

# Miljöeffekter av polymerer inom biogasbranschen - Förstudie

Gunilla Henriksson  
Maria del Pilar Castillo  
Ignacy Jakubowicz  
Håkan Enocksson  
Johnny Ascue Contreras  
Per Lundgren  
Thomas Engström



# **Miljöeffekter av polymerer inom biogasbranschen - Förstudie**

## **Environmental effects of the use of polymers in the biogas industry – Pre study**

Gunilla Henriksson, Maria del Pilar Castillo, Ignacy Jakubowicz, Håkan  
Enocksson, Johnny Ascue Contreras, Per Lundgren och Thomas Engström

Projektnummer WR-34

År: 2010

### **WASTE REFINERY**

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 Borås

[www.wasterefinery.se](http://www.wasterefinery.se)

[wasterefinery@sp.se](mailto:wasterefinery@sp.se)

ISSN 1654-4706



## Sammanfattning

Avfall Sveriges styrgrupp för certifieringssystem, SPCR 120 Biogödsel [1], har från biogasbranschen fått förfrågan om det är tillåtet att använda sig av polymerer som process- eller tillsatsmedel i biogasprocessen. Ett krav utifrån certifieringssystemet är att polymererna inte påverkar biogödselns eller markens kvalitet eller biogasprocessen på ett negativt sätt. Det finns dock uppgifter i litteraturen om att t ex polyakrylamider (PAM) bryts ner mycket långsamt eller inte alls i naturen, vilket är mycket negativt då det kan leda till bioackumulering. Då kunskaperna om miljöeffekterna av polymeranvändning är begränsade har denna förstudie initierats. Det är således viktigt att så mycket information som möjligt, avseende polymererna, kommer fram så att detta kan ligga som grund till beslut hos styrgruppen för certifiering för biogödsel och för livsmedelsindustrins godkännande.

Målet med denna förstudie är att skaffa sig grundläggande kunskaper kring de polymerer som används för avvattning samt att identifiera polymerkandidater och analysmetoder för vidare studier där nedbrytning, bioackumulering och toxicitet är tänkta att studeras. Projektet är avgränsat till att omfatta litteraturstudier, enkätundersökning till biogasanläggningar och avloppsreningsverk, konsekvensanalys för biogasanläggningar avseende polymeranvändning samt efterforskning av lagar och direktiv genom kontakter med myndigheter. Inga laboratorie- eller fältförsök ingår i denna förstudie. Enkätundersökningen har även inkluderat avloppsreningsverk då dessa har använt polymerer för avvattning under flera års tid och därför tros ha god kännedom om polymerer och dess miljöeffekter.

Resultatet från denna förstudie visar att PAM kan brytas ner både aerobt och anaerobt. Rapporterade effekter av PAM på biogasprocessen är motstridiga. Inhiberande effekter påvisas i en del studier medan andra visar motsatt resultat. Kunskaperna om vilka miljöeffekter som kan förväntas vid spridning av biogödsel eller avloppsslam innehållandes polymerer är begränsade. Myndigheterna har inte hanterat frågeställningen tidigare men då avloppsslam innehållandes polymerer spridits på åkermark under flertalet år och inga kända miljöeffekter har spårats till just denna spridning, bör polymeranvändning inom biogasprocessen kunna tillämpas. Om polymerer inte kan användas i biogasprocessen minskar flexibiliteten för inkommande transporter och behandling av inkommande substrat beroende på att tillgång och leveranssätt minskar. För röttningsprocessen fås en försämrad möjlighet att anpassa TS-halt och volym på det inkommande substratet en rad konsekvenser.

Rekommendation till certifieringssystemets styrgrupp för SPCR 120 Biogödsel är att godkänna polymeranvändning inom biogasproduktion under dispens. Dispensen bör gälla fram till dess att miljöeffekterna har utretts fullgott eller att myndigheterna ändrar uppfattning om polymeranvändning och dess eventuella farlighet.

Förslag på fortsatt arbete är att utveckla analysmetoder för att kunna analysera polymerer i jord; att analysera hur nedbrytning av polymerens grundstruktur sker i biogödsel och jordprover; att mäta förekomsten av polymerrester och/eller ackumulering av polymerer i ett långtidsprojekt (Slamspridning på åkermark, Hushållningssällskapet Malmöhus) samt att studera effekten av PAM-egenskaper (laddning, MW, struktur) på flockstorlek, koltillgänglighet och biogasproduktion.

Borttaget: av

**Kommentar [mb1]:** Finns det undersökningar om miljöeffekter av polymerer i avloppsslam som sprids på åkermark? Om sådana undersökningar saknas håller inte detta argument.

Spridning av avloppsslam på åkermark har ifrågasatts mycket. Ifrågasättandet har gällt slammets innehåll av olika tungmetaller och organiska föreningar, risker för ackumulering av oönskade ämnen, faktum att vi inte känner till alla oönskade ämnen som finns/kan finnas i slammet och deras effekt på miljö och hälsa. Andelen slam som sprids på åkermark har varit nere i låga nivåer (6-9 % av slamproduktionen), men är nu återigen uppe i samma nivåer som innan slamstoppet 1999 (ca ¼ av slammet), se SCB statistiska meddelande MI 22 SM 1001.

Formaterat: Färgöverstrykning

Borttaget:

Nyckelord: polyelektrolyter, polyakrylamid, biogas, biogödsel, miljöeffekter, SPCR 120.

**Formaterat:** Teckensnitt: 16 pt, Fet,  
Engelska (USA)

## Summary

Avfall Sverige's Steering Group for certification of digestate, *SPCR 120 Certification rules for digestate from biowaste* [1] got an inquiry from the biogas industry whether it is allowed to use polymers as additive in the biogas process. A requirement according to the certification process is that the polymers should not negatively affect the digestate, the soil quality or the biogas process. According to the literature polyacrylamide polymers degrade slowly or not at all in nature, possibly leading to bioaccumulation. This study is initiated because of the limited information on the effect of polymers in the environment. It is therefore important to gather as much information as possible to be used as a basis for a decision of the Steering Group concerning polymers in digestate.

The purpose of this study is to gather information on the polymers used in dewatering and to identify polymer candidates and analytical methods for further studies of degradation, bioaccumulation and toxicity.

The project is limited to include literature reviews, surveys of biogas plants and sewage treatment plants, impacts and compilation of relevant laws and directives through contacts with authorities. No laboratory or field tests are included in this study. Sewage treatment plants (STPs) were included in the survey as they have been using polymers for dewatering of sewage sludge for many years and are therefore believed to have substantial knowledge about polymers and their environmental effects.

The results from this study indicate that polyacrylamide (PAM) can be degraded both aerobically and anaerobically. Reported effects of PAM on the biogas process are conflicting, showing both inhibitory effects and no effects on the biogas process. Knowledge about the environmental impacts to be expected from spreading polymer amended-bio-manure or sewage sludge is limited. The authorities have not handled the issue before, but since polymer amended-sewage sludge has been spread on arable land over several years and no known environmental effects have been traced to this particular distribution, the use of polymer in the biogas process may be implemented. If polymers cannot be used in the biogas process, the flexibility of transport and processing of substrates will be reduced. Also, the limited possibilities to adjust TS-content and volume of the substrate will have a number of consequences on the digestion process.

The recommendation for the Steering Group of the certification system *SPCR 120 Certification rules for digestate from biowaste* is to approve the use of polymers in biogas production under dispensation. This dispensation should be applied until the environmental impacts have been adequately investigated or until the authorities change their view on the use of polymers and the potential hazards.

Suggestions for further work is to develop analytical methods to analyze polymers in soil, study the degradation of the polymer structure in bio-manure and soil samples, measure the presence of polymer residues and/or accumulation in the long-term project "Spreading of sludge on agricultural soils", Hushållningssällskapet Malmöhus in Scania, and to study the effect of PAM-properties (charge, MW, structure) on the flock size, carbon availability and biogas production.

Borttaget: ¶

Borttaget: a

Borttaget: is

Borttaget: n

Keywords: polyelectrolytes, polyacrylamide, biogas, bio-fertilizer, environmental effects, SPCR 120.



## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b>	
1.1	PROBLEMDISKUSSION	
1.2	PROBLEMFÖRMULERING	
1.3	PROJEKTMÅL - FÖRSTUDIEN	
1.4	AVGRÄNSNINGAR	
<b>2</b>	<b>BAKGRUND</b>	
<b>3</b>	<b>METODER</b>	
<b>4</b>	<b>RESULTATREDOVISNING</b>	
4.1	LITTERATURSTUDIE	
4.2	MYNDIGHETER OCH LAGSTIFTNING	
4.3	ENKÄTUNDERSÖKNING	
4.4	KONSEKVENSANALYS	
<b>5</b>	<b>RESULTATANALYS</b>	
<b>6</b>	<b>SLUTSATS</b>	
<b>7</b>	<b>REKOMMENDATION OCH ANVÄNDNING</b>	
<b>8</b>	<b>LITTERATURREFERENSER</b>	

<u>11</u>	Borttaget: 9
<u>11</u>	Borttaget: 9
<u>12</u>	Borttaget: 10
<u>13</u>	Borttaget: 11
<u>13</u>	Borttaget: 11
<u>14</u>	Borttaget: 12
<u>16</u>	Borttaget: 14
<u>17</u>	Borttaget: 15
<u>17</u>	Borttaget: 15
<u>27</u>	Borttaget: 25
<u>31</u>	Borttaget: 28
<u>33</u>	Borttaget: 30
<u>38</u>	Borttaget: 35
<u>42</u>	Borttaget: 39
<u>43</u>	Borttaget: 40
<u>44</u>	Borttaget: 41

## Bilagor

POLYMERANVÄNDNING HOS BIOGASANLÄGGNINGAR OCH AVLOPPSRENINGSVÄRK  
– ENKÄT, BILAGA 1

ENKÄTSAMMANSTÄLLNING – BIOGASANLÄGGNINGAR, BILAGA 2

ENKÄTSAMMASTÄLLNING – AVLOPPSRENINGSVÄRK, BILAGA 3



# 1 Inledning

## 1.1 Problemdiskussion

Avfall Sveriges styrgrupp<sup>1</sup> för certifieringssystem, SPCR 120 Biogödsel [1], har från biogasbranschen fått förfrågan om det är tillåtet att använda sig av polymerer som process- eller tillsatsmedel i biogasprocessen. Styrgruppen för certifieringssystemet har tills vidare sagt nej till användande av polymerer i biogasprocessen då de anser att kunskapen om polymerers påverkan på biogödselns kvalitet och miljöpåverkan vid spridning är relativt låg. Det efterfrågas således mer kunskaper inom området polymeranvändning i biogasprocessen. Styrgruppen vill få ökad kännedom om vilka sorters polymerer som kan användas i biogasprocessen och vilken eventuell miljöpåverkan polymeranvändning medför. Det är inte helt ovanligt att livsmedelstillverkare använder polymerer för avvattning av slam från livsmedelsavfall innan slamm transporteras vidare till en biogasanläggning för att rötas. Enligt certifieringssystemet, SPCR 120 Biogödsel, får processkemikalier som används inom biogasanläggningen inte påverka vare sig biogasprocessen, biogödselns eller markens kvalitet på ett negativt sätt. Det vill säga, en polymer (processkemikalie) som används inom systemet för biogasproduktion ska vara nedbrytbar, ej bioackumulerbar och ej heller toxisk för växter och djur. Det behövs helt enkelt mer kunskap kring vilka polymerer som är aktuella och vad de har för påverkan på biogödseln och marken där biogödsel sprids. Lantbrukaren som använder biogödsel som gödselmedel ska också kunna visa livsmedelsindustrierna att de produkter han/hon levererar är kvalitetsgodkända och inte medför någon negativ påverkan på miljön.

Biogasbranschen vill att styrgruppen ska godkänna polymerer som process- eller tillsatsmedel i biogasprocessen. Deras argument är att användande av polymerer kan leda till minskad miljöpåverkan, genom att färre transporter med biogödsel behövs, att polymer kan ge ökad gasproduktion samt att det kan finnas möjlighet att få avsättning av pelleterad biogödsel som skogsgödning.

Två specifika förfrågningar, om polymerer kan godkännas som process- eller tillsatsmedel, har inkommit till styrgruppen, dels från Söderåsens Biogenergi, biogasanläggningen i Wrams Gunnarstorp, och dels från Skellefteå biogasanläggning.

### Wrams Gunnarstorp:

Biogasanläggning i Wrams Gunnarstorp tar emot livsmedelsavfall från Findus i Bjuv. Livsmedelsavfallet kommer till biogasanläggningen i avvattnad form. För att få optimal hanteringsprocess på biogasanläggningen finns intresse för att även avvattna biogödseln. Målsättningen är att kunna certifiera sin biogödsel men då måste polymerer bli godkända enligt certifieringssystemet som processhjälpmedel [2].

<sup>1</sup> Certifieringssystemets styrgrupp består av följande personer: Ola Palm, JTI (ordf.), Mikael Pell, SLU (vice ordf.), Angelika Blom, Avfall Sverige (sekr.), Claes Bohlin, Hasselfors Garden, Ingemar Börjesson, Lantmännen, Helena Elmquist, Svenskt Sigill, Sunita Hallgren, LRF, Rut Björling, KRAV samt Erik Norin, Sweco. Adjungerande i styrgruppen är följande personer: Katarina Hansson, NSR, Per-Erik Persson, Vafab Miljö, Bo von Bahr, SP, Gunilla Henriksson, SP, Stig Widell, Jordbruksverket samt Catarina Östlund, Naturvårdsverket.

**Skellefteå:**

Biogasanläggningen i Skellefteå ligger långt från jordbruksmark och har därför problem med avsättning av sin biogödsel. Avståndet till jordbruksmark medför mycket långa transporter och spridning på jordbruksmark bedöms ej som tillämpningsbart. För att få avsättning för sin biogödsel vill biogasanläggningen dels kunna pelletera biogödseln, för att sedan kunna sprida den på produktiv mark som gödningsmedel och dels få biogödseln certifierad enligt Avfall Sveriges certifieringssystem SPCR 120 Biogödsel. Tekniken för torkning av biogödsel finns redan genom att Tuvans avloppsreningsverk i Skellefteå idag använder tekniken för avvattning, torkning och pelletering av avloppsslam. Torkanläggningen togs i drift under 2010 och i samband med detta ökade intresset för att sprida producerad pellets i skogsmark. Ett steg som är i rätt riktning, om man ser till riksdagens miljömål gällande återföring av fosfor till produktiv mark. I dagsläget är dock spridning av pelleterat avloppsslam i skog ifrågasatt, inte minst av skogsvårdsstyrelsen bl.a. på grund av organiska föroreningar. Därför är det viktigt att en gång för alla klarlägga hur polymererna påverkar slamkvaliteten och vilka effekter de har på omgivande miljö [3].

