extraherade och analyserade enligt SCAN-W151 XS	Agilant Tech 6891
Omättade fettsyror	Extraherade och analyserade enligt SCAN-W151 XS	Agilant Tech 6891
Steroler	Extraherade och analyserade enligt SCAN-W151 XS	Agilant Tech 6891
Hartsyror	Extraherade och analyserade enligt SCAN-W151 XS	Agilant Tech 6891
Sterylestrar	Extraherade enligt SCAN-W 151 XS, analyserade enligt Åbo-metoden	Hewlett-Packard 5890
Triglycerider	Extraherade enligt SCAN-W 151 XS, analyserade enligt Åbo-metoden	Hewlett-Packard 5890

De prover som är listade som filtrerade, (filt), är filtrerade genom GF/A filter före analys.

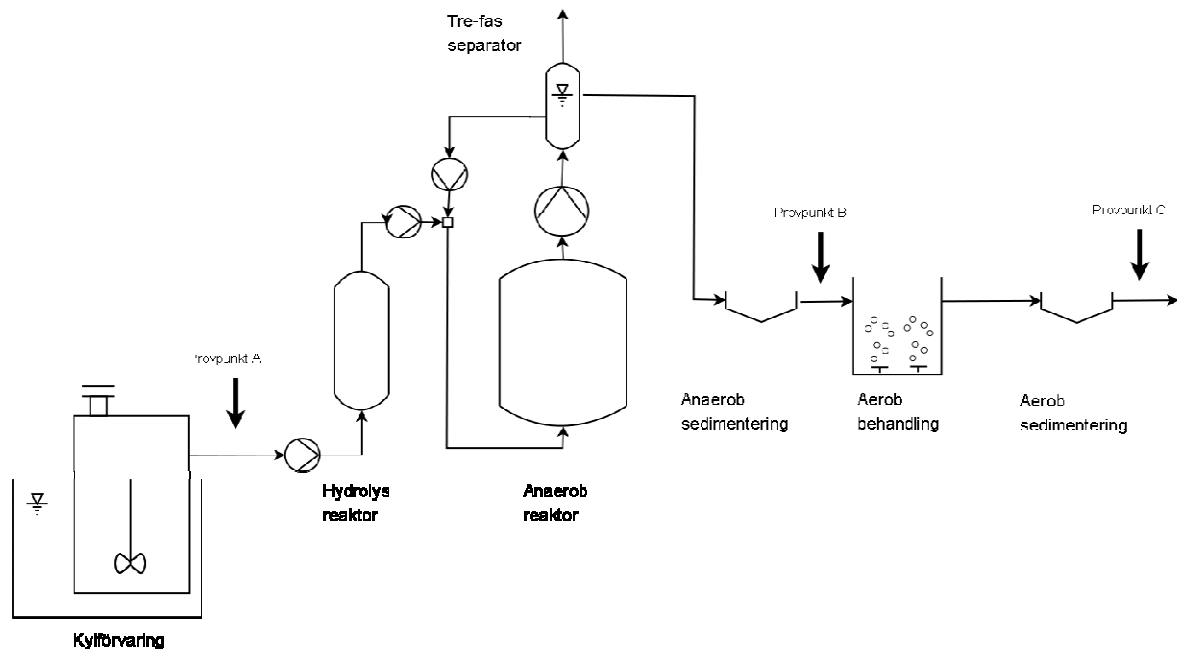
Utifrån beskrivna toxiska effekter och näringkrav synliga i punktresultaten formuleras inblandning av relevanta avgiftningkemikalier och näringsämnen under det kontinuerliga försöket.

Försöksuppställning

En kontinuerlig reaktor konstruerades. Reaktorn bestod av fyra delar, kylförvaring, hydrolysreaktor, anaerob reaktor och aerob efterbehandling. Systemet drevs av en Alitea VX pump. Samtliga pumpar i ritningen, Figur 8, pumpar 3,85ml/h utom pumpen ut från anaerob reaktor in i trefas separator som pumpar 7,70ml/h. Hydrolysreaktor, den anaeroba reaktorn och aerob efterbehandling hölls vid konstant temperatur på 37°C i ett värmebad.

Kylförvaringen realiserades med ett vattenbad som höll 10-14°C.

Hydrolys reaktorn bestod av en gastvåttsflaska på 250ml med inlopp i botten och utlopp i toppen.



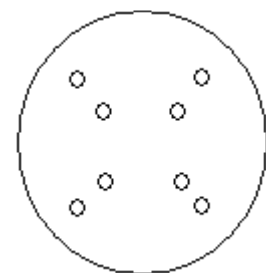
Figur 8: Systemritning över försöksupställning

Den anaeroba reaktorn bestod av en 5L glasflaska, inuti glasflaskan konstruerades en enklare fassseparator som separerade ut slam från utgående vatten och lät det falla tillbaka i reaktorn. Inlopp skedde i botten av flaskan genom en slangkonstruktion som fördelade ut vattnet på 8 inloppspunkter fördelade i reaktorn, Figur 9.

Den aeroba efterbehandlingen konstruerades av en 1,5L flaska med utlopp i toppen och en luftsten driven av tryckluft från skoghalls tryckluftsnät.

Trefasseparatorn separerade ut suspenderade ämnen genom låg upplöshastighet och återförde dessa till reaktorn. I den övre delen separeras gas ut från vatten.

De båda sedimenteringsstegen bestod av 3L koniska flaskor med utlopp på mitten så att den effektiva vattenvolymen var c:a 1,5L och ytarean 3dm^2 . Slamuttag skedde genom sifonering från botten.



