

Synergieffekter ved samudrødning i biogasprocessen

... og hvordan kan de udnyttes ?

Biogas Økonomiseminar

Gjern

14. Dec. 2010

Baseret på "Optimering af biogasproduktionen", FiB nr. 30 Dec. 2009
samt tilhørende baggrundsartikel

Rena Angelidaki/DTU; Lars Ellegaard/BWSC

SYNERGI ... Definition

- SYNERGI ved samudrådning er når der opnås fordele set ift. separat udrådning af de enkelte råvarer.

Et klassisk eksempel er de velkendte fordele ved samproduktion af kraft (el) og varme, som medfører et langt lavere primær energiforbrug end ved adskilt generering af de to energiformer.

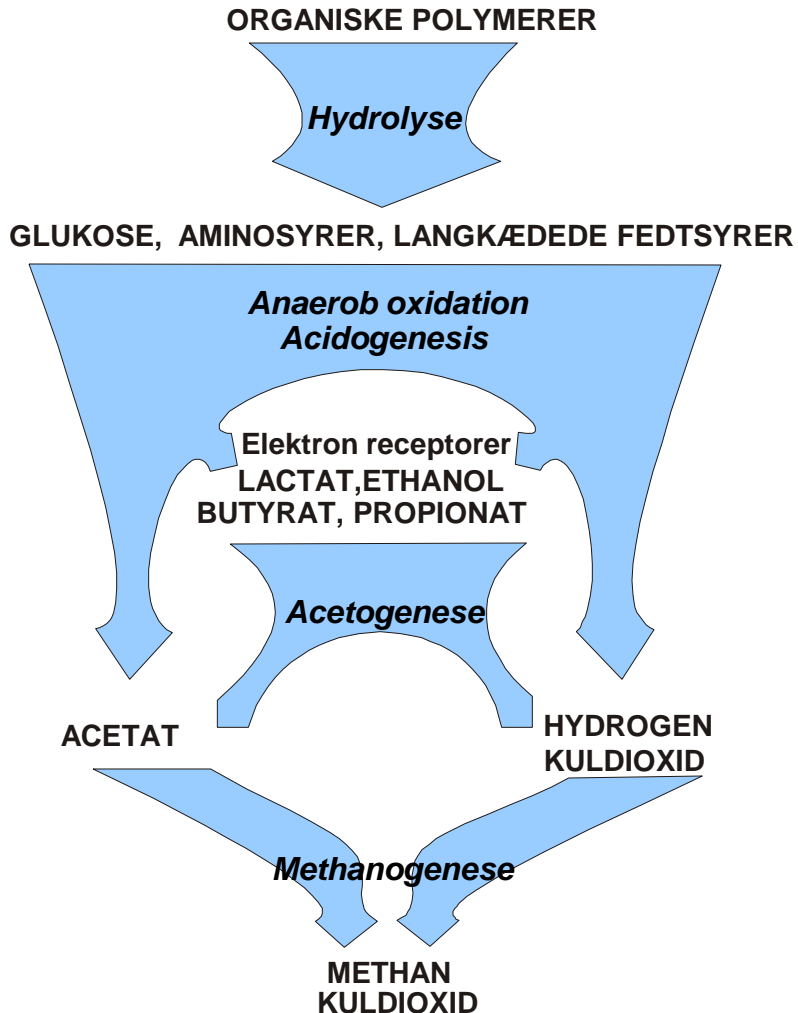
”Simple” SYNERGI effekter ved samudrødning

- Økonomiske fordele grundet stordrift
- Mange biomassetyper ville være vanskelige at udrådne separat, eller kræve kraftig fortynding
- Formidling af næringstoffer til recirkulering i landbruget