**Kommentar [mb2]:** Skellefteå vill producera pellets som kan användas som gödsling i skog – omfattar certifieringsreglerna skog som användningsområde? Har bara hittat jordbruk samt jord- och gödseltillverkning. /

Således vill de båda biogasanläggningarna kunna avvattna sin biogödsel med hjälp av polymerer för att öka halten torrsubstans (TS), dels på inkommande substrat och dels på utgående biogödsel.

**Borttaget:** ,

**Borttaget:** vill

Biogödsel har ofta en mycket låg TS-halt, runt 2-4 %. Låg TS-halt på biogödsel innebär att det är mycket vatten som transporteras på vägarna i samband med att biogödseln ska transporteras ut till lantbruken som gödselmedel. Transporterna medför miljöpåverkan i form av övergödning, försurning och ökade koldioxidutsläpp. Ett sätt att minska miljöpåverkan från transportsektorn är att avvattna biogödseln innan den transporteras ut till lantbrukaren. Avvattning (förtjockning) av slam kan ske genom tillsats av polymerer (eg. polyelektrolyter (PE)), varpå slampartiklarna agglomereras och på så vis underlättas avskiljningen av vatten.

**Borttaget:** på grund av utsläpp

Ett krav utifrån certifieringssystemet SPCR 120 är att polymererna inte påverkar biogödselns eller markens kvalitet eller biogasprocessen på ett negativt sätt. Det finns dock uppgifter i litteraturen om att t ex polyakrylamider (PAM) bryts ner mycket långsamt eller inte alls i naturen, vilket är mycket negativt då det kan leda till bioackumulering.

Det är således viktigt att så mycket information som möjligt, avseende miljöeffekter från polymeranvändning, kommer fram så att detta kan ligga till grund för beslut hos styrgruppen för certifiering för biogödsel och livsmedelsindustrins godkännande.

**Borttaget:** som

**Borttaget:** till

Idag produceras en stor mängd biogödsel i Sverige och mängden beräknas inom kort bli ännu större då flertalet nya anläggningar är planerade. Under 2009 producerades omkring 498 000 ton biogödsel. Av dessa återfördes 97 procent till lantbruket [4].

**Borttaget:** [4]

**Formaterat:** Teckenfärg: Svart

## 1.2 Problemformulering

Detta projekt är en förstudie där polymerers dokumenterade miljöeffekter ska utreds genom litteraturstudier, kontakt med myndigheter samt genomföra en enkätundersökning

för att få ökad kunskap om vilka polymerer som idag används för avvattning av slam/biogödsel i Sverige. Primärt syftar projektet till att ge styrgruppen för certifieringssystemet, SPCR 120 Biogödsel, underlag till att kunna ta beslut om det är tillåtet i enlighet med certifieringssystemet att använda polymerer i biogasprocessen eller ej. Kunskapen om vilka miljöeffekter som polymerer orsakar på växter och djur, kan efter avslutad förstudie, behöva utredas ytterligare genom analyser och laboratorieförsök där långtidseffekterna av polymeranvändning i biogasprocessen mäts.

Polymererna får inte påverka vare sig biogasprocessen, biogödselns eller markens kvalitet på ett negativt sätt. Det vill säga, en polymer som används inom ett system för biogasproduktion ska vara nedbrytbar, ej bioackumulerbar och ej heller toxisk för växter och djur. Det är nödvändigt att identifiera polymerer vilka ej har någon negativ påverkan på miljön och som kan användas i biogasanläggningars systemområde, t ex vid avvattning av biogödsel eller för koncentring och vidare rötning av gödsel, samt vid avvattning av substrat från livsmedelsindustrin. Möjligt är att det finns behov av modifiering eller utveckling av nya [polyelektrolyter \(PE\)](#) med egenskapen att brytas ner biologiskt. Projektet kommer att bidra till att öka kunskaperna om polymerer avseende nedbrytbarhet, bioackumulation och toxicitet samt vilka effekter de har på mark.

Borttaget: -

Projektet är tänkt att utföras i två etapper, en förstudie (denna studie, Etapp I) och en fortsättningsstudie (Etapp II). Polymerkunskap erhålls genom att studera lagstiftning, genomföra litteraturstudier och undersöka vilka olika slags polymerer som används idag. Användningsområden är avvattning av livsmedelsindustriavfall, processhjälpmedel inom biogasanläggningar eller som avvattning av biogödsel. Lämpliga analysmetoder för nedbrytbarhet, ackumulation och toxicitet kommer att identifieras för att sedan kunna användas vid analyser i Etapp II.

### 1.3 Projekt mål - förstudien

Målet med Etapp I, denna förstudie, är att skaffa sig grundläggande kunskaper kring polymerer som används för avvattning samt identifiera polymerkandidater och analysmetoder för vidare studier i Etapp II.

Målet med Etapp II är att identifiera en eller flera väl fungerande polymer/er som kan användas inom ett system för biogasproduktion och som är biologiskt nedbrytbara, ej ackumulerbara eller toxiska för växter och djur.

### 1.4 Avgränsningar

Projektet omfattar litteraturstudier, enkätundersökning till biogasanläggningar och avloppsreningsverk, konsekvensanalys samt efterforskning av lagar och direktiv genom kontakter med myndigheter. Inga laboratorie- eller fältförsök ingår i denna förstudie.

## 2 Bakgrund

I tidigare studier vilka har syftat till att finna lösningar på kväverening av rejektivatten, [4], [6] har det framkommit att enbart mekanisk avvattnings av biogödsel inte har tillräckligt stor effekt då tillgängliga tekniker på marknaden för kväverening ska kunna implementeras. En förutsättning i dessa studier har varit att biogödseln avvattnas med hjälp av någon polymer före det att vidare reningssteg av rejektivatten kan bli aktuell.

Studier har visat att ökad gasproduktion kan erhållas om polymerer tillsätts i biogasprocessen. Försöken har genomförts vid rötning av flytgödsel. För att erhålla ökad gasproduktion använder man sig av tvåstegsrötning där man kraftigt förlänger uppehållstiden för den svårömsättbara organiska delen av gödseln. Rötresten från första rötningsssteget blandas med polymerer och kalk vilket medför att man ökar TS-halten. Rötresten från första rötningsssteget sedimenterar och kan rötas i ett efterrötningsssteg. Uppehållstiden i efterrötningsssteget kan mångfaldigas genom att TS-halten har ökat. Genom att koncentrera rötresten från första rötningsssteget ökas tillgängligheten för nedbrytning av fibrer och detta kan utgöra en viktig del i att effektivisera rötningen av flytgödsel [7].

Att transportera oavvattnad biogödsel från biogasanläggningen till åkermark medför idag att mycket vatten transporteras på vägarna. Behovet av transporter kan minska om TS-halten i biogödseln ökar, vilket även minskar utsläpp av växthusgaser från transporterna. Ytterligare utredning behövs för att kunna bedöma om användning av polymerer för avvattnings är den rätta vägen att gå för att kunna minska miljöbelastning från transportsektorn. Här bör miljöeffekterna av polymeranvändning vägas mot miljöeffekter av transportsektorn.

Slam från avloppsreningsverk har spridits som gödningsmedel på åkermark under lång tid. Avloppsslam avvattnas med hjälp av polymerer men inga restriktioner avseende deras polymeranvändning har skett. Då polymeranvändningen på avloppsreningsverk skett under lång tid bedöms reningsverken ha goda kunskaper om polymeranvändning och därför har de inkluderats i enkätundersökningen i detta projekt. Wahlberg och Paxéus (2003) har tidigare studerat polymerer och deras miljöpåverkan. De har tillsammans gett ut VA-FORSK rapporten "Miljöpåverkan av elektrolyter från användning vid reningsverk" [8]. Studien utgörs dels av en litteraturstudie och dels av ett långtidsförsök (sex månader) där polymerers nedbrytning i jord studeras. Resultatet från långtidsförsöket med nedbrytning i jord visar att polyakrylamid (PAM-PE<sup>2</sup>) bryts ner mycket långsamt eller inte alls. Således finns det risk för att PAM-PE kommer att finnas kvar i jorden vilket är negativt då polymeren ackumuleras i jordar som slamgödslas. Vilka effekter som kan uppstå på sikt och som inte går att förutsäga i dag bör därför utredas vidare.

Hushållningssällskapet Malmöhus ansvarar för ett långtidsprojekt, Slamspridning på åkermark [9], där det under dokumenterade former spridits avloppsslam från avloppsreningsverk på åkermark. Projektet startades för 29 år sedan och fortgår än idag. Årligen har det gjorts mätningar i marken på den slamgödlade jorden för att bland annat mäta förekomsten av tungmetaller i marken och grödans upptag av dessa. Inga mätningar

<sup>2</sup> PAM-PE är ett annat namn för akryloyloxyetyltrimetylammoniumklorid (AETAC) se sidan 18.

**Kommentar [mb3]:** Kan skrivas som "[5, 6]"

**Borttaget:** WR 20

**Borttaget:** [5,

**Borttaget:** ]

**Borttaget:** och Uppsala Biogasanläggning

**Borttaget:** [

**Borttaget:** 6]

**Kommentar [mb4]:** Alternativt "...medför idag mycket vatten som transporteras..."

**Borttaget:** som

**Borttaget:** antal

**Kommentar [mb5]:** Referens till detta? I t ex "Regler för certifieringssystemet REVAQ"\* (se Svenskt Vattens hemsida) anges att (4.4.2.3) "För alla insatskemikalier, såsom fällningskemikalier, polymerer för avvattnings av slam, klak, kolkällor mm ska sammansättningen vara känd. Rutiner för inköp ska finnas, där det står klart hur påverkan på slamkvaliteten (såsom metaller, spårelement och oönskade organiska ämnen) vägs in vid upphandling". Certifieringssystemet tar även upp oönskade organiska ämnen (verkar vara i inkommande vatten) samt ackumulering av metaller. \* ReVAQ är certifieringssystemet som används för avloppsslam

**Borttaget:** . Därav

**Borttaget:** Även avloppsreningsverk har studerat frågeställningen om vilka miljöeffekter polymeranvändning kan ge.

**Borttaget:** s

har dock gjorts för att granska förekomsten av polymerer eller rester av dessa i åkermarken. Kontakt har tagits med Hushållningssällskapet Malmöhus, vilka ställer sig positiva till att bistå detta projekt och gärna ser att polymerfrågan utreds grundligt.

### 3 Metoder

Projektet har bestått av olika delmoment, nedan redovisas metod för varje delmoment i löpande text.

1. Litteraturstudier för att erhålla kunskaper från tidigare studier, möjliga analysmetoder eller annan nyttig information kring polymeranvändning har genomförts genom sökningar på Internet, besök på bibliotek och sökningar i databaser. Dessutom har aktörer/framtida projektpartner för Etapp II identifierats.
2. Kartläggning av lagar och andra krav för polymeranvändning genomfördes via kontakt med myndigheter. Myndigheterna har utfrågats avseende deras syn på polymeranvändning, risker och lagstiftning. Kartläggningen har skett via telefonintervjuer och förfrågningar via e-post till olika myndighetspersoner.
3. Enkätundersökning dels till avloppsreningsverk och dels till utvalda biogasanläggningar vilka idag använder polymerer i sin verksamhet. Syftet med enkätundersökningen var att få kunskap om nuläget för polymeranvändning på biogasanläggningar och avloppsreningsverk, orsak till polymeranvändning, vilka mängder samt vilken utrustning som används för exempelvis avvattning av biogödsel eller avloppsslam.
4. Konsekvensanalys med syfte att övergripande identifiera konsekvenserna på biogasanläggningars drift och funktion om polymerer inte kan användas i processen. Konsekvensanalysen skall ge en grundläggande förståelse för användning, funktion och behov av polymerer i biogasanläggningar. Konsekvensanalysen baserar sig dels på Läckby Waters långa erfarenheter inom området och dels på verkliga fall från biogasanläggningar som medverkar i detta projekt.

Borttaget: Ytterligare

Borttaget: genom att

Borttaget: har tagits

Borttaget: har genomförts

Borttaget: är

Borttaget: .

Borttaget: O

Borttaget: nde



## 4 Resultatredovisning

Resultat från projektets olika delmoment; litteraturstudien, [kontakten med\(?\) myndigheter](#) och lagstiftning, enkätundersökningen samt konsekvensanalysen, redovisas i detta kapitel.

### 4.1 Litteraturstudie

#### 4.1.1 Vad är polymerer och varför används de?

En polymer är en lång molekyl som består av en upprepning av någon eller några enkla grundbeståndsdelar. Polymerer av typen polyelektrolyter (PE) tillsätts vid förtjockning och avvattning av slam i syfte att agglomerera slampartiklarna och underlätta avskiljningen av vatten. Uppskattningsvis används årligen mellan 2000 och 2500 ton PE av VA-sektorn i Sverige [8]. Användningen av polymerer kan vara problematisk. Kunskaperna är mycket begränsade m.a.p. vilken inverkan polyakrylamider (PAM) har på biogödselns kvalitet, effekterna av spridning av PAM-behandlad biogödsel i miljön, påverkan på biogasprocessen samt potentiell ackumulering av PAM och/eller metaboliter i marken eller biogasreaktorer.

PE är vattenlösliga och främst syntetiskt framställda, även om några få biobaserade produkter förekommer. De viktigaste egenskaperna hos polymerer är molekylvikt (Mw) och laddningstäthet. Vanligtvis indelas polymerer efter Mw i låg, medium och hög Mw, motsvarande Mw-värdena  $<10^5$ ,  $10^5-10^6$  och  $>10^6$  [10]. Beroende på sidokedjornas laddning kan de också klassificeras som katjoniska (positiv laddning), anjoniska (negativ laddning) och neutrala.