Figur 9: Inloppsfördelning

Bakteriekultur

En bakteriekultur utgör källan till metanogena bakterier i en anaerob reaktor. 4L kogödsel, ej urinblandad, samlades ihop på Mariebergskogen i Karlstad. Gödseln späddes med en 1L kranvatten, doserades med 5g torr NaHCO_3 och förvarades i syrefri behållare i vattenbad på 35°C i 5 dagar. Tre kulturer togs fram genom att 1,5L av inkuberat inokulum hölldes i hinkar. I hink 1 blandades i 1,5L kranvatten. I hink 2 blandades 1dl CTMP vatten och i hink 3 2dl dito. Hink 2 och 3 fylldes därefter med vatten till total volym 3L. Dessa hinkar inkuberades

syrefritt i 5 dagar i 37C. Därefter kopplades de två anaeroba stegen i reaktorn samman med hink 1 så att inlopp till systemet var i hinkens botten och utlopp längst upp. Slangar fördes in i hinken genom borrade och tätade hål i gastätt lock. Systemet kördes i full pumphastighet så att bildad biomassa ackumulerades inuti reaktor steg 1 och 2. Efter 5 dagar med hink ett, genomfördes samma koppling med hink 2 och efter ytterligare 5 dagar hink 3. Sekvensen hink 1 tom hink 3 syftade till att akklimatisera biomassan för de ämnen som finns i CTMP-vatten. Under hela tiden hölls reaktorer och hinkar vid 37C i vattenbad. En slamvolym om c:a 0,75-1,0L fördes under uppstarten in i 5L steget.

Vattenhantering

Prover togs från Bassäng 4. Proverna hämtades 25L åt gången och behandlades med avgiftningskemikalier och makronäring i form av en ammoniak och en fosforsyralösning. Före inblandningen grovfiltrerades proverna genom en trätt med porstorlek 1,5mm. Avgiftningskemikalier består av FeCl_2 och AlCl_3 . Dessa blandades i vattenprovet så att 1mmol/l av vardera Fe^{2+} och Al^{3+} tillförts. Därefter doserades 300ml 0.7M H_3PO_4 lösning och så mycket NH_3 lösning som möjligt så att pH blev nära 7,0. Efter behandling hölls provet svalt, 10-14C och pumpades in i reaktorn.



Figur 10: Försöksupställning

Reaktorn var i drift från den 10 April tom den 11 Maj. Den 3:e maj tillsattes ett vatten med kraftigt höjda halter organiskt material av misstag till reaktorn. Inga gjorda mätningar på Skoghalls bruk förutsade detta utan förändringen antas bero på driftstörning i bassäng 4.

Lukt och färg på utgående vatten iaktogs.

Gashantering

Gasen behandlades i en gastvätt med 10M NaOH så att koldioxid och vätesulfid avlägsnades från gasflödet. Utflödet från gastvätten består då av ren metan och denna volym uppmättes. Temperaturen på gasen vid volymmätning var 18C. Vid mätning av gasproduktion tömdes behållaren och gasen brändes.

Färgen på lågan vid förbränning iaktogs.

Analyser

Prover togs två gånger per vecka från reaktorns provpunkter A, B och C, se Figur 8. Dessa analyserades med avseende på TOC och SÄ. Vid påfyllning av reaktorns invatten mättes även pH i dessa punkter, vanligen var tredje dag. Vid beräkning av specifik produktion, $\text{mlCH}_4/\text{mgTOC}_{\text{IN}}$, togs den andel av nedbrutet TOC som härör från sulfatreduktion bort, $100\text{mgTOC}/\text{L}$.

Effekter av fullskalig tillämpning

Uppmätta värden användes i beräkningar för att beräkna total potential för nedbrytning, gasproduktion, förlust av bioslam till förbränning samt besparing av insatsenergi till luftning i den luftade dammen.

Nedbrytning och gasproduktion beräknades genom proportionellt förhållande mellan försök och verkliga värden för TOC halter och flöden i Skoghalls process. Data för skoghall inhämtades från internt övervakningssystem WinMOPS. Flödet av TOC ut från B4 är $11.20 \text{ ton TOC/dygn}$ och in till Luftad damm idag $16.60 \text{ ton TOC/dygn}$ i årsmedel. Dessa värden användes för att beräkna minskad mängd TOC in till luftad damm samt producerad gas. Energiinnehållet i gasen beräknas vara 10.2 kWh/m^3 vid 18°C .

Besparing av el till luftning och minskad slamproduktion beräknades med hjälp av modell (M. Sandberg, ej publ). Modellens indata var förändringen av halt organiskt material in till den luftade dammen samt mängd återfört slam. Nedbrytning antogs vara konstant vid 76% och temperaturen i dammen konstant vid 20°C .

Modellen baseras på följande samband. Produktion av biomassa beskrivs enligt (2) och syreförbrukningen i (3).

$$P_{X,VSS} = \frac{QY(S_0 - S)}{1 + (k_d)SRT} + \frac{(f_d)(k_d)QY(S_0 - S)SRT}{1 + (k_d)SRT} \quad (2)$$

$$R_0 = Q(S_0 - S) - 1.42P_{X,VSS} \quad (3)$$

Effekter på slamproduktion och luftning beror på förändringen av halt inkommande organiska föreningar och på slamåldern, SRT. Ju längre slammet befinner sig i anläggningen desto mindre slam bildas totalt och därigenom ökar luftningsbehovet.

Rent biologiskt beror detta på att ju högre slamåldern är desto större andel av bildad biomassa bryts ner. Denna nedbrutna biomassa behöver konsumeras igen av organismer och kräver då syre. Vid stigande slamålder ökar även mängden högre djur. Dessa konsumerar bakterier och lägre organismer vilket medför att volymen producerat slam minskar ytterligare.