Procesmæssige SYNERGI effekter

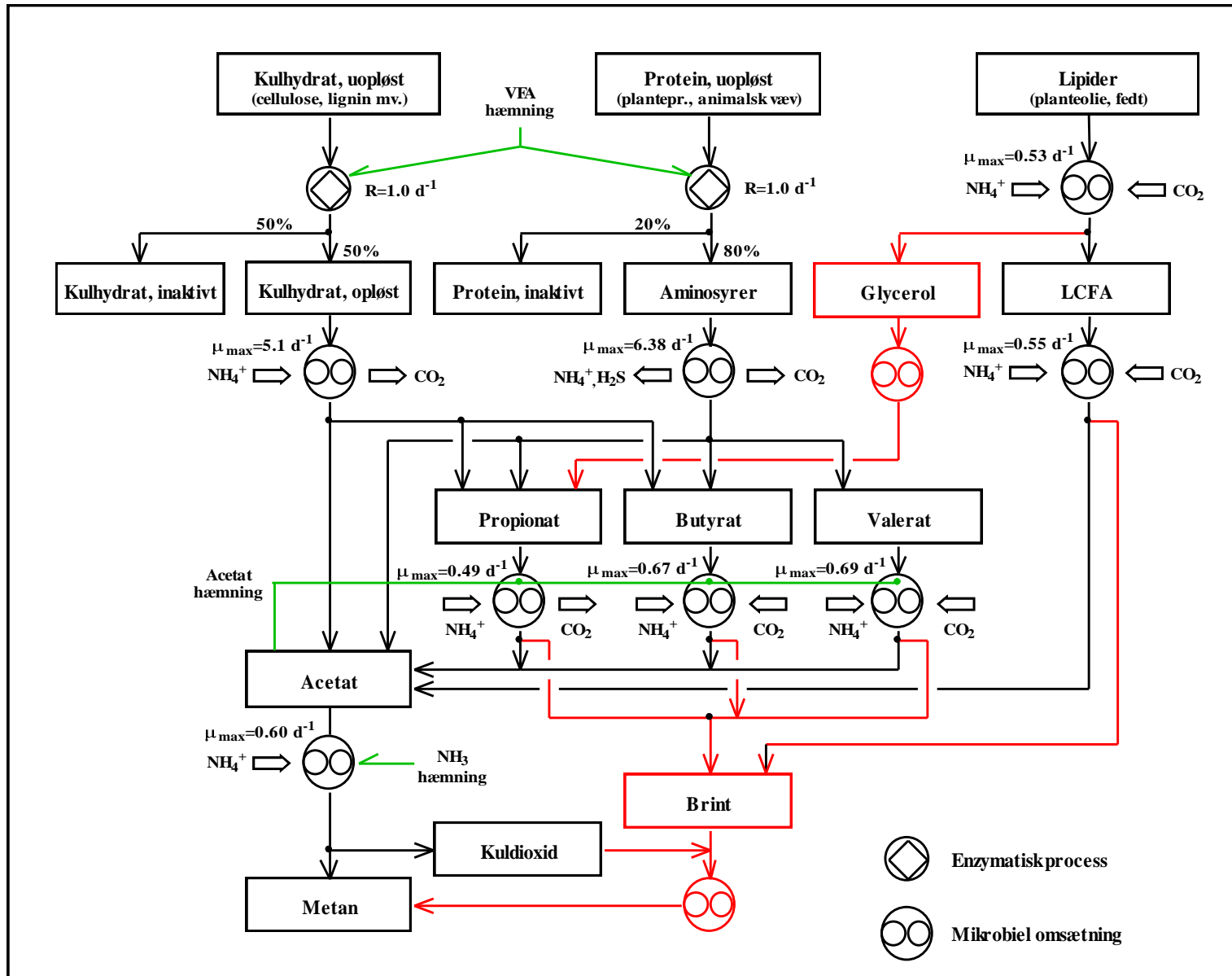
- Minimering af udvaskningstab
- Positive effekter for det biologiske miljø:
 - pH - CO₂ dynamik
 - pH - NH₃ dynamik
 - N-belastning, Næringssalte, C/N forhold, Ion balance, Absorbenter etc.
- ... ledende til mere effektiv samudrødning

Grundlæggende om biogasprocessen



- Initiel **hydrolyse**
- **Acidogenese** (syredannelse)
- **Acetogenese** (acetatdannelse)
- **Methanogenese** (metandannelse)
Acetat \Rightarrow CO₂ + CH₄
(hovedomsætningsvej ca. 70%)
4H₂ + CO₂ \Rightarrow CH₄ + 2H₂O

DTU biogasmodel



Vigtige proces parametre/forhold

- NH_3 hæmning af eddikesyreomsætning
- Eddikesyrehæmning af omsætning af højere VFA
- Total VFA hæmning af hydrolysetrin
- Potentiel "lammende" bred LCFA hæmning
- Komplex sammenhæng mellem substrat pH karakteristika, gas/ CO_2 ligevægt og reaktor pH, som bl.a. er styrende for NH_3 hæmning/regulering, VFA niveau og dermed udbyttebestemmende hydrolyseringsgrad

Enhedssubstrattyper, udbytter mv.