Polymerer och kopolymerer<sup>3</sup> som tillhör gruppen polyakrylamider (PAM) är mycket mångsidiga och används i en mängd olika områden som t ex klarning av dricksvatten, flockning för avloppsvattenrening, oljesanering, gödsling, jordbruk och biomedicinska tillämpningar [11].

Det finns dock farhågor gällande toxicitet och miljöpåverkan av PAM och detta har lett till viss oro över vad som händer om polyakrylamider accepteras som säkra material. Denna oro rör framförallt förekomsten av akrylamid (AMD) monomerer i polymerprodukten, eftersom AMD monomer är klassad som neurotoxin, och eventuell bildning av akrylamid och andra gifter från polyakrylamidnedbrytning. Om huvudkedjan i PAM är stabil under en mycket lång tid, innebär detta även en ackumulering av polymerer i naturen vilket inte är önskvärt då effekterna är svåra att förutse.

Enligt Caulfield et al. [11] har också den nomenklatur som används för att namnge polymerer gett en viss förvirring i debatten. Polymerernas namn börjar med "poly" följt av monomerens namn från vilken polymeren härrör. Polyakrylamid utgörs då av flera enheter av monomeren akrylamid. Detta kan vara lite missvisande när man värderar egenskaper utan att ta hänsyn till den kemiska karaktären av polymeren eftersom till exempel monomeren har en dubbelbindning mellan två kolatomer, som inte förekommer i polymeren. Kemiskt har polymeren och monomeren mycket olika egenskaper [11].

<sup>3</sup> Kopolymer är uppbyggd av olika grundbeståndsdelar till skillnad från en polymer som har byggts upp av en och samma grundbeståndsdel.

Borttaget: t

Formaterat: long\_text, Mönster: Inget (Vit)

Borttaget: [10]

Formaterat: long\_text

Borttaget: [11]

Borttaget:

Borttaget:

Formaterat: long\_text, Mönster: Inget (Vit)

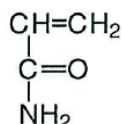
Borttaget: [11]

Formaterat: long\_text, Mönster: Inget (Vit)

Borttaget: [11]

#### 4.1.2 Akrylamid (AMD)

Akrylamid (AMD) är ett vitt, luktlöst kristallint fast ämne med smältpunkt på 84,5 °C. Den innehåller två funktionella grupper, en vinyl med dubbelbindning mellan kolatomer och en amidgrupp (figur 1).



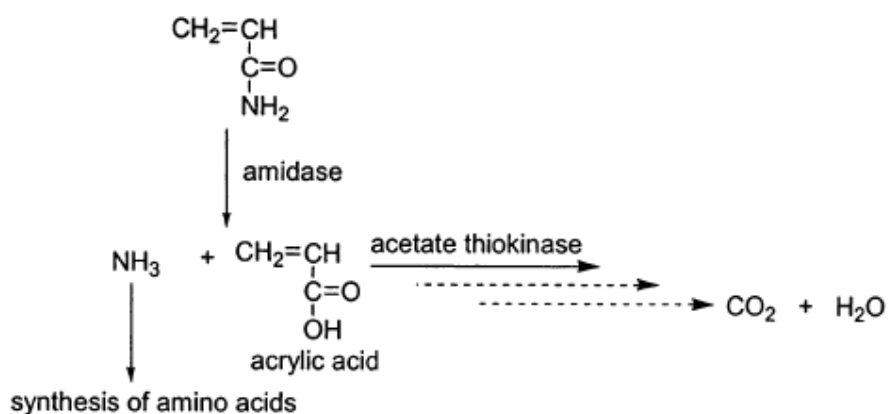
Figur 1. Akrylamidstruktur

Figure 1. Acrylamide structure

Akrylamid används i ett flertal industriella tillämpningar. Ca 90 % av all AMD används för framställning av polyakrylamid (PAM). Eftersom akrylamidmonomer är klassad som neurotoxin är den noggrant reglerad. I USA får halten AMD i PAM inte överskrida 0,05 vikts-%. Amerikanska "Food and Drug Administration" (FDA) har reglerat användning av polyakrylamid och akrylamid i kontakt med livsmedel. Enligt dessa regler får maximalt 10 mg polyakrylamid/l vatten användas för att skölja eller skala frukt och grönsaker [12].

Borttaget: (AMD)

Akrylamid är extremt vattenlöslig och kan lätt absorberas av en mängd olika mikroorganismer, såsom bakterier. När akrylamiden absorberas är enzymer involverade i dess omvandling till vatten, koldioxid, ammoniak och andra produkter. Shanker et al. [13] har visat att akrylamid kan fungera som enda kol- och kvävekälla för mikrobiell tillväxt. Shankers föreslagna väg för metabolismen av akrylamid i bakterier beskrivs i figur 2.



Figur 2. Bakteriell akrylamidnedbrytning enligt Shanker [13].

Figure 2. Bacterial degradation of acrylamide according Shanker[13].

AMD bryts snabbt ner i biologiskt aktiva miljöer enligt flertal rapporter som Barvenik [14] refererar till. Enligt Sojka och Lentz [15] bryts AMD ner på några timmar i jord och vatten. Den viktigaste källan till förorening av dricksvatten med AMD är användningen av PAM som flockningsmedel innehållande rester av AMD-monomer. Enligt WHO [16] är maximalt tillåten mängd PAM 1 mg/l. Med en monomer-halt av 0,05 % ger det en maximal teoretisk koncentration av AMD av 0,5 µg/l vatten. Fältmätningar i USA och UK har visat att koncentrationen av AMD var <5 µg/l vatten i både älvar och dricksvatten i områden där PAM har använts.

I atmosfären reagerar AMD med fotokemiskt bildade hydroxyradikaler och har en uppskattad halveringstid på 6,6 timmar [17]. Enligt samma källa är bionedbrytning det främsta sättet som AMD avlägsnas på. Bionedbrytbarheten i jord under aeroba förhållanden är mellan 74 och 94 % efter 14 dagar. I vattendränkta jordar under anaeroba förhållanden ligger bionedbrytbarheten mellan 64 och 89 % efter samma period. Ett flertal mikroorganismer i vatten har identifierats som har förmågan att utnyttja kol och kväve i AMD. Till dessa hör *Arthrobacter* sp., *Nocardia rhodochrous*, *Bacillus spaeicus*, *Pseudomonas putrefaciens*, och *Rhodococcus* sp.

#### 4.1.3 Polyakrylamider (PAM)

Polyakrylamider (PAM) produceras i allmänhet via friradikalpolymerisering av AMD med ett stort antal initieringsmetoder i vattenlösning eller dispersion. För att ändra de fysikaliska egenskaperna hos PAM modifieras de genom att kopolymerisera<sup>4</sup> AMD med en rad olika vinylmonomerer som redan bär en jonisk laddning. Till exempel ger sampolymerisering av akrylamid med natriumakrylat en anjonisk PAM som visas i figur 3.

Figur 3. Anjonisk polyakrylamid.

Figure 3. Anionic polyacrylamide.

Kopolymerisering med amino-ester derivat av akrylsyra ger katjoniska PAM (Bild 4). En mycket vanlig typ av amino-ester derivat av akrylsyra är dimetylaminoetylakrylat (DMAEA).

<sup>4</sup> Kopolymerisering innebär att man använder två eller flera olika monomerer som startmaterial i polymeriseringsreaktionen.

Borttaget:

Borttaget:

Denna överförs ofta till en kvartenär form (för att göra den mer stabil särskilt vid höga pH) med MeCl som ger akryloyloxyetyltrimetylammoniumklorid (AETAC). Denna kan också betecknas DMAEA-Q eller DMAEA-MeCl eller helt enkelt Q-9 eller "ADAM" (figur 4) [18]. AETAC har också kallats PAM-PE [8] och är den mest använda polymeren i Sverige.

**Borttaget:** [18]

**Formaterat:** long\_text, Teckenfärg: Text 1, Mönster: Inget (Vit)

**Borttaget:** [8]

**Formaterat:** long\_text, Teckenfärg: Text 1, Mönster: Inget (Vit)

*Figur 4. Katjonisk polyakrylamid.*

*Figure 4. Cationic polyacrylamide.*

Avsaknaden av kopolymer, dvs akrylamid homopolymeren, ger en icke-jonisk polymer eftersom den inte har några laddade sidokedjor, se figur 5.

Akrylamid

Polyakrylamid

*Figur 5. Icke-jonisk polymer.*

*Figure 5. Non-ionic polymer.*

Utöver PAM finns det andra varianter av katjoniska polymerer tillgängliga som har granskats i detalj [10] (figur 6). Några naturliga produkter och deras derivat, såsom chitosan, används också inom vattenrening, dock inte så vanligt förekommande i Sverige [19].

**Kommentar [mb6]:** KL har överfört mina kommentarer från sidan 21 och framåt från en papperskopia.

Figur 6. Strukturer av de katjoniska polyelektrolyterna polydiallyldimetyl ammoniumklorid (PDADMAC), polymerer från epiklorhydrin och dimetylamin (ECH/DMA), en naturlig katjonisk polymer (kitosan) and katjoniska polyakrylamider (CPAM eller PAM-PE). Modifierad från Bolto, 2007 [10].

Figure 6. Structures from the cationic polyelectrolytics polydiallyldimethyl ammoniumchloride (PDADMAC), polymer from epichlorohydrine and dimethylamine (ECH/DMA), a natural cationic polymer (chitosan) and cationic polyacrylamides (CPAM eller PAM-PE). Modified from Bolto, 2007[10].

I USA används anjoniska PAM uteslutande i behandlingen av dricksvatten, för avvattnings av avloppsvatten och rötslam, tvätt av frukt och grönsaker, rening av juice och **spad**, i lim och papper **som kommer** i kontakt med livsmedel, förtjockning av djurfoder, i kosmetika, i papperstillverkning etc. Inga negativa effekter på vattenorganismer eller grödor finns dokumenterade [15].

Kommentar [KL7]: ?

Till skillnad från anjoniska PAM har katjoniska PAM visat sig ha en negativ effekt på vissa vattenorganismer, speciellt i rent vatten. Detta sker genom **attraktion** av PAM till hemoglobinet i fiskgälar vilket leder till kvävning. Sojka och Lentz poängterar dock att denna effekt är mycket **buffrad** om PAM används i förorenat vatten [15].

Kommentar [KL8]: Rätt översättning?

Kommentar [KL9]: Rätt översättning i detta sammanhang?

Som nämnts ovan, fås PAM vid polymeriseringsprocessen av AMD<sub>2</sub> och PAM har helt andra kemiska och biologiska egenskaper jämfört med monomeren. AMD är ett kemiskt mycket reaktivt ämne, främst på grund av dubbelbindningen. Polymeriseringsprocessen som ger PAM eliminerar dubbelbindningen och därför är PAM förhållandevis kemiskt inerta under normala förhållanden.

Nedbrytningen av PAM har grundligt granskats av Caulfield et al. (2002) [11] och kan ske genom flera processer:

- Termisk nedbrytning påverkas av faktorer som molekylvikt, kopolymerens sammansättning, syntesprocessen, syrehalt, förekomst av föroreningar, etc. Olika reaktioner (t.ex. imidisering eller imidnedbrytning), kan ske beroende på temperaturen. Mer detaljerad information i Caulfield et al. (2002) [11].
- Fotonedbrytning av PAM är huvudsakligen en process med fria radikaler som kan leda till klyvning av polymerens grundstruktur, tvärbindingar, införande av nya funktionella grupper som omättnad och bildning av lågmolekylära produkter [11]. Dessa irreversibla förändringar svarar för den observerade förlusten av mekaniska och andra fysikaliska egenskaper hos polymeren. Närvaro av syre och föroreningar i systemet kan också ha en accelererande effekt på den observerade nedbrytningshastigheten [11].
- Kemisk nedbrytning av PAM inträffar och det finns gott om studier om detta ämne. Till skillnad från AMD, är PAM inte känslig för nukleofila reaktioner med grundstrukturen eftersom den bara har en enkelbindning mellan kolatomerna [11]. Däremot kan PAMs amid- och estergrupper genomgå reaktioner som hydrolysis [8], [11], (figur 7).

Borttaget: [11]

Formaterat: long\_text, Mönster: Inget (Vit)

Kommentar [KL10]: Rätt översättning?

Formaterat: long\_text, Mönster: Inget (Vit)

Borttaget: [8]

Formaterat: long\_text, Teckensnitt:(Standard) Garamond, 12 pt, Mönster: Inget (Vit)

Borttaget: [11]

PAM-PE

Polyakrylsyra

Kolinklorid

Figur 7. Hydrolysis av PAM-PE [8]

Figure 7. Hydrolysis of PAM-PE [8]

Formaterat: Teckensnitt:10 pt, Kursiv, Engelska (USA)

Ändrad fältkod

Formaterat: Teckensnitt:10 pt, Kursiv, Engelska (USA)

Formaterat: Engelska (USA)

Ändrad fältkod

Formaterat: Teckensnitt:Garamond

Borttaget: [8]

- Mekanisk nedbrytning förändrar polymerstrukturen irreversibelt och orsakas av kemiska reaktioner som initieras av tillförsel av mekanisk energi. Den mekaniska nedbrytningsprocessen kan underlättas genom en rad olika yttre stimuli eller genom direkt mekanisk belastning eller omrörning (fast fas). Tillräcklig energi kan överföras till polymerkedjan och ge klyvning av bindingar och bildning av fria radikaler. Dessa fria radikaler är mycket instabila och kan snabbt bli involverade i andra kemiska reaktioner [11].

Borttaget: [11]

Formaterat: long\_text, Teckensnitt:(Standard) Garamond, 12 pt

- Biologisk nedbrytning kan ske i aeroba eller anaeroba system där PAM-PE kan användas som källa för kol eller kväve.

Biologisk nedbrytning av polymerer sker normalt i två steg. Det första steget omfattar en abiotisk process (utan mikroorganismer) som leder till att antingen sidokedjorna bryts ner och/eller de långa polymerkedjorna bryts ner till molekyler med relativt låg molekylvikt. Den abiotiska nedbrytningen sker antingen genom hydrolys eller oxidation. I det andra steget sker mineralisering av dessa lågmolekylära nedbrytningsprodukter med hjälp av mikroorganismer.