Modellen styrdes mot att en den luftade dammen skall ha samma F/M före beräkning med resultat från anaerob rening och efter. Detta skedde genom förändring av mängden återfört slam. Modellens utdata är slamproduktion och luftningsbehov uttryckt som ton/dygn. Luftningskostnad i form av el antas vara i linjärt förhållande med minskat luftningsbehov. Besparing beräknas genom att utgå ifrån en konsumtion idag om 14.8 GWh/år . Förlust av energi i form av minskat slam till förbränning beräknas med utbytet 1.5 GJ/ton .

Resultat

Punkttester

Resultat från punkttester presenteras i Tabell 11.

Tabell 11: Resultat punkttester

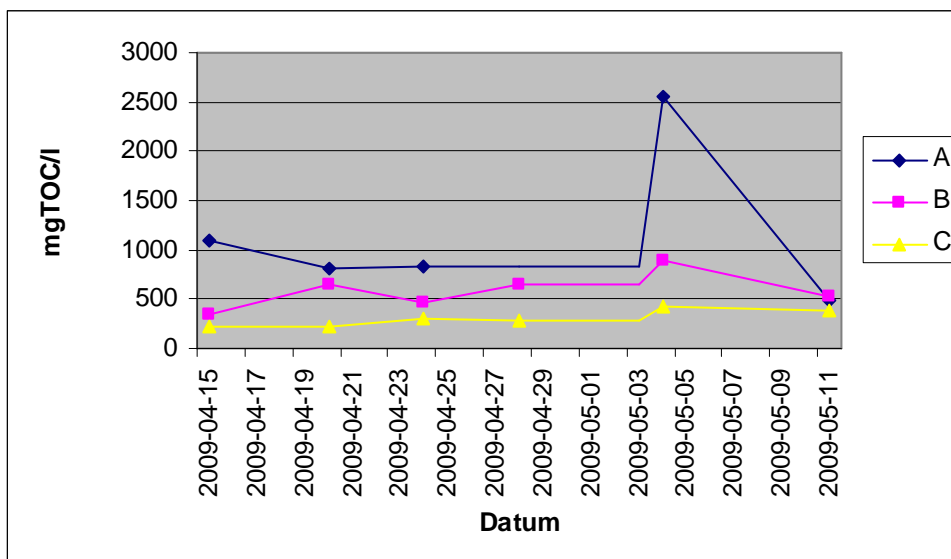
Ämne(mg/l)	CTMP-avlopp	Ut Bassäng 4
T.Svavel	700	350
T.Kväve	36,4	24,6
T.Fosfor	8	3,39
TOC(filt)	2299	1235
SÄ	2619	360
Mangan	9	6
Järn	<1	<1
Kalcium	28	26
Magnesium	5	6
Kalium	4,7	28
Koppar	<1	<1
Natrium	-	685
Kobolt	<0,05	<0,2
Mättade fettsyror(fria)	15	2
Omättade fettsyror(fria)	23	9
Hartsyror	92	48

Mätvärdena före och efter bassäng 4 sjunker, utom magnesium. Mätvärde för kobolt beror på svårigheter att få noggrannhet i försöket på det sedimenterade vattnet.

Genom att jämföra dessa värden med gränser för toxicitet i litteratur fanns att hartsyror, omättade fettsyror samt svavel vara i potentiellt toxiska nivåer.

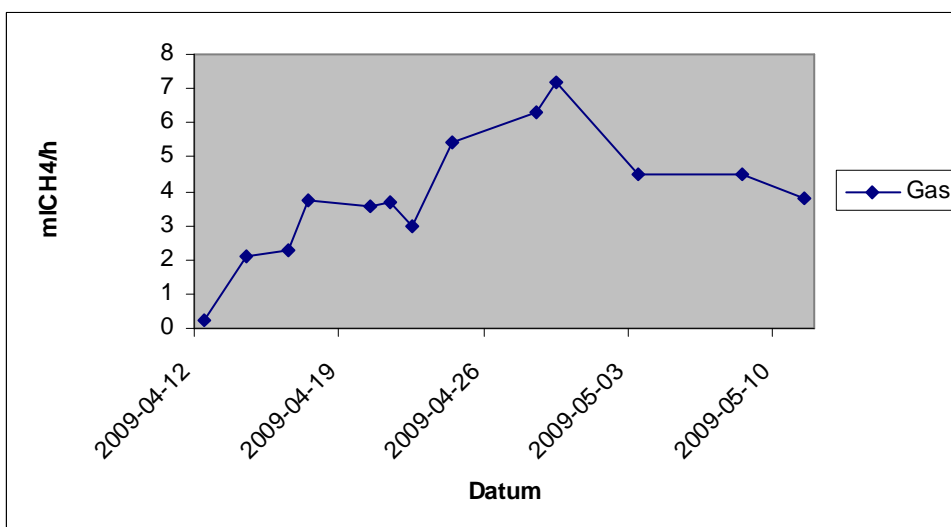
Kontinuerligt försök

Det kontinuerliga försöket gav data under 26 dagar. En reduktion av organiska föreningar, mätt som TOC, uppmättes över de anaeroba stegen i reaktorn. Gas producerades i mätbara volymer och var relevant men låg i förhållande till reduktion av organiska föreningar. Utvattnet från systemet och även gasen luktade aldrig ”ruttna ägg”, därtill färgades reaktorn snabbt svart. Detta tyder på att tillsatt järn fällt ut bildad sulfid som järnsulfid i reaktorn.