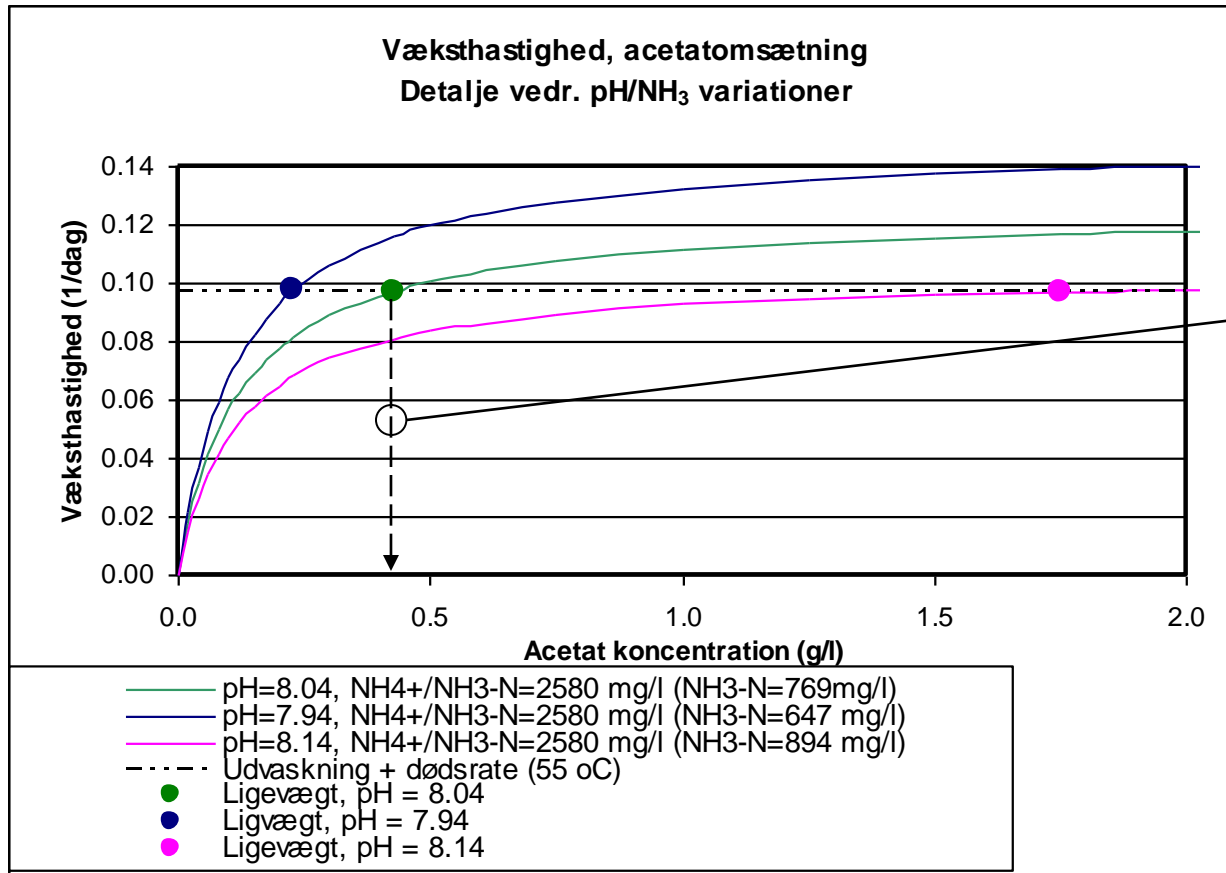
TABEL 1		Generelt		DTU model					
Udbyttetal mv. (excl. udvaskningstab)		Antagen nedbr.grad	Buswel Metanudb.	Max. Metanudb.	Andel ift. Buswel	Cellemasse (C ₅ H ₇ NO ₂)	NH ₃ /NH ₄ ⁺ balance	Metanandel via H ₂ /CO ₂	Org. mellemprodukter (model) (udover acetat, H ₂ /CO ₂)
Komponentbetegn.	Kemisk formel	%	nl-CH4/g-VS	nl-CH4/g-VS	%	g/g-VS	mg-N/g-VS	%	
Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	50%	0.207	0.170	82.0%	0.075	-9.35	21.4%	Glucose, Propionat, Butyrat
Protein (Gelatine)	CH _{2.03} O _{0.6} N _{0.3} S _{0.001}	80%	0.316	0.268	84.9%	0.100	108.24	10.8%	Aminosyrer, Prop., But., Valerat
Lipid (Glycerin-tri-Oleat)	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	100%	1.014	0.924	91.2%	0.186	-23.04	29.9%	LCFA, Propionat
Opløst Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	100%	0.373	0.306	82.0%	0.136	-16.84	21.4%	Propionat, Butyrat
Acetat (Eddikesyre)	CH ₃ COOH	100%	0.373	0.353	94.5%	0.041	-5.14	0.0%	Ingen
Propionat	CH ₃ CH ₂ COOH	100%	0.530	0.467	88.2%	0.126	-15.63	42.8%	Ingen
Butyrat (Smørsyre)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	100%	0.636	0.568	89.3%	0.137	-17.03	19.9%	Ingen
LCFA (Oleat)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	100%	1.013	0.924	91.2%	0.178	-22.12	29.4%	Ingen