#### 4.1.4 Aerob nedbrytning av polymerer

Aerob nedbrytning av polymerer i jord och slam har rapporterats i flera studier. Wahlberg och Paxéus (2003) [8] undersökte nedbrytning av tre olika kemikalier, en katjonisk polymer, en anjonisk polymer och en kolinklorid i slam och jord. Nedbrytningen i slam av: a) en katjonisk polymer (Zetag 7652) efter 28 dygn, uppgick till 8-9 % och bedöms inte ha någon inneboende nedbrytbarhet; b) den anjoniska polymeren (Magnafloc 165) bröts ned 25 % under 28 dagar i slam och anses ha inneboende nedbrytbarhet; c) kolinklorid visade sig vara fullständigt nedbrytbar. Även studier i jord gjordes med hjälp av  $^{14}\text{C}$ -märkt PAM med märkningen antingen i metylkolen ( $^{14}\text{C}$ -A) eller i kolkedjan ( $^{14}\text{C}$ -B). Mineralisering var mellan 43-45 % för  $^{14}\text{C}$ -A och mindre än 0.5 % för  $^{14}\text{C}$ -B prover [8].

Mineraliseringen av PAM är låg. Exponering för UV-ljus kan dock enligt El-Mamouni et al (2002) [20] ge en ökad benägenhet för mikrobiell tillväxt pga. en minskning i molekylvikt av polyakrylamid efter fotolys. Graden av mineralisering berodde på exponeringstid och den högsta nivån var ca 30 % efter 48 h. Minskningen i molekylvikt gjorde det möjligt för bakterier att absorbera de lågmolekylära oligomererna som ledde till ytterligare biologisk nedbrytning. De kunde dock inte observera att det bildats akrylamid efter fotolys av polymeren. I ett liknande experiment av Kay-Shoemake et al. [21], där ett prov av PAM utsattes för UV-strålning, kunde den resulterande polymeren inte stödja bakterietillväxt. Författarna konstaterade också en minskning av molekylvikten hos polymeren, men den var inte tillräcklig för att polymeren skulle tjäna som enda kolkällan för bakterierna.

Nedbrytbarheten hos linjär PAM studerades av Caulfield m fl [22] i olika miljöer såsom förhöjd temperatur och UV-bestrålning. Studien visade att PAM är stabil under bestrålning med fluorescerande ljus. Lagring i varmt vatten ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ) gav inga detekterbara mängder akrylamid men en viss hydrolys av amidgrupper i sidokedjor kunde observeras. Ingen nedbrytning av PAM under inverkan av ogräsmedel och solljus konstaterades av Ver Vers LM [23]. Undersökningarna har visat att det krävs mer än naturlig utomhusmiljö för att åstadkomma nedbrytning av huvudkedjan i PAM. Gröllmann och Schnabel [24] undersökte den oxidativa nedbrytningen av huvudkedjan i PAM initierad av  $\text{OH}$ -radikaler som angriper polymeren i en vattenlösning. Radikalerna producerades genom att bestråla utspädda polymerlösningar med högenergistrålning. Endast ca 1 % av  $\text{OH}$ -radikalerna initierade brott hos huvudkedjan. Nedbrytning av PAM kan också åstadkommas med hjälp av en lämplig katalysator. Liu med flera [25] har visat att  $\text{Fe(III)-SiO}_2$  fungerar utmärkt som katalysator vid fotooxidativ nedbrytning av PAM i vattenlösningar.

Nedbrytbarheten hos PAM (NALCOTROL II) i laborietester som simulerande naturliga miljöer studerades av Smith m fl [26]. Exponering av PAM utfördes i destillerat vatten och i yt- och grundvatten vid temperatur som varierade mellan 20 och  $33\text{ }^\circ\text{C}$  och med ca 14 timmar solljus/dag i 6 veckor. Deras slutsats var att PAM kan brytas ner till

Borttaget:

Borttaget:

Borttaget:

akrylamid under dessa förhållanden. De använde mätningar av ammoniumkoncentrationen som ett mått på nedbrytbarhet hos PAM och/eller AMD. De visade att ammoniumkoncentrationen ökade när akrylamidkoncentrationen minskade.

I fältförsök utförda i Södra Louisiana (USA) av Kornecki med fler [27] upptäcktes att PAMs effektivitet blev hämmad av ett ovanligt torrt och varmt väder våren 2003. Författarna antyder att detta kunde vara relaterad till nedbrytning av polymeren. Tidigare undersökningar har också antytt att både PAM och AMD bryts ner i jord och vatten. Båda är också mottagliga för biologisk och fotokemisk nedbrytning i varierande grad. Dessutom kan polymeren brytas ner fysikaliskt genom mekaniska krafter i form av nötning, frys- och töjningscykler samt krympning och svällning av partiklar [28].

Katjoniska polymerer har visat sig ge upphov till stark lukt. Genom att tillsätta kalk till röta- och slam innehållande olika polymerer fick forskarna utsläpp av trimetylamin (TMA) [29]. Speciellt akrylamidbaserade polymerer utgjorde en dominerande källa till TMA-bildning. Det inledande esterhydrolysstegets verkar vara biologiskt betingat, men det följande steget sker på grund av den alkaliska miljön.

Nakamiya et al (1997) [30] undersökte nedbrytning av polyakrylamider med enzymer från bakterier. De konstaterade att det lignin nedbrytande enzymet hydrokinonperoxidas, från bakterien *Azotobacter beijerinckii* HM121, kunde bryta ned olika syntetiska polymerer inklusive polyakrylamider. Enzymextraktion och tillsättning av enzymet till polymerprovet kunde alltså övervinna begränsningen i upptag av högmolekylära polymerer i biologiska celler [11], [30].

Calker-Scott [31] har rapporterat att PAM bryts ner till akrylamid och akrylat som anses vara en teratogen (ett kemiskt ämne som orsakar fosterskador). Det finns studier som rapporterar delvis motstridiga resultat. Smith E, et al [32] rapporterar att fri akrylamid bildas vid exponering av polyakrylamid för solljus eller vid förhöjd temperatur medan Leonard och Vers [33] rapporterar att akrylamid inte bildas vid nedbrytning av PAM.

#### 4.1.5 Anaerob nedbrytning av polymerer

Det finns mycket lite information om polymerer och anaeroba processer. Denna del har delats upp i två delar. I den första delen diskuteras några få artiklar om nedbrytning av PAM och den andra delen handlar om effekten av PAM i biogasprocessen.

##### Anaerob nedbrytning av PAMs

Schuman och Kunst (1991) studerade nedbrytning av anjoniska och katjoniska  $^{14}\text{C}$ -märkta PAM i anaeroba tester. Det  $^{14}\text{C}$ -märkta kolet var bundet i grundstrukturen. Ingen polymer bröts ned i någon större utsträckning. Den katjoniska polymeren var främst (88,5 %) associerad med den fasta fasen och endast 2,2 % av  $^{14}\text{C}$  återfanns i gasfasen. De anjoniska polymererna gav 3,4 % mineralisering [34].

Chang et al (2001) testade aerob och anaerob nedbrytning av ett PAM-PE flockningsmedel (Percol eller Zetag 787, Ciba Geigy) [35]. De katjoniska funktionella grupperna frigjordes genom hydrolys och bröts ned delvis av både aeroba och anaeroba kulturer. Den återstående akrylamiden eller akrylatstrukturen förblev dock intakt [35].

Borttaget:

Borttaget: d

Borttaget:

Borttaget: d

Borttaget: t

Borttaget: s

Borttaget: F

**Kommentar [KL11]:** Rätt översättning? Kanske "...polymeren återfanns främst..."

**Formaterat:** long\_text, Mönster: Inget (Vit)

Borttaget: [35]



Schumann and Kunst [34] studerade bionedbrytbarhet hos både anjonisk och katjonisk  $^{14}\text{C}$ -märkt PAM i aktiverat slam. Resultatet från studien var att ingen av polymererna kunde brytas ner biologiskt varken under aeroba eller anaeroba förhållanden (endast ca 2 % av  $^{14}\text{C}$  var i gasfas). Det sättet på vilket polymererna var märkta begränsar den erhållna informationen endast till huvudkedjan.

### Effekt av polymerer på den anaeroba rötningsprocessen

I litteraturen ges motstridiga uppgifter om flockningsmedlens inverkan på slamrötning. Gosset et al (1978)[36] rapporterade att kvoten metanproduktion och VS-nedbrytning i avloppsslam sjönk i närvaro av organiskt fällningsmedel (Magnifloc 509-C, American Cyanamid Co, Wayne, NJ, USA).

I studier genomförda av Chu et al (2003) [37] om anaerob nedbrytning av polyelektrolytbehandlat slam konstaterades att tillsättning av katjoniska polyelektrolyter (T-3052, Kai-Guan Inc., Taiwan) i höga doser ( $>15$  g/kg DS) kan hämma nedbrytningens effektivitet påtagligt, förmodligen på grund av bildandet av större flockstorlek och begränsning av massutbyte.

Bolzonella et al (2005) [38] studerade påverkan av katjoniska flockningsmedel (Praestol K233L, Stockhausen GmbH, Tyskland), (polyelektrolyter) på anaerob nedbrytning av aktiverat slam som innehöll flockningsmedel av katjoniskt PAM. Satsvisa och kontinuerliga processer kördes med ökande mängder av katjoniska polymerer. Tillsättning av katjoniska flockningsmedel påverkade inte signifikant rötningens prestanda. Biogasproduktionen var nästan densamma för alla doser och ökade något med de högsta doserna, förmodligen p.g.a. biomassans anpassning och en viss biologisk nedbrytbarhet av flockningsmedlet. Kinetiska studier bekräftade också detta och första ordningens reaktionskonstant var omkring  $0,10$  dygn $^{-1}$ , oberoende av flockningsmedlets koncentration. Å andra sidan observerades närvaro av de typiska funktionella grupperna av flockningsmedel i reaktorns supernatant med spektrofotometrisk analys. Författarna föreslog mer undersökningar för att verifiera det slutliga ödet för långlivade organiska föroreningar som polyakrylamid eller polyakrylat.

I en test med 500 ml serumflaskor undersökte Tezel et al. [39] effekten av katjoniska (RS698) och anjoniska (RS460, R-Square Products Inc., Gainesville, GA, USA) polyelektrolyter (enstaka eller i kombination) för anaerob nedbrytning av processvatten från fjäderfåhantering. Det visade sig att polyelektrolyter (enstaka eller i kombination) inte hade någon negativ inverkan på processen.

Anjoniska PAM (Magnafloc LT27AG) kan användas som kvävekälla i N-begränsade miljöer (Haveroen et al (2005) [40]). Mikroorganismer från två avfallskällor, dels från bearbetning av oljesand och dels från inhemskt anaerobt avloppsslam användes, med bensoat eller acetat som kol- och energikällor. I varje ymp-substratkombination erhöles polyakrylamidstimulerad metangasproduktion, vilket tyder på att polyakrylamid kan stimulera mikrobiell aktivitet i anaeroba miljöer som är rika på fermenterbara kolkällor men saknar kvävekällor. Dessutom ändrade inte närvaron av PAM metanutbytet i någon av de ursprungliga anrikningsmikrokosmerna.

Borttaget: för att

Campos et al (2008) [41] studerade nyligen rötning av den fasta fraktionen av svinflytgödsel som separerats med katjoniskt PAM (artikeln ger ingen ytterligare information om polymeren som användes i studien) vid olika doser, för att karaktärisera denna fasta fraktion och studera anaerob nedbrytbarhet och toxicitet av PAM. Syftet var att fastställa om polymeren eller dess eventuella nedbrytningsprodukter kan påverka anaeroba mikroorganismer under röttningsprocessen av svingödselvatten. Anaerob toxicitet av PAM, eller av dess nedbrytningsprodukter, observerades inte för koncentrationer lägre än 415 g PAM/kg TS. Användningen av en PAM-koncentration högre än 12 g/kg TS hade två effekter: a) högre (3x) torrsubstans i den fasta fasen, b) symptom på hämning av hydrolysfasen, troligen beroende på den starka kolloidala aggregeringen och hämning av det metanogena steget från fritt ammoniakväve.

#### 4.1.6 Analyismetoder

Aerob och anaerob bionedbrytning av flockningspolymer studerades av Chang med flera [35]. De använde Biochemical oxygen demand (BOD) mätningar vid utvärderingen av polymerens bionedbrytbarhet under aeroba förhållanden. Metoden finns beskriven i Standard Methods APHA (American Public Health Association). För att simulera en anaerob miljö använde Chang "serum bottle test" med referens till Owen et al 1979, Water Research 13: 485-492. Ympen hämtades från en rötkammare och själva testet genomfördes vid 35 °C.

Borttaget: [35]

Borttaget: t

Wahlberg och Paxéus [8], använde metoder enligt OECD 302 C, Modified MITI (II) (OECD Guidelines) för att bestämma den inherenta aeroba bionedbrytbarheten hos PAM. Natriumbensoat användes som referens och nedbrytbarheten uppmättes som ackumulerad BOD (Biochemical Oxygen Demand). För att studera nedbrytbarhet i jord använde Wahlberg och Paxéus två typer av <sup>14</sup>C-märkta polymerer; en där den radioaktiva märkningen satt i sidokedjan, på metylkolen i den kvartära aminen och en som var märkt i huvudkedjan av PAM. Den eventuella bionedbrytbarheten detekterades som produktion av <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> och <sup>14</sup>CH<sub>4</sub> kvantifierad genom vätskescintillationsmätning (LSC).

Borttaget: [8]

Borttaget: metod

Scott med flera [42], studerade mekanisk nedbrytning av högmolekylära PAM (homo- och sampolymerer) under olika blandningsförhållanden. Minskningen i molekylvikten som orsakades av skjuvkrafterna bestämdes med Multiangle light scattering (MALS) metoden.

Borttaget: [42]

Nedbrytbarheten hos PAM under simulerad utomhusexponering studerades genom att bl a mäta mängden bildad akrylamid och ammonium [26]. Akrylamid analyserades med HPLC (high-performance liquid chromatography) med ett Perkin-Elmer instrument Series 2 vätskekromatograf (Norfolk, CT) med en Perkin-Elmer LC- 55 B spektrofotometrisk detektor. Ammonium analyserades kolorimetriskt (färgmätning) med Techicon Auto Analyzer.