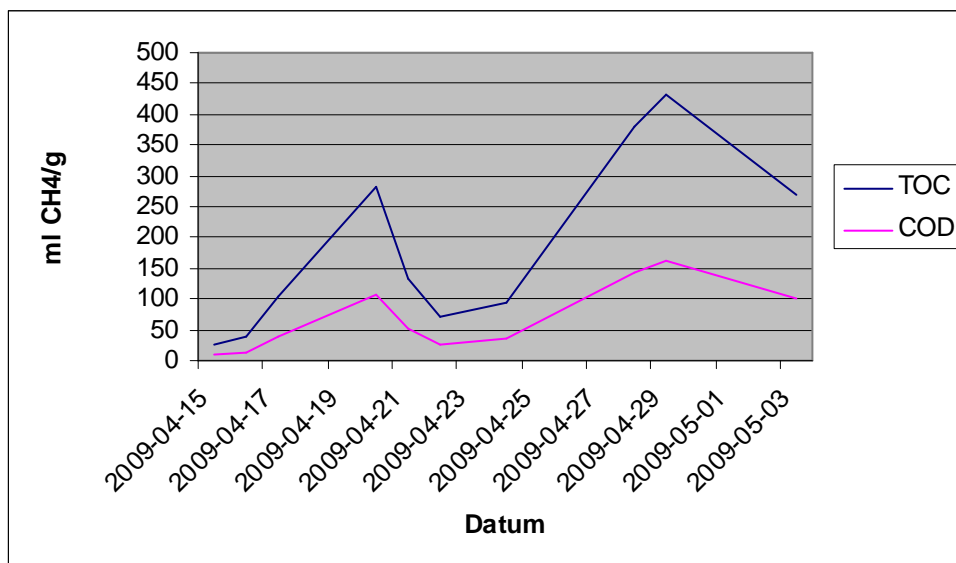
Figur 11: TOC vid mätpunkter

TOC är det indikativa mätvärdet för nedbrytning. Resultat för TOC presenteras i Figur 11. Den skarpa förändringen den 3e maj utan mätpunkt beror på tillsatsen av vattnet med hög halt TOC. Värdet före tillsatsen torde därför likna dem vid föregående mätpunkt. Detta syns i mätpunkten den 4:e.



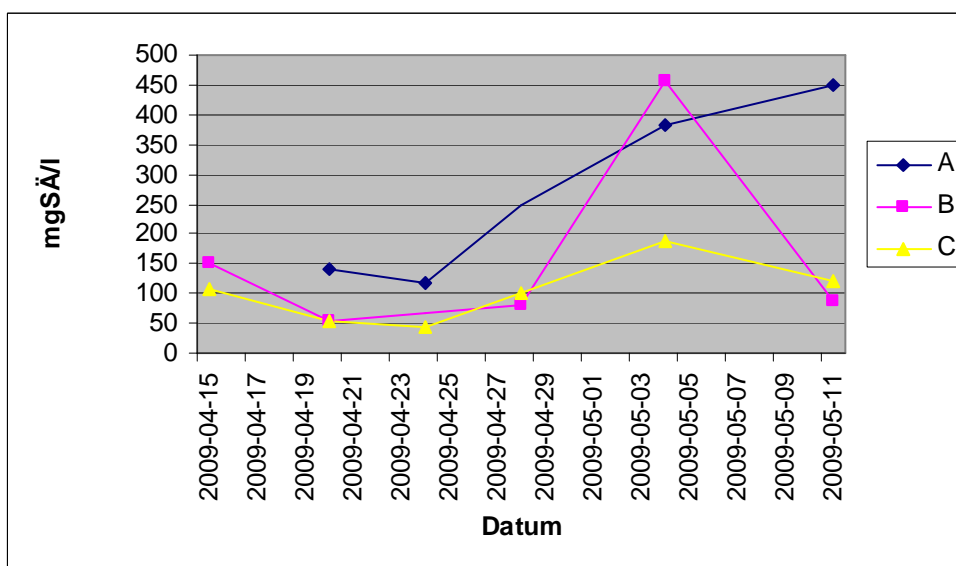
Figur 12: Gasproduktion i anläggningen

Gasproduktionen, Figur 12, är mängden metan bildad per tidsenhet. Den visar på hur stor den metanogena aktiviteten är. Maxima för denna nåddes ej p.g.a. tillsatsen av höghaltigt vatten. Vid förbränning av gasen bildades en klar blå låga vilket tyder på högt metaninnehåll.



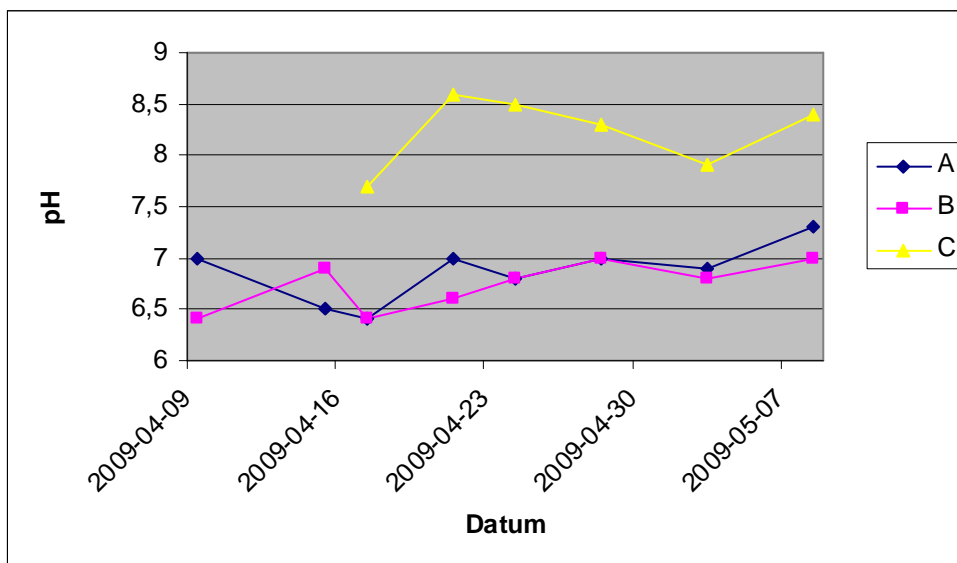
Figur 13: Specifik produktion

Den specifika produktionen m.a.p. nedbrytning, Figur 13, är ett mått på hur mycket gas som produceras från ett givet substrat. Specifik produktion är en viktig parameter då denna tillsammans med faktisk reduktion av organiskt material ger total produktion, en huvudparameter i eventuell lönsamhet. Förekomsten av svavel i invattnet antogs vara oxiderat till sulfat, förlusten för svavelreduktion är medtagen i beräkningarna.