Generel tabsminimering

- Praktisk metanudbytte (set ift. teoretisk maksimum) er bl.a. begrænset af udvaskningstab, bl.a. uomsat VFA.
 - "Alt andet lige" er VFA niveau kun bestemt af hydraulisk belastning (iht. Monod vækstkinetik).
 - Højere produktion opnås (efter en opformeringsperiode) ved større population af mikroorganismer
- => Ekstra organisk belastning (højere VS%) medfører ikke yderligere udvaskningstab
- => Fordel (synergi) for tilsætning af samudrådningssubstrater med højere VS indhold end basissubstrat

Generel tabsminimering

Betydning af hydraulisk belastning og procestilstand

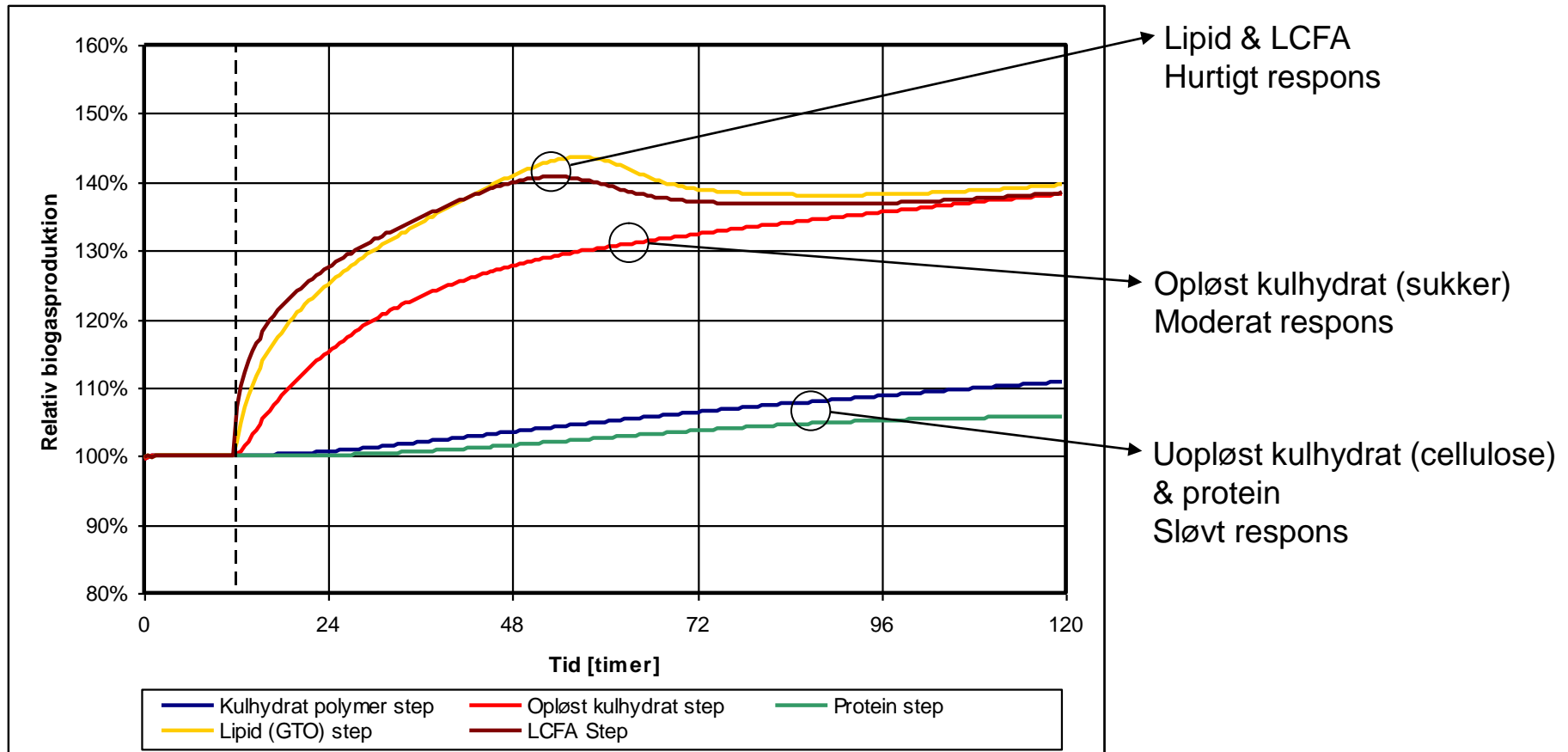


For en given proces-tilstand (grøn kurve) er substratkoncentration alene bestemt af nødvendig væksthastighed som kun afhænger af hydraulisk belastning og dødsrate.

Procestilstand (andre kurver) er derimod meget afgørende for substrat koncentration

Model simuleringer

Effekt af tilsætning af rene substrattyper (10 g/l ~ 1%VS)



Modelstudie - Kulhydrat

Scenarie:	Enhed	Basis	+10 g/l opløst kulhydrat
pH	-	8.04	7.98
NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N	mg/l	2580	2454
NH ₃	mg/l	769	656