Borttaget: [26]

Lanthong [43] med flera har demonstrerat användbarheten av FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) teknik för karaktärisering av nya syntetiserade sampolymerer. Många specifika toppar ger möjlighet att identifiera olika material. Till exempel indikerar toppar vid 3400, 1650 och 1600 cm<sup>-1</sup>, en N-H sträckning, en C=O sträckning respektive en N-H böjningsvibration från amidgrupper, vilka är karaktäristiska för —CONH<sub>2</sub> gruppen i akrylamid. Ytterligare specifika toppar kan finnas vid 1411 cm<sup>-1</sup> för —C—N sträckning och en svag topp vid 765–710 cm<sup>-1</sup> för N—H ur plan böjningsvibration.

Borttaget: [43]

Formaterat: Teckensnitt:

Borttaget: ,

Borttaget: indikerar

Borttaget: och

## 4.2 Myndigheter och lagstiftning

Genom intervjuer via telefonsamtal och e-post och/eller information från myndigheters hemsidor har information om myndigheters syn på polymeranvändning inhämtats. Kontaktade myndighetspersoner fick besvara följande frågeställningar:

- Finns det lagstiftning som reglerar polymeranvändning på biologiska behandlingsanläggningar (biogasanläggningar eller avloppsreningsverk)?
- Har frågeställningen om polymeranvändningen varit uppe till diskussion tidigare?
- Har du/ni någon personlig åsikt om polymeranvändningen?

De myndigheter eller organisationer som kontaktades var; Kemikalieinspektionen, Livsmedelsverket, Naturvårdsverket, Jordbruksverket och Skogsstyrelsen.

### Kemikalieinspektionen

Kemikalieinspektionen anser att de polymerer som är aktuella i detta sammanhang, för avvattnings av biogödsel, inte kan anses vara skadliga för levande organismer och miljö. Vidare anser kemikalieinspektionen att eftersom de aktuella polymererna är godkända för rening av dricksvatten kan de även användas i biogasprocessen. Gränsvärde för halten restmonomer av akrylamid i dricksvatten är 0,10 µg/l. Polymeren polyakrylamid räknas inte heller som något persistent ämne (långlivad organisk förening) och tas inte upp i människokroppen. Det är polyakrylamidens monomer, akrylamid som kan vara skadlig, cancerogen, och har därför riskfrasen R45 vilket innebär att den är ett utfasningsämne [44]. Enligt Lund, Kemikalieinspektionen, har polymertillverkare successivt minskat halterna av fria monomerer i polymererna [44], [45].

Borttaget: de

### Livsmedelsverket

I Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten [46] finns reglerat om gränsvärden avseende akrylamid.

*5 § Dricksvatten får inte innehålla några ämnen som används vid beredning eller distribution av dricksvatten, eller föroreningar som har samband med sådana ämnen, i högre halter än som är nödvändigt för att tillgodose ändamålet med användningen.*

*Dricksvatten får inte heller innehålla material från installationer som används vid beredning eller distribution av dricksvatten, eller ämnen som har samband med sådana material, i högre halter än som är nödvändigt för att tillgodose ändamålet med användningen av materialen.*

I föreskriftens bilaga 1 ”Processkemikalier för beredning av dricksvatten” anges att för polyakrylamid, som används för beredning av dricksvatten, får den genomsnittliga doseringen inte överstiga 0,5 g/m<sup>3</sup> räknat som aktiv substans. Ytterligare får monomerhalter i polyakrylamid maximalt uppgå till 500 mg/kg.

Gränsvärde för när dricksvatten klassas som otjänligt avseende halten akrylamid finns angivet. Den beräknade mängden akrylamid i dricksvatten får ej överstiga 0,10 µg/l. Det är halten restmonomer i dricksvatten som teoretiskt beräknas och anges som parametervärde.

Borttaget: ,

Borttaget: d

### Jordbruksverket

Jordbruksverket [47], [48] uppger att det inte finns någon specifik lagstiftning som reglerar vad gödsel får innehålla avseende polymerer. Däremot hänvisar de till att ”försiktighetsprincipen” i Miljöbalkens allmänna hänsynsregler [49] gäller.

*”2 kap Miljöbalken*

*Om någon vill göra något, eller tänker göra något, som kan få inverkan på miljön eller på människors hälsa, ska de allmänna hänsynsreglerna följas om inte åtgärden är av försumbar betydelse med hänsyn till balkens mål. Syftet med reglerna är framför allt att förebygga negativa effekter och att miljöhänsynen i olika sammanhang ska öka.”*

### Naturvårdsverket

Naturvårdsverket uppger att de inte har någon kännedom om huruvida polymerer kan medföra några problem i biogasprocessen eller då biogödsel, alternativt avloppsslam som innehåller polymerer sprids på marken [50].

### Skogsstyrelsen

Skogsstyrelsen kan inte uttala sig om huruvida polymerer är skadliga för skogsmark eller inte. De saknar underlag för att uttala sig i frågan, skogsstyrelsen är dock mycket intresserad av att fortsatta studier inom området sker. Vid gödsling på skogsmark sker ingen omblandning, så som det gör vid spridning på jordbruksmark då gödseln plöjs ner i åkern. I stället läggs gödseln ovan mark och den hamnar i märlagret, det översta lagret där organiskt material ansamlas. Att sprida pelleterad biogödsel på skogsmark är inget som har genomförts tidigare enligt Lomander på Skogsstyrelsen [51]. Lomander säger att spridning av biogödsel, vilken har sitt ursprung från matavfall, gödsel, livsmedelsavfall och slakteriavfall, är något som skogsstyrelsen kan se som positivt, men vill se vidare utredning inom området.

### REACH

Vid granskning av säkerhetsdatablad för några olika polymerer, vilka framkommit vid enkätundersökningen (se kapitel 4.3), anges att halten av akrylamid-monomeren ska vara  $\leq 2\%$ . Då halten av akrylamid understiger  $2\%$  är den undantagen från REACH<sup>5</sup>, en kemikalielagstiftning som gäller direkt i Sverige. Vid sökning på Kemikalieinspektionens hemsida om polymerer finns följande avsnitt i REACH som handlar om polymerer och huruvida de ska registreras eller ej [52].

<sup>5</sup> REACH är en kemikalielagstiftning som ersätter stora delar av de kemikalieregler som gällde före den 1 juni 2007 i EU och i Sverige. Reglerna finns i en EG-förordning och ska därför tillämpas direkt av företagen, utan att översättas i svenska regler. Reach står för Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. På svenska: Registrering, utvärdering, godkännande och begränsning av kemikalier. Förordningen trädde i kraft inom hela EU den 1 juni 2007, men bestämmelserna i Reach börjar gälla stegvis.

Borttaget: t

Borttaget: s

Polymerer är undantagna från registrering enligt artikel 2. 9 i Reach-förordningen. Enligt artikel 6.3 måste emellertid monomerer och andra ämnen, som inte redan har registrerats av en aktör i distributionskedjan, registreras om de uppfyller båda dessa krav:

1. Polymeren består av minst 2 viktprocent sådan monomer eller andra ämnen i form av monomeriska enheter och kemiskt bundna ämnen.
2. Den totala mängden av sådana monomerer eller andra ämnen i bunden eller obunden form uppgår till minst 1 ton per år.

I Reach-förordningen definieras polymer i artikel 3.5 och monomer i artikel 3.6.

Kommissionen kan också enligt artikel 138.2 i Reach-förordningen komma att lägga fram lagförslag med krav på registrering av polymerer när ett praktiskt och kostnadseffektivt sätt kan etableras för att välja ut polymerer för registrering och som grundar sig på tekniska och vetenskapliga kriterier. Detaljerade riktlinjer och praktiska exempel finns i "Vägledningen om monomerer och polymerer".

### 4.3 Enkätundersökning

Enkäten skickades ut till ca 50 tänkta polymeranvändare, både biogasanläggningar och avloppsreningsverk. De flesta av enkäterna skickades ut till avloppsreningsverk då dessa är de stora användarna av polymerer. Svarsfrekvensen vid enkätundersökningen var mycket låg, totalt har tolv svar kommit in där tre kom från biogasanläggningar och nio från avloppsreningsverk. Resultaten från enkätundersökningen redovisas nedan i löpande text samt i tabellform, sammanställning av svar från biogasanläggningar i bilaga 2 och från avloppsreningsverk i bilaga 3.

#### 4.3.1 Polymeranvändningen på biogasanläggningar

Två av de tre biogasanläggningarna som besvarat enkätundersökningen anger att de använder sig av polymerer för att avvattna biogödsel. Den tredje biogasanläggning tar emot livsmedelsavfall som när det anländer till biogasanläggningen redan är avvattnat med hjälp av polymerer, därefter avvattnas substratet ytterligare med hjälp av polymerer innan substratet går in i biogasreaktorn.

Två anläggningar använder katjoniska polymerer och en anläggning använder anjoniska polymerer. Ingen av de svarande anläggningarna använder några metallsalter i biogasprocessen. Dock har en av anläggningarna uppgett att de tidigare använde sig av Ekofloc 91 (polyaluminiumhydroxiklorid).

Biogasanläggningarna som besvarat enkätundersökningen anger att polymeren ska användas för att koncentrera torrsustans (TS), suspenderat material (SS), fosfor (P) samt kväve (N) i fastfasen. Förutom dessa användningsområden anger en av de svarande anläggningarna att en önskvärd egenskap hos polymeren är att den ska kunna fälla grönsaksslam.

Enligt enkätundersökningen används följande kriterier när en polymer ska införskaffas till biogasanläggning:

”Polymeren ska ge tillräcklig TS-halt på slammet och bra susp. på rejektet samt det ska vara ekonomisk att använda den.”

”Att den ska bilda stora och starka flockar som går att separera”

Två av biogasanläggningarna anger att det inte vet vad som händer med polymeren i biogasprocessen. En biogasanläggning uppger att polymeren tillsätts efter rötningen och att den till viss del bryts ned i biogödsellagret.

Biogasanläggningarna som svarat på enkätundersökningen har angett vilken sorts polymer/polymerer som används vid deras biogasproduktion. Totalt används fyra olika sorters polymerer på de tre biogasanläggningarna, tre av dessa polymerer är katjoniska och en är anjonisk. De avvattningsutrustningar som används vid anläggningarna är skruvavvattnare, dekantercentrifug och silbandsavvattnare. I bilaga 2 redovisas en sammanställning över biogasanläggningarnas svar från enkätundersökningen.

### 4.3.2 Polymeranvändningen på avloppsreningsverk

Avloppsreningsverken som svarat på enkäten uppger att de använder polymerer för avvattnings av slam. Ett reningsverk har angett att de tar emot substrat vilket innehåller polymerer när det kommer till reningsverket och ytterligare ett reningsverk anger att polymer används till förfällning i en försedimenterare.

Två avloppsreningsverk använder sig av både katjoniska och anjoniska polymerer, resterande sju reningsverk använder sig endast av katjoniska polymerer. Inget av de svarande reningsverken använder oladdade eller andra sorters polymerer till exempel stärkelsebaserade. Alla reningsverk som svarat på enkäten är överens om att polymererna som de använder är effektiva och de labbtestar alltid polymererna före inköp.

Två av reningsverken uppger att de förutom att rena avloppsvatten även tar emot substrat från livsmedelsindustrin vilket de samrötar med avloppslammet i sin biogasprocess.

Avloppsreningsverken som besvarat enkätundersökningen uppger att polymererna ska användas för att koncentrera torrsubstans (TS), suspenderat material (SS), fosfor (P) samt kväve (N) i fastfasen. Förutom ovan nämnda egenskaper hos polymererna anger avloppsreningsverken att önskvärda egenskaper hos polymererna är:

- Pulverform, granulat, gärna lättnedbrytbar och ej toxisk
- Miljöriktig
- Säker/lätthanterlig ur arbetsmiljösynpunkt
- Bra effekt
- Billig, effektiv, ska innehålla låga halter av tungmetaller

De kriterier som används när en polymer ska införskaffas till ett avloppsreningsverk är enligt enkätundersökningen:

- Låg monomerhalt, max 0,1 %.
- Separering av lösta ämnen som N och K.
- Helst förnyelsebar råvara till polymeren.
- Funktion: skall ge hög TS med minsta möjliga dos.
- Bästa möjliga (med acceptabel funktion) ur miljösynpunkt.
- Bra effekt med så lite polymerer som möjligt.
- Billig, effektiv, innehålla låga halter av tungmetaller.
- Pris efter upphandling.
- Fullskalekörning ger bäst pris/kg avskilt slam
- Skall ge tillräcklig TS-halt på slammet och bra susp på rejektet samt vara ekonomisk att använda.

Ett reningsverk uppger att de tror att polymeren bryts ner i biogasprocessen. Övriga åtta reningsverk anger att de inte har någon kunskap om vad som sker med polymeren i biogasprocessen.



Åtta reningsverk har angett vilka sorters polymerer som används vid respektive reningsverk, totalt används 15 olika sorters polymerer vid dessa åtta reningsverk. Övervägande är det katjoniska polymerer som används (11 st) medan ett reningsverk angett att de använder anjonisk polymer och tre reningsverk ej angett vilken laddning polymeren har. Två reningsverk har uppgett att de använder samma polymer, ”Zetag 8165” de övriga reningsverken använder olika sorters polymerer. Den avvattningsutrustning som används tillsammans med polymeranvändningen är centrifug, silbandsavvattare, bandförtjockare och skruvavvattare. I bilaga 3 redovisas en sammanställning över avloppsreningsverkens svar från enkätundersökningen.

#### 4.4 Konsekvensanalys

Konsekvensanalys för polymeranvändning på rötningsanläggningar har utförts av Håkan Enocksson på Läckby Water/Purac. Enocksson har stor kunskap om hur en biogasanläggning ska optimeras för att erhålla en säker kvalitet samt drift och underhåll med god ekonomi.