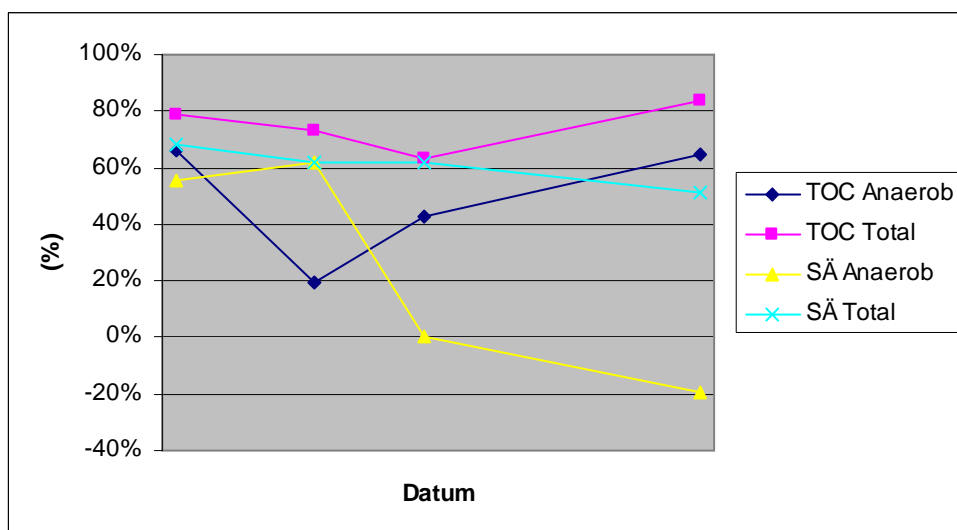
Figur 14: Suspenderade ämnen

Suspenderade ämnen, Figur 14, reducerades över alla tre stegen fram till den hastiga ökningen av inflödes koncentration. Därefter inträdde en slamflykt där systemet förlorade mer suspenderade ämnen än som kom in till systemet. Denna förlust av suspenderade ämnen utgör en förlust av aktiv biomassa.



Figur 15: pH

Uppmätta värden för pH i systemet presenteras i Figur 15. En stadig ökning av pH i punkt B från 17 till 28 april tyder på en aktiv och stabil biomassa. Den svaga sänkningen efter är i linje med att biomassan inte klarade av att bryta ner inkommande organiskt material.



Figur 16: Reduktion av TOC och SÄ

Figur 16 beskriver minskningen av SÄ och TOC över den anaeroba reaktorn (A→B) och minskning av desamma över både anaerob och aerob behandling (A→C). En sammanställning presenteras även i Tabell 12. Över bägge behandlingstegen är slutresultatet en reduktion på 75% för TOC och 61% för SÄ.

Tabell 12: Nedbrytningsgrader(n=4)

	Nedbrytningsgrad(%)
TOC Anaerob	48±19
TOC Total	75±7
SÄ Anaerob	(25±34)
SÄ Total	61±6

Effekter av fullskalig tillämpning

Den insamlade dataserien var inte komplett med avseende på maximumproduktion. Reaktorn hade synligen inte nått steady-state. maximum. Spridning av data var därför mycket stor under serien. Då inget kan utläsas presenteras beräknade värden med avseende i tre former.

Medelvärde enligt försök med en gasproduktion på 114mlCH₄/gTOC_{IN} presenteras som Försöksmedel. Övre gräns för konfidens, 230 mlCH₄/gTOC_{IN}, presenteras som försöksmaxima. Slutligen presenteras ett troligt värde baserat på erfarenhet och observation av anläggningen. Detta baseras på en observerad nedbrytningsgrad, 50%, och en gasproduktion om 350 ml CH₄/gTOC_{IN}, ett värde strax under det maximalt uppnådda i reaktorn. Detta värde är en faktor 3 mindre än de normala värden.^{[5],[17]}

Total förlust för svavel reduktion antas vara 20%. Detta baseras på att innehåll till reaktor ligger i storleksordningen 1000mgTOC/L där 50% är nedbrytningsbart varav 100mg/l går åt till sulfidproduktion. Allt svavel antas vara sulfat.

Slam modellens resultat presenteras i Tabell 13. Enligt modellen sjönk SRT vid 48% reduktion i anaerobt steg från 19,6 till 8,18 dagar. Samtidigt som total halt organiska föreningar in till luftad damm sjönk med 32%.

Tabell 13: Resultat på luftad damm vid införande av anaerob rening

Reduktion av TOC vid Anaerob rening vid B4	SRT i LD (dygn)	R ₀ (ton O ₂ /dygn)	Slamproduktion (ton/dygn)	F/M ratio (gTOC _{IN} /gVSS)
0%	19,6	21,5	5,93	1,38
48%	8,18	11,9	4,81	1,40
67%	5,82	9,7	4,47	1,38

Sammanställd beräkning över energibalans redovisas i Tabell 14. Notera att tabellen blandar energilag av olika kvalitet, dvs gas, el och fastbränsle.