VFA total	mM	11.7	7.7
* Acetat	g/l	0.445	0.261
* Propionat	g/l	0.173	0.134
* Butyrat	g/l	0.076	0.058
* Valerat	g/l	0.110	0.094
CO ₂ (aq.)	g/l	11.4	11.6
Metan	NI/l-RT/dgn	0.733	0.995
Biogas	NI/l-RT/dgn	1.075	1.591
Metan indh.	%	68.2%	62.5%
Extra metan	NI/l-RT/dgn	-	+0.262
Extra metan	NI/g-VS	-	+0.393
Extra metan ift. model max	%	-	115.6%

- **+16% Synergiudbytte**
- Effekter af tilsætning:
 - Højere CO₂ partialtryk = lavere (mere optimal) pH
 - ”Opsugning” af NH₄-N = reduceret NH₃ stress og lavere (mere optimal) pH
 - Lavere pH = reduceret NH₃ andel og NH₃ konc.
 - Lavere VFA niveau = forbedret hydrolyse, reduceret udvaskningstab

Modelstudie – Lipid (olie/fedt)

Scenarie:	Enhed	Basis	+10 g/l lipid (GTO)
pH	-	8.04	8.05
NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N	mg/l	2580	2365
NH ₃	mg/l	769	708
VFA total	mM	11.7	9.8
* Acetat	g/l	0.445	0.346
* Propionat	g/l	0.173	0.154
* Butyrat	g/l	0.076	0.067
* Valerat	g/l	0.110	0.121
CO ₂ (aq.)	g/l	11.4	11.0
Metan	NI/l-RT/dgn	0.733	1.365
Biogas	NI/l-RT/dgn	1.075	1.970
Metan indh.	%	68.2%	69.3%
Extra metan	NI/l-RT/dgn	-	+0.632
Extra metan	NI/g-VS	-	+0.948
Extra metan ift. model max	%	-	102.6%