##### 4.4.1 Användning av polymer i biogasanläggningar

Användning av polymerer på biogasanläggningar sker nästan uteslutande i samband med:

- Förtjockning av inkommande substrat
- Avvattning av rötat substrat
- Rejektvattenbehandling från substratavvattningen

Den viktigaste anledningen till att substratet förtjockas är att anpassa volym för optimal transport till biogasanläggningen samt att anpassa volym och TS-halt på inkommande substrat till rötningen.

Avvattning av rötat substrat sker i syfte att anpassa volym och TS-halt för olika avsättningskrav. I samband med rejektivattenbehandling används polymer bland annat för att förbättra sedimenteringsegenskaperna i samband med slamavskiljning.

Det vanligaste och mest effektiva sättet att förtjocka substratet är med mekaniska förtjockare och avvattare. I vissa fall används även gravitationsförtjockare men dessa är normalt sett mindre effektiva. Tillsätts polymerer ökar kapaciteten och TS-halten, dessutom förbättras rejektivattnets kvalitet.

##### 4.4.2 Anpassning av substrat för rötningsprocessen

En biogasanläggnings funktion och ekonomi är mycket beroende av vilka substrat som rötas och under vilka förutsättningar som den rötade biogödseln kommer till användning. De flesta biogasanläggningar är därför anpassade att kunna ta emot flera typer av organiska substrat.

Exempel på inkommande substrat till biogasanläggningar är:

- Källsorterat matavfall
- Livsmedelsavfall från livsmedelsproduktion
- Grödor odlade för tillverkning av biobränsle
- Slakteriavfall

**Kommentar [KL12]:** Det fattas fortfarande referenser till detta kapitel! Även om Enocksson är mkt kunnig är det god sed att använda referenser till påståenden.

**Borttaget:** och

**Kommentar [KL13]:** Tips: Flytta denna delrubrik till inledningen/början av rapporten! Ger bra introduktion.

- Gödsel

Karaktären på dessa substrat är mycket olika och kan även variera kraftigt i mängd beroende på tillgång och leveranssätt. Det ställs därför krav på flexibilitet hos anläggningarna, att ta emot och förbehandla de olika substraten, till en homogen massa innan rötning och biogasproduktion.

Två huvudparametrar för en väl fungerande röttningsprocess och gasproduktion är uppehållstiden samt TS/VS-belastning för röt-kammaren. Båda parametrarna är beroende av att flödet, det inkommande blandade substratet, håller så konstant önskad TS-halt som möjligt. Således måste substrat med låg TS-halt (t.ex. flytgödsel) förtjockas innan rötning, om de inte finns tillgängligt substrat med hög TS-halt att blanda det med. Motsatt behöver, t.ex. efter spädning, substratet förtjockas för att erhålla optimal TS-halt och volym för röttningsprocessen.

**Kommentar [KL14]:** Ref till detta? Det finns andra lösningar, t ex tak på pumpbrunn.

**Kommentar [KL15]:** Meningsbyggnad?

En annan viktig faktor är materialets transportbarhet (pumpar, transportskruvar etc.) vilket också ställer krav på substratets TS-halt. Ytterligare en anledning till att behöva anpassa TS-halten är specifika förbehandlingsbehov av substraten. Vid sandavskiljning i cykloner krävs till exempel att substratet späds före cyklonerna för att sedan förtjockas före röttningsprocessen.

Vid reningsverk kan polymer även användas i vattenfasen i syfte att förbättra sedimenteringsegenskaperna i samband med slamavskiljning.

#### 4.4.3 Anpassning av rötat substrat för optimal avsättning

Avsättningen för det rötade substratet är av stor betydelse för biogasanläggningarnas ekonomi. Stora krav finns på att kunna anpassa biogödseln efter slutanvändarens behov.

Normalt sett sker avvattning i syfte att separera det rötade substratet i en gödsel-fraktion och en vätskefraktion. Detta ger en delvis koncentrerad av N och P i gödsel-fraktionen. Vätskefraktionen kan användas för spädning av inkommande substrat vid behov. Alternativt måste det renas innan utsläpp till recipient.

Önskad effekt för avvattningen av biogödsel, avseende volym och TS-halt, måste anpassas efter slutanvändarens behov gällande:

- Transportkostnader
- Spridningsteknik

I vissa fall sker en ytterligare separering av vätskefraktionen för att erhålla t.ex. N- och P-koncentrat. Exempel på sådana tekniker är ammoniakstripping och ultrafiltrering. Vid användandet av dessa tekniker är det av stor vikt med en väl fungerande mekanisk förseparering av substratet.

**Borttaget:** i

Utöver olika aspekter kring transporter av substrat finns det andra problemområden kopplade till hanteringen av oavvattnad biogödsel t.ex. behov av omrörning i lager och igensättning av rörledningar, spridarutrustning etc.

**Kommentar [KL17]:** Referenser till detta. Här brukar man argumentera tvärtom – att rötad gödsel är mer homogen och lättflytande än örötad gödsel => mindre risk för igensättning.

#### 4.4.4 Referensanläggningar och deras behov

Förutom konsekvensanalysen ovan, beskrivs två verkliga fallbeskrivningar, en för Skellefteå Biogasanläggning och Tuvans avloppsreningsverk [3] och en för Söderåsens Biogasanläggning och bioslam från Findus [2].

##### Skellefteå Biogasanläggning och Tuvans avloppsreningsverk

Biogasanläggningen i Skellefteå invigdes 28 feb 2007 och byggdes för att ta hand om kommunens utsorterade matavfall och producera fordonsgas. Biogasen är klassificerad enligt certifieringssystemet SPCR 120 som en A-anläggning (med termofil rötning), vilket innebär att den förutom hushållsavfall även tar in slakteriavfall, fett, fiskrens m.m.

Polymerer används idag för avvattning av biogödsel och avvattningen sker med hjälp av en skruvavvattare. Tillsättningen av polymer sker på två punkter efter biogödsellagret. Först tillsätts en polyamin, Magnafloc LT 32, därefter i tillsatspunkt två, blandas en katjonisk akrylamid (Zetag 8185) in i biogödseln före avvattningssteget. Rejektvattnet som bildas vid avvattningen leds till Tuvans reningsverk som är belägen intill biogasanläggningen. Utgående TS-halt från biogödsellagret är ca 1,7 % och efter avvattningssteget ca 20 %. Idag transporteras den avvattnade biogödseln med lastbil och används som täckningsmaterial vid gruvor, deponier och liknande. Under 2009 producerades 1755 ton avvattnad biogödsel på biogasanläggningen. Visionen är dock att biogödseln i framtiden ska torkas till pellets (TS-halt 90-95 %) och användas som gödsel på produktiv mark. På anläggningen finns det en torkanläggning för detta vilken togs i drift under 2010 (i nuläget körs endast avloppsslam från avloppsreningsverket i denna).

**Kommentar [KL18]:** Skogs- och/eller jordbruksmark?

Skellefteå kommun bedriver sedan en tid tillbaka ett skogsgödlings-projekt med SLU, som hittills har visat ett mycket bra resultat. Projektet bygger på att avloppsslam/biogödsel skall spridas som pellets i skog och mark. Projektet har även lett till ett ökat intresset för att certifiera sin produkt "torkad och pelleterad biogödsel". I nuläget är dock en certifiering av biogödseln enligt SPCR 120 ej möjlig då polymerer används vid avvattningen, vilket inte är godkänt enligt certifieringsreglerna, och utan avvattning kan inte heller någon pelletsproduktion ske.

**Borttaget: r**

Intill Skellefteå biogasanläggning ligger Tuvans reningsverk, vilket är det största reningsverket i Skellefteå kommun. Reningsverket tar hand om centralortens avloppsvatten samt slam från yttre reningsverk. Det slam som uppstår vid reningen av spillvattnet rötas genom mesofil rötning, avvattnas och torkas till slampellets. Tuvans reningsverk och biogasanläggningen är två helt separata processer med egna rötkammare och avvattningslinjer.

På Tuvans reningsverk används tre olika sorters polymer som tillsätts vid tre olika platser på reningsverket. Magnafloc 919 (en polyakrylamid) används efter biosteget i eftersedimenteringsbassängen för att "polera" utgående vatten. Det slam som uppstår i sedimenteringsbassängerna passerar sedan en slamsil/rensavskiljare för att ta bort fibrer som kan orsaka problem i rötkammaren. Innan slammet pumpas in i rötkammaren går det via en bandförtjockare för att öka TS-halten till ca 5-6 %. För att kunna förtjocka slammet tillsätts Zetag 7550 (katjonaktiv polyakrylamid). Därefter rötas materialet, innan det återigen avvattnas med en skruvavvattare till ca 20 % för att kunna torkas till pellets (TS 90-95%). Före skruvavvattaren tillsätts Zetag 8185 (katjonisk akrylamid) [3].

Skellefteå biogasanläggning behöver avvattna biogödseln för att minska antalet transporter med biogödsel samt få avsättning för sin biogödsel. Enligt Skellefteå biogasanläggning kan detta endast ske genom att polymerer tillsätts i processen.

### Söderåsens biogasanläggning och bioslam från Findus

Söderåsens biogasanläggning tar emot substrat från Findus i form av avvattnat livsmedelsavfall som levereras från Findus reningsverk. Livsmedelsavfallet från Findus reningsverk består av bioslam från livsmedelsindustri vilket produceras i två parallella aktivslamanläggningar med ytluftare.

Den största belastning på reningsverket är under ärtsåsongen, från mitten av juni till slutet september, eller vad skördeperioden medger. Därefter minskar belastningen något fram till december månad då spenat, morot etc. processas i fabriken. Under januari till maj är belastningen som lägst och då används endast en av de två aktivslamanläggningarna.

Under ärtsåsongen avvattnas bioslammet kontinuerligt i Findus egna slamavvattningsutrustningar till ca 14-15 % TS. Bioslammet körs sedan i containrar till biogasanläggningarna i Wrams Gunnarstorp och Falkenberg. Efter ärtsåsongen avvattnas bioslammet endast under dagtid och vid behov. Ytterligare sker pumpning av bioslam till Söderåsens biogasanläggning från en så kallad slamsilo med ca 2,5 % TS. Pumpning av bioslam sker hela tiden parallellt med avvattning på reningsverket.

Vid avvattningen på Findus reningsverk används järnklorid och katjonisk polymer (Zetag 8140). Vid svåravvattat eller åldrat bioslam tillsätts också Magnafloc LT32, detta sker dock endast vid några få tillfällen. Förbrukningen av polymer (Zetag 8140) är ca 1-1,2 kg/ton TS. Den totala mängd avvattnat 14-15%-igt slam är 3680 ton/år för 2008.

När bioslammet (2,5 % TS) kommer till Söderåsens biogasanläggning avvattnas det på ett viraband till ca 7-8 % TS och då framförallt med hjälp av Magnafloc LT 32. Vid vissa perioder tillsätts också en flytande katjonisk polymer, Zetag XT 60. Förbrukningen är 10-12 kg/ton TS av Magnafloc LT32 och 2-2,3 kg/ton TS av Zetag XT 60. Den totala mängd bioslam som har avvattnas på Söderåsens Biogas är ca 360 ton TS under år 2008.

Vid ansökan av certifiering SPCR 120 av biogödsel från Söderåsens Biogasanläggning godkändes inte biogödseln eftersom polymerer användes vid anläggningen. Dock hade de inga synpunkter på det bioslam vilket avvattnats vid Findus reningsverk och transporteras direkt till biogasanläggningen<sup>6</sup>. Slammet som avvattnas på biogasanläggningen innehåller mindre mängd polymer då avvattningen endast sker till ca 7-10 % TS mot ca 15 % TS på reningsverket [2].

Således, det råder en viss förvirring hos både Söderåsens biogasanläggning och livsmedelsproducenten Findus, detta eftersom det är accepterat att ta emot substrat till biogasanläggning vilket har avvattnats med hjälp av polymerer innan det anlände biogasanläggningen. Samtidigt är det inte godkänt att använda polymerer för att höja TS-

<sup>6</sup> Inkommande substrat har bedömts utifrån att tidigare ha varit KRAV godkänt. Dock är det utifrån certifieringssystemet SPCR 120 ej tillåtet att använda polymerer som tillsats- eller processkemikalie på biogasanläggningen.

Borttaget: e

Borttaget: s

halten som processhjälpmedel då substratet anlät biogasanläggningen. Söderåsens biogasanläggning strävar efter att kunna certifiera sin biogödsel, detta efterfrågas även av de lantbrukare som tar emot biogödseln som gödningsmedel.

## 5 Resultatanalys

Polyakrylamid (PAM) och akrylamid (AMD) är de polymerer som enligt enkätundersökningen var vanligast förekommande på biogasanläggningar och avloppsreningsverk. Litteraturstudien har därför fokuserat på dessa polymerer. I litteraturstudien framkom det att (PAM) kan brytas ner både aerobt och anaerobt. Vid nedbrytning av PAM kan denna delas in i två huvudkategorier: nedbrytning av a) sidokedjor och, b) polymerens grundstruktur. Data i litteraturen visar att nedbrytning av PAM huvudsakligen sker genom frigörande och nedbrytning av sidokedjor. Den lågmolekylärprodukt (kolinklorid) som bildas är vattenlöslig och biologisk nedbrytbar. Det finns inga studier som visar att grundstrukturen i polymeren bryts ner. Det finns både rapporter att nedbrytning av PAM bildar AMD och att det inte gör det. Med dagens information är det svårt att förutse de långsiktiga konsekvenserna av användande av PAM i biogödsel. Det är svårt att finna studier som handlar om nedbrytning av polymerens grundstruktur.

Rapporterade effekter av PAM på biogasprocessen är motstridiga, en del studier visar medan andra inte visar, att det finns några inhiberande effekter på biogasprocessen. Det tycks som om flockstorleken på substrat behandlat med PAM är viktig för produktionen av biogas. Typen och storleken på flockarna kan begränsa massutbytet (påverkan på tillgängligheten av kol). Resultat visar också på att polyakrylamid kan stimulera mikrobiell aktivitet i anaeroba miljöer om de är rika på fermenterbara kolkällor men saknar kvävekällor. Dock är det mer förekommande i biogasanläggningar att det råder brist på kolkällor varför detta inte tros vara ett problem för anläggningarna.