Tabell 14: Energiresultat för skoghalls bruk

	Gasproduktion (GWh _{GAS} /år)	Luftningsbesparing (GWh _{EL} /år)	Slamförbränning (GWh/år)	Totalt (GWh/år)
Försöksmedel	3,76	6,61	-0,17	10,2
Försöksmaxima	7,73	8,12	-0,23	15,3
Troligt resultat	5,78	6,61	-0,17	12,2

Diskussion

Reaktor gått dåligt

Under konstruktion och uppstart av den kontinuerliga reaktorn uppstod ett flertal problem, exempelvis igensättning av slangar och pumpar. Detta medförde att reaktorn endast under en kort tid kunde producera data.

Dessa problem medförde vid ett flertal tillfällen att den aktiva biomassan utsattes för syre. Inga fällningskemikalier för sulfid, Fe och Al, doserades under denna period med resultat att biomassan överlevde dessa chocker. Detta då sulfid fanns i vattnet och skyddade biomassan från syre genom kemisk oxidation. Kortaste avståndet från syre till biomassa var i den anaeroba reaktorn c:a 3 dm och ingen omrörning skedde.

Chocker var korta och varade inte längre än några minuter. Chockerna kan även ha medfört en selektion så att biomassans sammansättning drevs mot högre syretolerans. Detta kan bland annat medföra lägre biodiversitet bland metanogena archaea och en förskjutning mot fler organismer tidigare i nedbrytningskedjan med överproduktion av karboxylsyror som följd.

Den aktiva biomassa i form av 0.7-1.0L slam som vid uppstart ansamlats i reaktorn var tillräckligt stor för att reaktorn, då tekniska problem lösts, snabbt uppvisade faktisk nedbrytning och metanproduktion. Att reaktorn inte uppnått permanent steady-state operation syns i de hastiga förändringarna i SÄ ut från reaktorn, ett tecken på instabil slambädd.

Chockbelastning

Den 3:e Maj doserades vatten med mycket högre halt TOC av misstag. Chocken utgör ett talande exempel på de problem som anaerob rening står inför i skogsindustriella sammanhang. Höjningen av TOC och SÄ från normala området till >2500 skedde under så kort tid att värdet ej syntes i Skoghalls normala mätdata. De 25L vatten som togs ut under denna temporära höjning leddes in i reaktorn under 4 dygn vilket resulterade i sänkning av biomassans aktivitet och eventuellt en avdödning av aktiv biomassa.

Mätvärde från reaktorn den 4:e maj visade dock att reaktorn initialt klarade av den förhöjda halten TOC och SÄ. Till en början ökande nedbrytningen snabbt men avstannade helt efter c:a 4 dagar. Detta förlopp ligger väl i linje med förväntat resultat. Acidogena bakterier, med snabbare tillväxttakt, gav upphov till en höjning av korta fettsyror. Sänkningen av pH resulterade i inhibition av metanogener. Sänkningen av pH i utvattnet låg däremot under vad som förväntades av detta scenario och talar emot denna förklaring.

..

En fullskale reaktor hade sannorlikt klarat en chock som denna då chocken för den anläggningen hade varat kortare tid. Då dessa värden inte syntes i Skoghalls mätningar, 1gång/dygn, var chocken i Bassäng 4 kortare än 24h. Efter 24h var reaktorns biomassa fortfarande aktiv.

Reduktion av TOC

Resultat med avseende på nedbrytning stämmer väl överens med presenterade av Rintala^[23] om c:a 50%. Resultatet är entydigt att vattnet innehåller en fraktion av totalt TOC som är nedbrytbar. Spridningen för total reduktion, över både anaerob och aerob rening, är liten jämfört med motsvarande för anaerob nedbrytning. Detta pekar på ett stabilt totalt system där aerob behandling kan hantera förändringarna i den anaeroba reaktorn.

Sulfid

Reaktorn har inte uppvisat tecken på sulfid inhibition. Iakttagen färgförändring, svart, på kärnväggar och i slam tyder på utfällning av järnsulfid. Frånvaron av ”rutten ägg”-lukt i utvatten och i gasen tyder på att endast det endast var låga halter sulfid i vattnet. Samtidig bildad sulfid i vattnet har troligen fällts ut som järnsulfid.

Den halt järn- och aluminiumtillsats i vattnet som föreslagits av T. Welander, 1mM vardera av Fe^{2+} och Al^{3+} , kan dock innebära en substratbegränsning med avseende på svavel. Då svavel i järnsulfid inte är tillgängligt för mikroorganismer kan detta medföra en svavelbegränsning. Detta är ej troligt i detta försök då tillsatt järn stökiometriskt ej kunnat fälla all bildad sulfid.

Metanförbrukning genom sulfidbildning är svår att beräkna. Oxidation av sulfid och sulfit med syre sker spontant vid rumstemperatur. Denna oxidation sker troligen i Bassäng 4 och i kylagring av prov under försöket. Då halten svavel är hög i förhållande till halten nedbrytbart TOC ger svavelreduktion ett stort utfall och eventuellt fel i beräknade värden av specifik metanproduktion blir stort.