- **+3% Synergiudbytte**
- Effekter af tilsætning:
 - ”Opsugning” af NH₄-N = reduceret NH₃ stress
 - Lavere VFA niveau = forbedret hydrolyse
- Negative effekter:
 - Reduceret CO₂ partialtryk, stripping af CO₂ i ekstra CH₄ (holder pH og NH₃ andel oppe)

Modelstudie – Protein

Scenarie:	Enhed	Basis	+10 g/l protein (Gelatine)
pH	-	8.04	8.05
NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N	mg/l	2580	3222
NH ₃	mg/l	769	967
VFA total	mM	11.7	40.2
* Acetat	g/l	0.445	1.550
* Propionat	g/l	0.173	0.605
* Butyrat	g/l	0.076	0.241
* Valerat	g/l	0.110	0.357
CO ₂ (aq.)	g/l	11.4	11.6
Metan	NI/l-RT/dgn	0.733	0.707
Biogas	NI/l-RT/dgn	1.075	1.041
Metan indh.	%	68.2%	67.9%
Extra metan	NI/l-RT/dgn	-	-0.026
Extra metan	NI/g-VS	-	-0.039
Extra metan ift. model max	%	-	-14.6%

- **Negativt merudbytte !**
- Effekter af tilsætning:
 - Forøget N belastning = højere NH₃ stress niveau
 - Højere VFA niveau = forringet hydrolyse
- Negativt udbytte betyder at tilsætning hæmmer omsætning af basissubstrat, ud over at tillægssubstrat ingen udbytte giver

Generelle konklusioner vedr. Synergi

- Biomasser med højt VS indhold (>> gylle) er at foretrække for samudrådning grundet udsigt til synergieffekt via mindre udvaskningstab (men også af mange andre gode grunde)
- Kulhydrat holdige biomasser forekommer mest lovende for opnåelse af synergieffekt
- Lipid (olie/fedt) holdige biomasser er betinget egnede med moderat synergipotentiale (men også grundet generelt højt VS udbytte)