Polymerens egenskaper (laddningstäthet, molekylvikt, struktur) och substrattyp bestämmer flockarnas egenskaper. Så kan till exempel två polymerer med samma laddningstäthet men med olika molekylvikt (Mw) ge mycket olika avvattningseffektivitet och flockstorlek (ej publicerade data från SLF-projekt Gödsel vid JTI) [7]. Studierna som rapporteras i litteraturen använder olika typer av PAM och i vissa fall har de utslutit att rapportera egenskaperna hos de studerade PAM. Detta är troligen förklaringen till de motstridiga resultaten.

Om polymerer ackumuleras i marken beror på om de är stabila eller bryts ner. Några analysmetoder har identifierats i litteraturstudien avseende PAMs och AMDs nedbrytbarhet. Detta är främst metoder som kan användas vid simulerade labbförsök. Inga metoder hittades för att analysera halterna av PAM eller AMD vid verkliga förhållanden, t ex i marken efter spridning av biogödsel. Även om inga toxiska effekter har visats kan biogödsel innehållandes PAM ge ackumulering av PAM i jord. Ytterligare framkom det i litteraturundersökningen att det krävs mer än naturlig utomhusmiljö för att åstadkomma nedbrytning av huvudkedjan i PAM.

Utifrån ovan resultat är projektgruppen överens om att vidare forskning behövs för att se om nedbrytning av polymerens grundstruktur sker i biogödsel och jordprover. Det finns några få rapporter i litteraturen som visar att förbehandling av polymeren via exponering av UV-ljus, mekanisk eller enzymatiska metoder kan göra grundstrukturen mer benägen för mikrobiell nedbrytning. Ytterligare behövs studier för att se effekten av PAM-egenskaper (laddning, Mw, struktur) på flockstorlek, koltillgänglighet och biogasproduktion. Utveckling

av analytiska metoder för PAM, bestämning i fasta prover (biogödsel, jord), måste ske då man vill studera nedbrytning av polymerens grundstruktur i biogödsel och jord.

Det finns en del studier genomförda avseende polymerer inom biogasprocessen och hur polymeranvändning påverkar biogasutbyte dock finns inga långtidsstudier genomförda för att undersöka polymerers bionedbrytbarhet och bioackumulation. Att vissa monomerer (t ex AMD) är toxiska är känt och det finns också gränsvärden för polymertillsats vid dricksvattenberedning. Ytterligare finns det reglerat för polymertillverkare vilken halt av monomeren AMD som får förekomma i produkten PAM. Gränsvärden för polymeranvändning gäller för dricksvattenberedning i Sverige. Dessa har rimligtvis en god vetenskaplig grund och inkluderar sannolikt en säkerhetsmarginal. Projektgruppen anser därför att man bör kunna använda dessa gränsvärden även vid biogasanläggningar.

Polymerer används inom väldigt många applikationer och finns överallt runt omkring oss i samhället. Mest lik polymeranvändningen som denna rapport syftar på, polymerer i biogasprocessen, är polymeranvändningen från dricksvattenberedning och från avvattning av avloppsslam. Vid kontakt med myndigheter förklarades polymeranvändningen i biogasprocessen så som den polymeranvändning som används vid avvattning av avloppsslam. Kunskaperna hos myndigheterna om vad som händer med polymeren i biogasprocessen, eller efter denna, tycks vara begränsade. I litteraturstudien framkom det dock att anjoniska PAM har en negativ effekt på vissa vattenorganismer, speciellt i rent vatten.

Kemikalieinspektionen är den myndighet som uttalat sig till fördel för polymerer i biogasprocessen, de anser inte att det finns några risker med att använda biogödsel eller avloppsslam som innehåller polymerer för spridning på åkermark. Kontaktade personer hos Kemikalieinspektionen anser att kan man använda polymerer vid beredning av dricksvatten kan de inte? medföra någon skada på åkermark.

Naturvårdsverket och Jordbruksverket har ingen direkt uppfattning om huruvida polymer skulle var skadliga eller inte då biogödsel innehållandes polymerer sprids på åkermark. De uppger också att de inte har fått frågeställningen presenterad tidigare.

Skogsstyrelsen är den myndighet som uttalar sig restriktivt. De anser att det finns för lite kunskaper om hur polymerer kan påverka skogsmarken. Samtidigt är det den myndighet som efterfrågar fler studier inom området.

Enkätundersökningens svarsfrekvens var mycket låg och kort begärd svarstid samt semestertider förmodas vara orsakerna till detta. Polymeranvändning för avvattning av biogödsel tros också vara begränsad då det mest förekommande är att biogödsel transporteras ut oavvattnad. Vid avvattning av biogödsel går kväve med i vattenfasen vilket kan minska det ekonomiska värdet av biogödseln. Å andra sidan kan avvattningen leda till att växtnäringinnehållet per ton våt biogödsel blir högre och transport- och spridningskostnaderna blir lägre.

Från enkätundersökningen ses att den mest förekommande polymer som används, vid avvattning av avloppsslam eller biogödsel, är katjoniska polymerer. Det finns inget standardrecept som kan tillämpas vid tillsättning av polymer, utan varje polymeranvändare provar ut polymersort och dos för varje specifik biogödsel- eller avloppsslam-

**Kommentar [KL19]:** Vilka gränsvärden? Max 0,5 g aktiv substans/m<sup>3</sup> och max 0,05 % monomerhalt? Det är väl inte direkt överförbart till biogasanläggningar.

**Borttaget:** t

**Borttaget:** och detta kan medföra att lantbrukaren får tilläggs gödsel med kväve om han/hon använder sig av avvattnad biogödsel.

sammansättning. I enkätundersökningen framgår det att använd mängd polymerer i respektive process varierar mycket på de olika anläggningarna. Om detta är kopplat till vilken sorts polymer som används och/eller vilken avvattningsutrustning som används har inte undersökts i projektet. Avvattningsutrustning och polymersort bör anpassas så att minsta möjliga mängd polymer användas i varje process.

Avloppsreningsverk är stora användare av polymerer, dock anger åtta av de nio svarande i enkätundersökningen att de inte har någon kännedom om huruvida polymeren bryts ner eller ej i biogasprocessen. Två av de tre svarande biogasanläggningarna anger även de att kännedom om vad som händer med polymeren i biogasprocessen saknas.

Enligt konsekvensanalysen som genomförts är det för biogödsel, som baseras på biologiskt avfall, nödvändigt med polymeranvändning vid mekanisk avvattning för att uppnå önskat resultat. Biogödsel med mycket fibrer kan avvattnas relativt effektivt utan polymer för att uppnå nödvändig TS-halt i fastfasen. Däremot är det mycket svårt att erhålla ett bra resultat gällande rejektivattnets kvalitet utan tillsats av polymer.

Det vanligaste och mest effektiva sättet att förtjocka/avvattna biologiskt substrat är genom mekanisk förtjockning/avvattning med bandförtjockare, centrifuger, skruvpressar etc. Erfarenhet visar att polymertillsats är avgörande för att uppnå optimal partikelavskiljning oavsett teknik.

En alternativ förtjockningsteknik till mekanisk förtjockning är gravitationsförtjockare. Detta är en mindre effektiv och mer utrymmeskrävande metod som även den oftast kräver polymertillsats för en god funktion.

Mekanisk förtjocknings/avvattningsutrustning utan tillsats av polymer ger:

- Försämrade och kostnadsineffektiva funktioner på förtjockning/avvattning
- Försämrade kvaliteter på rejektivatten som ger en ökad internbelastning av framförallt suspenderat material

Försämrade rejekt innebär ofta att kompletterande system för rening av rejektivatten krävs. För detta har bland annat ultrafiltrering prövats.

Om polymerer inte kan användas i biogasprocessen minskar flexibiliteten för inkommande transporter och behandling av inkommande substrat beroende på att tillgång och leveranssätt minskar.

För rötningsprocessen där inte polymerer används fås en försämrade möjlighet att anpassa TS-halt och volym på det inkommande substratet, vilket leder till en rad konsekvenser.

Direkta effekter på rötningsprocessen är:

- Lägre TS-halt ger större substratvolym och krav på större rötningsvolym
- Kortare uppehållstid ger lägre utröttningsgrad och lägre gasproduktion
- Varierande TS/VS ger instabilare rötningsprocess och driftsförutsättningar
- Större substratvolym kräver högre kapacitet på pumpar, varmesystem etc.
- Förutsättningarna för driftsoptimering försämrade

Borttaget: och



Detta är faktorer som direkt påverkar möjligheten att driva biogasanläggningen på ett effektivt sätt och medför en minskad utnyttjandegrad av rötkammarvolymen och värmesystem, vilket kan leda till minskad gasproduktion.

För avvattning och förädling av rötat substrat/biogödsel, får en försämrad funktion och flexibilitet på avvattningskapaciteten en rad konsekvenser. Exempel på faktorer som påverkas är:

- Möjligheten att optimera/minimera transporter av rötat substrat minskar.
- Möjligheten att anpassa biogödseln till mottagarens krav för optimala möjligheter till spridning minskar.
- Förutsättningarna för att ytterligare fas-separera t.ex. vattenfasen i N- och P-fraktioner försämrar.
- Försämrad kvalitet på rejektvattnet ställer större krav på behandling. Detta medför betydande behandlingskostnader antingen i egna reningsanläggningar eller vid t.ex. kommunala reningsverk som tar emot rejektvattnet.

Eftersom avsättningen av det rötade substratet/biogödseln är en nyckelfaktor för ekonomin i biogasanläggningar påverkar dessa faktorer möjligheten att driva biogasanläggningen på ett flexibelt och effektivt sätt.

Om polymerer förekommer i ett av de inkommande substraten till en biogasanläggning, eller används för att höja TS-halten för ett visst substrat hos biogasanläggningen, bör det bli en relativ liten mängd polymer som hamnar i slutprodukten, biogödseln. Detta beroende på utspädningseffekten och halten av polymer i slutprodukten biogödsel kan då kanske jämföras med gränsvärdena för dricksvattenberedning och bör i så fall anses vara godkänt enligt certifieringssystemet SPCR 120 Biogödsel. Dock föreslås att varje biogasanläggningspolymeranvändning föregås av en ansökan till certifieringssystemets styrgrupp och efter prövning, eventuellt kan få polymeranvändning beviljad under dispens. Denna dispens bör gälla fram till dess att miljöeffekterna av polymeranvändning i biogasprocessen är fullgott utredd för att komma till klarhet över hur polymeren bryts ner eller ackumuleras i jord.

**Kommentar [KL20]:** Verifiera detta med ett räkneexempel! Om jag tolkat kapitel 4.2 rätt får doseringen vid beredning av dricksvatten ej överstiga 0,5 g/m<sup>3</sup>. På ARV och biogasanläggningar rör det sig snarare om några kg/ton TS (visst, nu är inte 1 ton TS jämförbart med 1 m<sup>3</sup> vatten, men ändå).

## 6 Slutsats

De studier som har genomförts uppvisar väldigt skiftande och motsägelsefulla slutsatser och det finns ett stort behov av vidare undersökningar av polymerernas överlevnad i, och effekter på, miljö och natur och djur.

Det finns reglerat gränsvärde för användning av polyakrylamid vid dricksvattenberedning, detta gränsvärde skulle även kunna tillämpas vid polymeranvändning på biogasanläggningar.

Kunskaperna om vad som händer med polymeren i biogasprocessen, eller efter denna, är begränsade. Men då avloppsslam innehållandes polymerer spridits på åkermark under flertalet år och inga kända miljöeffekter har spårats till just denna spridning, bör även polymeranvändning vid framställning eller avvattnings av biogödsel kunna tillämpas.

**Kommentar [KL21]:** Hur?

**Kommentar [KL22]:** Vilka undersökningar hänvisar ni till? Avsaknad av undersökningar ger INTE underförstått argument för att tillåta en viss användning eller stöd för att det inte förekommer någon negativ miljöpåverkan.

## 7 Rekommendation och användning

Rekommendation till certifieringssystemets styrgrupp för SPCR 120 Biogödsel är att godkänna polymeranvändning inom biogasproduktion under dispens, vilken söks hos styrgruppen. Rekommendationen bygger dels på myndigheternas ställningstagande avseende polymeranvändning och dels på litteraturstudien i detta projekt.

Dispensen bör gälla fram till dess att miljöeffekterna från polymeranvändningen har utretts ytterligare eller att myndigheterna ändrar uppfattning om polymeranvändning och dess eventuella farlighet.

Förslag på fortsatt arbete avseende att öka kunskapen om miljöeffekter från polymerer i biogasproduktionen:

- Utveckla analysmetoder för att kunna analysera polymerer i jord.
- Utföra studier som handlar om nedbrytning av polymerens grundstruktur.
- Analysera hur nedbrytning av polymerens grundstruktur sker i biogödsel och jordprover.
- Mäta förekomsten av polymerrester och/eller eventuell ackumulation från långtidsprojekt, *Slamspridning på åkermark*, Hushållningssällskapet Malmöhus i Skåne.
- Studera effekten av PAM-egenskaper (laddning, MW, struktur) på flockstorlek, koltillgänglighet och biogasproduktion.