Extraktivämenen

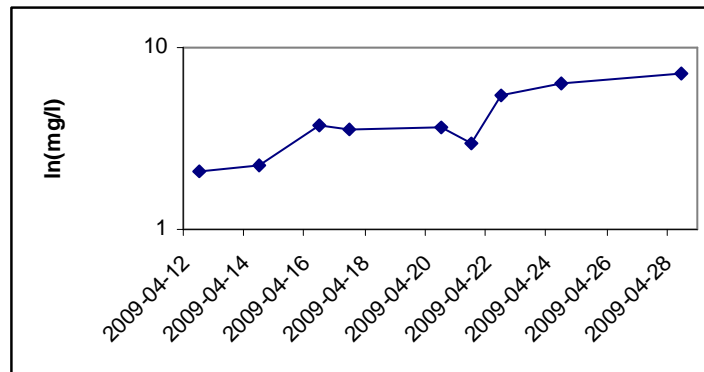
Halten extraktivämenen sjunker efter Bassäng 4. Sänkningen av mängden extraktivämenen totalt är 15% större än sänkningen av TOC över bassängen. Halten fria fettsyror minskar 48% mer än halten TOC. Behandling av CTMP vatten med sedimentering är alltså ett bra sätt att minska toxicitet i förhållande till minskning av mängd substrat.

Halterna fria fettsyror i CTMP-vattnet är dock mycket små jämfört med toxicitetsnivåerna. Total halt fettsyror ligger under toxicitetsnivån med undantag för linoleinsyra.

Halten hartsyror är stor nog i Bassäng 4 utvatten för att orsaka inhibition. Eventuell toxisk effekt från extraktivämenen orsakas troligen av hartsyror. Detta är i linje med Sierra-Alvarez^[27] slutsatser.

Gasproduktion

Under perioden 12 April tom 28 Maj, sista mätpunkt före chockbelastningen, har kurvan i Figur 12 en skönjbart avtagande tillväxt. Data för denna period, presenterad på logaritmisk skala, Figur 17, beter sig linjärt. Detta tyder på två saker, att biomassan var i tillväxt och att produktionen inte hade nått upp till maxima.



Figur 17: Gasproduktion på logaritmisk skala

Okulär analys av gasproduktion tyder på att maxima för gasproduktion inte uppnåddes under försökets stabila period. En högre gasproduktion är möjlig och trolig i vidare försök eller fullskalig drift.

Specifik gasproduktion

Den specifika gasproduktionen är den största osäkerhetsfaktorn i detta försök. Resultatet påverkar ekonomiskt och energimässigt utfall. Försöket har visat en 50% lägre specifik produktion än vad som var förväntat.

Gasproduktionen pekar på att maxima inte var nått, att biomassan inte var fullständigt etablerad. Detta är en trolig förklaring till avvikelserna i specifik produktion. Under tillväxtförhållande i biobädden i reaktorn passerar en del av de bildade korta fettsyrorerna igenom och konsumeras i den aeroba reningen. Mot detta talar nedbrytningsgraden. Om korta fettsyror lämnar den aeroba reaktorn ingår de i mätvärdet för TOC och innebär då inte en nedbrytning.

Delar av TOC reduktionen kan även vara organiska föreningar som binds i biobädden utan att brytas ner. Detta skulle ha gett en effekt av ökad nedbrytning men sänkt specifik produktion. Det är rimligt att då bädden befunnit sig i en tillväxtfas har bägge beskriva effekter funnits, ej fullständig nedbrytning och bindning av organiska föreningar. Sammantaget ger detta scenario en låg specifik gasproduktion.

Då teorin talar för en högre specifik produktion och effekter i slambädden kan förklara avvikelserna är det rimligt att specifik produktion i vidare försök eller fullskala blir högre än resultaten i detta försök.

pH

Vattnet ut ur anaerob reaktor höll rimliga värden med avseende på pH under hela försöket. En sänkning iaktogs under chockbelastningen. Då pH mestadels legat aningens lägre ut än in talar detta för tidigare teori om ofullständig nedbrytning av korta fettsyror.

Effekter på Skoghalls bruk

Två positiva effekter för Skoghalls bruk är tämligen definitiva. Den sänkning av inflöde av organiska föreningar till den luftade dammen som anaerob rening medför leder till minskat luftningsbehov. Minskningen leder också till en minskad slamproduktion. Det senare avlastar slamhanteringen.

De dynamiska effekter med avseende på SRT som teori och modell beskriver är mindre tillförlitliga. En luftad damm har svår modellerade effekter på grund av slaminlagring i bottensediment och förekomst av högre organismer.

Noggrannheten med avseende på energikalkyl påverkas därför negativt både av låg tillförlitlighet i siffror för specifik gasproduktion och svår modellerade effekter i luftad damm.

Slutsats

Från teoretisk analys och försök kan följande slutsatser dras:

- Utvatten från Bassäng 4 kan renas med anaerob rening och innehåller c:a 50% anaerobt nedbrytbara organiska föreningar.
- Total gasproduktion från anaerob rening av B4 vatten är troligen 3,76 till 7,76 GWh/år.
- Anaerob rening kommer att innebära en besparing av el i aerob rening och minskad belastning på slamhantering.

Vidare försök med avseende på tekniska lösningar för rötning samt lösningar på föreliggande toxicitetsproblem i vattnet är nödvändiga.