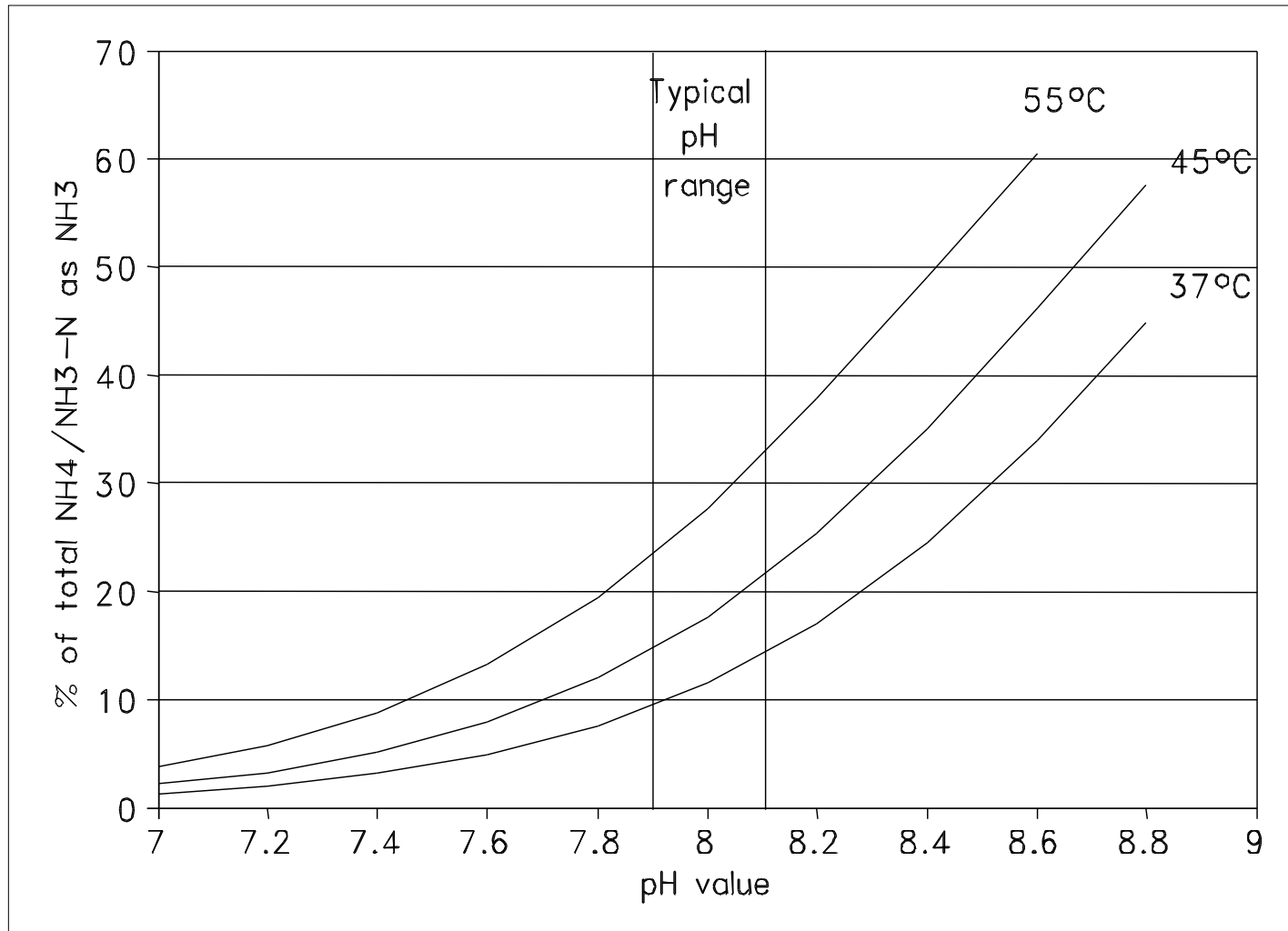
Generelle konklusioner vedr. Synergi

- Protein holdige biomasser kan være særdeles problematiske, særligt hvis proces i forvejen er NH_3 stresset
- Mesofile anlæg og anlæg med lavt VFA niveau er bedst egnede til at samudrødne proteinrige biomasser
- Ved blandede typer biomasser, eller blanding af flere forskellige typer, kan det være vigtigt at vogte netto N belastningseffekten (ref. udbyttetabel)
 - ca. 10 dele kulhydrat kan N-neutralisere 1 del protein
 - ca. 5 dele olie/fedt kan N-neutralisere 1 del protein

Generelle forholdsregler vedr. samudrådning

- Søg oplysning om biomassens sammensætning, fx VS niveau, N-niveau samt fordeling på kulhydrat, olie/fedt og protein kategorier (N koncentration kan ofte regnes at være ca. 15% af protein koncentrationen).
- Vurder procesudgangspunkt :
 - Er beregnet NH_3 niveau, bestemt ved $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -N koncentration, pH og temperatur højt ? (grænse ca. 1 g/l)
 - Er VFA niveau højt ? (> ca. 1 g/l v. GC, 3 g/l ved titrering)hvis det er tilfældet bør protein/yderligere N undgås.

Temperature and pH influence on free ammonia fraction



Generelle forholdsregler vedr. samudrådning ... fortsat

- Vær på vagt overfor variation i reaktor pH (særligt stigning) ved tilsætning af samudrådningssubstrater.
- Det er vanskeligt for "ikke teknisk rene biomasser" at afgøre netto effekten på reaktor pH efter anaerob nedbrydning som følge af kompleks ion-balance.
- Model tilsiger at dette kan være meget afgørende for evt. synergieffekt.

Er CAB tallet den manglende brik ?

- I DTU modellen er det nødvendigt at tilsætte et overskud af ”stærke” uorganiske cat-ioner, svarende til 6.75 g/l K⁺ for at få simuleret pH til at stemme med observationer
- For nogle foderstoffer opgøres Cation-Anion-Balancen (CAB) som :
 - $CAB [meq/kgTS] = \{(Na/23,0+K/39,1)-(Cl/35,5+S/16,0)\} * 1000$
- Det ligner en (foreløbigt) brugbar evalueringsparameter for den manglende pH effekt !