**Kommentar [KL23]:** Vad i litteraturstudien ger stöd för detta påstående?

## 8 Litteraturreferenser

- [1] Avfall Sverige, ”SPCR 120 Certifieringsregler för Biogödsel”, maj 2010, Borås, <http://www.sp.se/sv/units/certification/product/Documents/SPCR/SPCR120.pdf>
- [2] Engström T.; Findus, Skriftlig information, 2010-07-30
- [3] Lundgren P.; Skellefteå Biogasanläggning, Skriftlig information, 2010-08-10
- [4] Avfall Sverige; <http://www.avfallsverige.se/avfallshantering/svensk-avfallshantering/biologisk-aatervinning/>
- [5] Aarsrud P., Bisaillon M., Hellström H., Henriksson G., Jakobsson E., Jarlsvik T., Martinsson U., Jensen C., Johansson L-G., Kanerot M., Ling D.; ”WR 20, Förädling av rötrest från större biogasanläggningar”, Waste Refinery, Borås, maj 2010.
- [6] Hagsköld G; Uppsala Biogasanläggning, Muntlig information, maj 2010.
- [7] Castillo MdP; ”Ökad biogasproduktion från flytgödsel”, Stiftelsen Lantbruksforskning, SLF, projektet pågår
- [8] Wahlberg C. & Paxéus N; ”Miljöpåverkan av polyelektrolyter från användning vid reningsverk”. VA-FORSK, 2003.
- [9] Andersson P-G; ”Slamspridning på åkermark. Fältförsök med kommunalt avloppsslam från Malmö och Lund under åren 1981-2008” Hushållningssällskapet, 2009.
- [10] Bolto, B. and Gregory J.; “Organic polyelectrolytes in water treatment”. Water Research, 2007. **41**(11): p. 2301-2324.
- [11] Caulfield, M.J. Qiao G.G., and Solomon D.H.; “Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides”. Chemical Reviews, 2002. **102**(9): p. 3067-3083.
- [12] SUBSTANCE PROFILES, REPORT ON CARCINOGENS, ELEVENTH EDITION Acrylamide CAS No. 79-06-1
- [13] Shanker, R., Ramakrishna C., and Seth P.K.; “MICROBIAL-DEGRADATION OF ACRYLAMIDE MONOMER”. Archives of Microbiology, 1990. **154**(2): p. 192-198.
- [14] Barvenik, F.W. “Polyacrylamide Characteristics related to soil applications”. Soil Sci. 158:235-243 (1994).
- [15] R.E. Sojka and R.D. Lentz, “A brief history of PAM and PAM-related issues”, USDA-Agricultural Research Service (2009)
- [16] WHO. “Guidelines for Drinking-water Quality” (GDWQ) WHO/SDE/WSH/03.04/71, 2003
- [17] EPA 749-F-94-005a, “CHEMICAL SUMMARY FOR ACRYLAMIDE”, September 1994
- [18] Dentel, S.K., “Conditioning, in Sludge into Biosolids”, L. Spinosa and P.A. Vesilind, Editors. 2001, IWA Publishing.
- [19] Persson P-E.; Vafab Miljö, Muntlig information, 2010-08-25
- [20] El-Mamouni, R., Frigon, J.C., Hawari, J., Marroni, D. and Guiot.S.R.; ”Combining photolysis and bioprocesses for mineralization of high molecular weight polyacrylamides”. Biodegradation 2002. **13**(4): 221-227
- [21] Kay-Shoemake, J.L., et al.; “Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil”. Soil Biology & Biochemistry, 1998. **30**(8-9): p. 1045-1052.

Andrad fältkod

- [22] Marcus J. Caulfield, Xiaojuan Hao, Greg G. Qiao and David H. Solomon, "Polymer", Volume 44, Issue 5, March 2003, Pages 1331-1337.
- [23] Ver Vers LM, "Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high-performance liquid chromatography", J Chromatogr Sci. 1999 Dec;37(12):486-94
- [24] U. Gröllmann and W. Schnabel, "Free radical-induced oxidative degradation of polyacrylamide in aqueous solution", Polymer Degradation and Stability, Volume 4, Issue 3, May 1982, Pages 203-212
- [25] Ting Liu, Hong You and Qiwei Chen, "Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO<sub>2</sub> catalyst", Journal of Hazardous Materials, Volume 162, Issues 2-3, 15 March 2009, Pages 860-865.
- [26] Eldon A. Smith, Susan L. Prues and Frederick W. "Oehme", Ecotoxicology and Environmental Safety, v.37, n.1, 1jun 97
- [27] T. S. Kornecki, B. C. Grigg, J. L. Fouss, L. M. Southwick, "Applied Engineering in Agriculture", 2006 American Society of Agricultural and Biological Engineers, Vol. 22(6): 857-865.
- [28] Barvenik, F.W. "Polyacrylamide characteristics related to soil applications", Soil Science, 1994. 158(4): 235-243
- [29] Chang JS, Abu-Orf M, Dentel SK, "Alkylamine odors from degradation of flocculant polymers in sludges", Water Res. 2005 Sep;39(14):3369-75.
- [30] Nakamiya, K., Ooi T., and Kinoshita S.; "Degradation of synthetic water-soluble polymers by hydroquinone peroxidase". Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997. 84(3): p. 213-218.
- [31] Calker-Scott, "The myth of polyacrylamide hydrogels" <http://www.cfr.washington.edu/research.mulch/myths/hydrogels.pdf>
- [32] Smith E, Prues S and Ochme F. "Environmental degradation of polyacrylamides: Effect of artificial environmental conditions". Ecotoxicology and Environmental Safety 1996, 35,121-35
- [33] Leonard M. Ver Vers. "Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high performance liquid chromatography". Journal of Chromatographic Science 1999, 37,486-94
- [34] Schumann, H. and Kunst S.; "Elimination von <sup>14</sup>C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen". Gas-Wasserfach, Wasser/Abwasser 1991. 132 p. 376-383.
- [35] Chang, L.L., Raudenbush D.L., and Dentel S.K.; "Aerobic and anaerobic biodegradability of a flocculant polymer". Water Science and Technology, 2001. 44(2-3): p. 461-468.
- [36] Gossett, J.M., et al.; "ANAEROBIC DIGESTION OF SLUDGE FROM CHEMICAL TREATMENT". Journal Water Pollution Control Federation, 1978. 50(3): p. 533-542.
- [37] Chu, C.P., et al.; "Anaerobic digestion of polyelectrolyte flocculated waste activated sludge". Chemosphere, 2003. 53(7): p. 757-764.
- [38] Bolzonella, D., et al.; "Influence of the cationic flocculant praestol K233L on the mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge". Journal of Residuals Science & Technology, 2005. 2(3): p. 133-141.

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

- [39] Tezel, U., Pierson J.A., and Pavlostathis S.G.; "Effect of polyelectrolytes and quaternary ammonium compounds on the anaerobic biological treatment of poultry processing wastewater". Water Research, 2007. 41(6): p. 1334-1342.
- [40] Haveroen, M.E., MacKinnon M.D., and Fedorak P.M.; "Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters". Water Research, 2005. 39(14): p. 3333-3341.
- [41] Campos, E., et al.; "Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide". Bioresource Technology, 2008. 99(2): p. 387-395.
- [42] J. P. Scott, P. D. Fawell, D. E. Ralph, J. B. Farrow "The shear degradation of high-molecular-weight flocculant solutions", Journal of Applied Polymer Science, Volume 62 Issue 12, Pages 2097 - 2106
- [43] P. Lanthong, R. Nuisin, S. Kiatkamjornwong, "Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents", Carbohydrate Polymers 66 (2006) 229–245
- [44] Lund B-O; Kemikalieinspektionen, Muntlig information, 2010-08-18
- [45] Östman M; Kemikalieinspektionen, Muntlig information, 2010-08-18
- [46] "Livsmedelsverket föreskrifter om dricksvatten", SLVFS 2001:30
- [47] Nemi L; Jordbruksverket, Muntlig information, 2010-08-16
- [48] Bong M; Jordbruksverket, Muntlig information, 2010-08-17
- [49] Miljöbalken (1998:808)
- [50] Östlund C; Naturvårdsverket, Skriftlig information, 2010-08-18
- [51] Lomander A; Skogsstyrelsen, Muntlig information, 2010-08-23
- [52] "Guidance for monomers and polymers", ECHA, maj 2008, [http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance\\_document/polymers\\_en.htm?time=1282228380](http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/polymers_en.htm?time=1282228380)

Ändrad fältkod

Ändrad fältkod

## A.1 Polymeranvändning hos biogasanläggningar och avloppsreningsverk, Bilaga A

1a, Används polymerer i någon del av er process? JA  NEJ

1b, Om JA, var någonstans i processen används polymerer?

- Inkommande substrat innehåller polymerer  
 Som tillsatsmedel i röt-kammaren (för att öka utrottningsgraden)  
 För avvattnings av biogödsel  
 För avvattnings av avloppsslam  
 Annat (t ex skumning)

1c, Vilken sorts laddning har de polymerer som används?

- katjonisk  anjonisk  ingen laddning

1d, Används andra sorters polymerer (ex stärkelsebaserade)?

JA  NEJ

1e, Om JA, vad för slags polymer?

1f, Polymerens handelsnamn:

1g, Namn på tillverkare av polymeren:

1h, Vilka mängder/doser används av polymeren (ange enhet, t.ex. ml/l eller g/m<sup>3</sup>)?

2a, Används metallsalter i samband med polymeranvändning i er process?

JA  NEJ

2b, Om JA, hur ofta används metallsalter?

2c, Vilka mängder, doser används av metallsalter (t.ex. ml/l eller g/m<sup>3</sup>)?

2d, Vilken sorts utrustning används vid polymeranvändning (ex. typ av avvattnare etc.)?

3a, Anser ni att er polymer är effektiv för vad den är tänkt att användas för?

JA  NEJ

3b, Vilka egenskaper vill du ha på polymerer som ni använder?

Separera: TS , SS , N , P  Alla?

3c, Beskriv övriga egenskaper som ni vill ha på polymeren?

3d, Vilka kriterier har ni när ni väljer polymerer?

4a, Har polymeren labbtestas innan den blivit beställd?

JA  NEJ

5a, Vilka substrat används i er biogasprocess?

- Matavfall från hushåll  
 Slakteriavfall  
 Gödsel  
 Substrat från livsmedelsindustrin  
 Slam från avloppsreningsverk

Andra substrat (lista dem gärna här):

6a. Känner ni till vad som händer med polymeren i er biogasprocess? JA  NEJ

6b. Om JA, ange vad (t ex är opåverkad, bryts ner delvis, omvandlas till biogas, ...):

## A.2 Enkät svar från biogasanläggningar, Bilaga 2

Tabell 1. Polymeranvändning på biogasanläggningar. Tabellen redovisar handelsnamn, tillverkare, laddning och angiven ev. sort, mängd/dosering samt vilken utrustning som används på respektive avloppsreningsverk. I tabellen har biogasanläggningarna numrerats från B1 till B3.

Table 1. Polymers used at biogas plants. The table shows trade name, manufacturer, charge (and if named, sorts of polymer), and quantity/dosage and technique at the waste water plant, respectively. The biogas plants have been numbered from B1 to B3.

Biogas-anläggning	Handels-namn	Tillverkare	Laddning, samt ev. polymer-sort	Mängd/dosering	Utrustning	Användningsområde			
						TS	SS	N	P
B1	Magnafloc LT 32 (polyamin, koaguleringsmedel) flytande polymer som levereras färdigblandad med ca 50% aktiv substans.	BAFS	Katjonisk polyamin, koaguleringsmedel	70 ml/m <sup>3</sup> slam	Hübers skruv-avvattare.	X	X	X	X
	Zetag 8185 (katjonisk akrylamid), ett pulver som blandas med vatten, koncentrationen är 0,28%.	BAFS	Katjonisk akrylamid	240 ml/m <sup>3</sup> slam	Hübers skruv-avvattare.				
B2	Zetag 8180 (katjonisk akrylamid copolymer)	BAFS	Katjonisk	41.6 liter (av 0.3 % lösning)/m <sup>3</sup>	Dekanter-centrifug	X	X		
B3	Zetag 9016	BAFS	Anjonisk	160 g/m <sup>3</sup>	Silbands-avvattare	X			



### A.3 Enkät svar från avloppsreningsverk, Bilaga 3

Tabell 2. Polymeranvändning på avloppsreningsverk. Tabellen redovisar handelsnamn, tillverkare, laddning och ev. angiven sort, mängd/dosering samt vilken utrustning som används på respektive avloppsreningsverk. I tabellen har reningsverken numrerats från A1 till A9.

Table 2. Polymers used at waste water plants. The table shows tradename, manufacturer, charge and if named, sorts of polymer. Further quantity/dosage and technique at the waste water plant, respectively. The different waste water plants have been numbered from A1 to A9.

Reningsverk	Handelsnamn	Tillverkare	Laddning, samt ev. Polymer-sort	Mängd/dosering	Utrustning	Användningsområde			
						TS	SS	N	K
A1	Zetag 8165	BAFS	Katjonisk	8 kg/ton TS, TS-halt ca 30	Centrifug	X	X		
A2	Zetag 8165	BAFS	Katjonisk	700 g pulver/m <sup>3</sup> vätt slam	-	X			
A3	Nordfloc C-111	SNF Nordic AB	Katjonisk	7-8 kg/ton TS till centrifug.	Avvattning av rötat slam: Centrifug (AlfaLaval).	X	X		
	Nordfloc C-172	SNF Nordic AB	Katjonisk	2-3 kg/ton TS till föravvattare.	Förtjockning av råslam: Mekanisk avvattare med silband (Bellmer)				
A4	-	-	Katjonisk	-	Centrifug, Mekanisk Bellmerförtjockare, Efterpolering	X	X		
A5	Superfloc C492HMW	Kemira	Katjonisk	ca 0,9 g/m <sup>3</sup>	Centrifug	X	X		
A6	Superfloc A110HMV	Kemira	Anjonisk	0,12 g/m <sup>3</sup> vid förfällning	Försedimentering	X	X	X	X
	Superfloc C-448	Kemira	Katjonisk	3,5 g/m <sup>3</sup> 1%-lösning vid förfällning	Försedimentering				
	Ekapam C3503	SNF Nordic AB	-	olika doser	Centrifug				
	Zetag 7563	BAFS	-	olika doser	Avvattningsbord				
A7	Nordfloc C-91	SNF Nordic AB	Katjonisk	250 g/m <sup>3</sup>	Centrifug	X			
A8	Zetag 7155	BAFS	Katjonisk polyakrylamid	pulverform (220 ml/m <sup>3</sup> slam)	Bandförtjockare	X	X	X	X
	Zetag 8185	BAFS	Katjonisk akrylamid	ett pulver som blandas med vatten, koncentrationen är 0,2% (95ml/m <sup>3</sup> slam)	Hübers skruvavvattare				
	Magnafloc 919	BAFS	- polyakrylamid	pulver med 0,2% koncentration (ca 0,6 ml/m <sup>3</sup> inkommande flöde, väldigt osäkert...)	Eftersedimentering				
A9	Nordfloc	SNF	Katjonisk	9 kg/ton TS	-	X			

WASTE REFINERY

---

	K-211	Nordic AB							
--	-------	-----------	--	--	--	--	--	--	--



**WASTE REFINERY**  
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut  
Box 857, 501 15 Borås  
wasterefinery@sp.se  
[www.wasterefinery.se](http://www.wasterefinery.se)