Referenser

- ¹ Hesselstedt J.O., Lunnemar M.
Skoghallstanken
Bokförlaget Lunden, Skoghall 1991
- ² EMAS Miljöredovisning
Skoghalls Bruk 2008
- ³ Theliander H., Paulsson M., Bredlid H.
Introduktion till Massa- och Pappersframställning
Chalmers Tekniska Högskola: Göteborg (2000)
- ⁴ Höglund Hans
Kompendie i Cellulosesteknik: Mekanisk Massa
Mithögskolan
- ⁵ Tchoungolous G., Burton F.L., Stensel, H.D. Eddy M.(Ed.)
Wastewater treatment and reuse 4th ed. (2003)
- ⁶ Miljörapport Stora Enso Skoghall AB Skoghalls bruk
Anläggningsnummer 1761-101
- ⁷ Vanwijk D. J. and Hutchinson T. H.
The Ecotoxicity of Chlorate to Aquatic Organisms: A Critical Review
Ecotoxicology and Environmental Safety 32:3, pp 244-253 (1995)
- ⁸ Rosemarin, A., Lehtinen, K.J., Notini, M., Mattsson, J.
Effects of pulp mill chlorate on baltic sea algae
Environmental Pollution. Vol. 85, no. 1, pp. 3-13. (1994)
- ⁹ Sonesten L., Wallin M. och Kvarnäs H.
Kväve och fosfor till Vänern och Västerhavet – Transporter, retention och Åtgärdsscenarioer inom Göta älvs avrinningsområde.
Länsstyrelsen i Västra Götaland, Rapport 2004:33 (2004)
- ¹⁰ Kampschreur, M.J. Temmink, H., Kleerebezem R., Jetten M., van Mark-Loosdrecht C.M.
Nitrous oxide during wastewater treatment
Water Research (2009)
- ¹¹ Arden, N.E., Lockett, W.T.
Experiments on the oxidation of Sewage without the aid of filters
Journal Society of Chemical Industries, vol 33, p 532 (1914)
- ¹² *Methanosarcina acetivorans* (C2A) Genome Database
Broad Institute, Massachusetts Institute of Technology
<http://www.broad.mit.edu/annotation/microbes/methanosarcina/>
Hämtad: 2009-06-14
- ¹³ Galagan J. E. et al.
The Genome of M. acetivorans Reveals Extensive Metabolic and Physiological Diversity.
Genome Res. 2002 12: pp 532-542
- ¹⁴ Nicolella C. et al,
Wastewater treatment with particulate biofilm reactors
Journal of Biotechnology Volume 80:1, 2000: 1-33
- ¹⁵ Chynoweth D., R. Isacson
Anaerobic Digestion of Biomass.
Elsevier Applied Science. London(1987)
- ¹⁶ Powers-Schilling, W.J.
Olfaction: chemical and psychological considerations.
Proc. of Nuisance Concerns in Animal Management: Odor and Flies Conference,
Gainesville, Florida, March 21-22 1995.
- ¹⁷ Habets, L. et al.
The value of anaerobic purification for pulp and paper mill effluents.
TAPPI Environmental 2002
- ¹⁸ Jackson, J.K., Kral, T.A.
Analysis of Oxygen Tolerance in Methanogens
Arkansas Center for Space and Planetary Sciences, Univ. of Arkansas(2005)
- ¹⁹ Sawayama, S., Tada C., Tsukahara K, Yagishita T.
Effect of ammonium addition on methanogenic community in a fluidized bed anaerobic digestion
Journal of Bioscience and Bioengineering Vol. 97:1 pp 65-70 (2004)

-
- ²⁰ H.M. Poggi-Varaldo et.al,
Inhibition of mesophilic solid-substrate digestion by ammonia nitrogen
Applied Microbiology and Biotechnology Vol. 47:3 pp 284-291 (1997)
- ²¹ Y. Krisnanand
Kinetics of Growth, substrate utilization and sulfide toxicity for propionate, acetate and hydrogen utilizers in anaerobic systems.
Water Environment Research, Vol. 68, No. 7 pp. 1099-1106 (1996)
- ²² Welander, T.
Anaerobic treatment of CTMP effluent
Lund, 1989
- ²³ Rintala, J.A., Puhakka, J.A.
Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A Review
Bioresource Technology, Vol.47, No.1, 1-18, 1994
- ²⁴ Rinzema, A., Boone, M., van Knippenberg, K., Lettinga G.
Bactericidal Effect of Long Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion
Water Environment Research, Vol. 66, No. 1 (1994), pp. 40-49
- ²⁵ Sang-Hyoun Kim, Sun-Kee Han, Hang-Sik Shin
Kinetics of LCFA Inhibition on Acetoclastic Methanogenesis, Propionate Degradation and β -Oxidation
Journal of Environmental Science and Health, Part A, Volume 39, Issue 4 December 2004 , pages 1025 – 1037
- ²⁶ S.F Liver, E.R. Hall
Interaction of resin acids with aerobic and anaerobic biomass – I. Degradation by non-acclimated inocula.
Water research vol. 30:3 pp. 663-671(1996)
- ²⁷ Sierra-Alvarez, R., Lettinga, G.
The methanogenic toxicity of wood resin constituents.
BIOL. WASTES. Vol. 33, no. 3, pp. 211-226. (1990)
- ²⁸ Singh, R.P., Kumar, S., Ojha C.S.P.
Nutrient requirements for UASB process: a review
Biochemical Engineering Journal 3 (1999)
- ²⁹ S. Boonyakitsombut et.al,
Degradation of Propionate and its precursors.
Journal of Civil Engineering 6:4(2002)
- ³⁰ Fernando G. Feroso, Gavin Collins, Jan Bartacek, Vincent O'Flaherty, Piet Lens
Acidification of Methanol-Fed Anaerobic Granular Sludge bioreactors by Cobalt deprivation.
Biotechnology and Bioengineering Volume 99 Issue 1, Pages 49 – 58 (2007)
- ³¹ Sharma, J. Singh, R.
Effect on nutrient supplementation on anaerobic sludge development and activity for treating distillery effluent.
Bioresource Technology 79(2003)
- ³² Stoica A., Sandberg M., Holby. O.
Energy use and recovery strategies within wastewater treatment and sludge handling at pulp and paper mills. Bioresource technology 100:14(2009)
- ³³ Gyllenhammar M, Svärd S, Kjörk A, Larsson S, Wennberg O, Åmand L-E, et.al.
Branshprogram; Slam från Skogsindustrin Fas li.
Värmeforsk. Stockholm; (2003)