Evaluering af praktiske råvaretyper

Navn		Majsensilage middel FK	Græs 6-8 cm	Foderroer 18%ts	Hvedehalm	Valle	Modelgylle (ref.)
Ref.	FK	593	454	312	788	312	-
TS	%	33.0%	17.0%	18.0%	85.0%	5.8%	
TS sammensætning:							
Aske	%	3.6%	9.4%	8.0%	3.1%	8.4%	
Protein	%	7.9%	22.0%	7.4%	3.3%	13.0%	
Lipid	%	2.2%	4.1%	0.4%	1.9%	1.1%	
Kulhydrat	%	86.3%	64.5%	84.2%	91.7%	77.5%	
- Træstof	%	19.2%	20.0%	5.4%	45.3%	0.0%	
- Sukker	%	2.0%	12.0%	68.0%	0.0%	77.5%	
- Stivelse	%	29.3%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	
CAB	meq/kg-TS	152	450	521	64	254	
VS	%	31.8%	15.4%	16.6%	82.4%	5.3%	4.6%
N-indhold	g-N/ltr	3.70	5.31	1.89	3.98	1.07	3.2
Buswell brt. potentiale	Nm ³ -CH ₄ /kg-VS	0.426	0.432	0.385	0.426	0.384	
DTU brt. potentiale	Nm ³ -CH ₄ /kg-VS	0.352	0.361	0.317	0.351	0.318	
DTU/Buswell		82.6%	83.5%	82.3%	82.4%	82.6%	
Nedbrydningsgrader:							
Protein	%	80%	80%	80%	80%	80%	
Lipid	%	100%	100%	100%	100%	100%	
Kulhydrat	%	50%	50%	50%	50%	50%	
Sukker	%	100%	100%	100%	100%	100%	
Stivelse	%	100%	100%	100%	100%	100%	
Buswell net	Nm ³ -CH ₄ /kg-VS	0.301	0.292	0.342	0.227	0.373	
DTU net	Nm³-CH₄/kg-VS	0.250	0.246	0.282	0.188	0.308	0.260
NH ₄ -N balance	mgNH ₄ -N/g-VS	-3.023	17.594	-5.480	-5.614	0.846	
Effektiv NH ₄ -N konc.	gNH ₄ -N/ltr	-0.962	2.710	-0.907	-4.624	0.045	2.5
CAB K+ ækv.	g/ltr	1.96	2.98	3.66	2.12	0.57	6.75
Spec. CH ₄ potentiale	Nm ³ -CH ₄ /ton	79.4	37.9	46.6	154.9	16.4	12.0

Simuleringsresultater

praktiske råvaretyper

Råvare/tillægssubstrat		Gylle (ref.)	Majsensilage	Græs	Roer	Hvedehalm
Andel (i gylle)	%	-	3.68%	9.26%	8.33%	1.29%
VS%	%	4.60%	5.60%	5.60%	5.60%	5.60%
Modelpotentiale	Nm ³ -CH ₄ /ton	11.96	14.44	14.36	14.87	13.80
Relativt potentiale	%	100.0%	120.7%	120.1%	124.3%	115.4%
Udrådningresultat						
pH	-	8.046	7.992	8.006	7.967	8.011
NH ₄ -N	g/ltr	2.58	2.49	2.58	2.35	2.52
Z ⁺	g/ltr (som K ⁺)	6.75	6.58	6.42	6.51	6.69
Total VFA	g/ltr (som HAc)	0.69	0.48	0.55	0.40	0.54
Opløst CO ₂	g/ltr	11.43	11.49	11.48	11.31	11.54
Biogas CH ₄ %	%	68.2%	64.0%	65.1%	62.5%	65.3%
Opnået CH ₄ udbytte	Nm ³ -CH ₄ /ton	11.00	13.72	13.44	14.41	12.90
Udrådningseffektivitet	%	91.9%	95.0%	93.6%	96.9%	93.5%
Marginaludb. (tilsats)	Nm ³ -CH ₄ /kgVS	-	0.268	0.243	0.313	0.194
Ift. modelpotentiale		91.9%	107.2%	98.7%	111.0%	103.0%

Hovedindtryk

- En god synergiråvare for gylle er kendetegnet ved primært at bestå af letomsættelige kulhydrater, med lavt proteinindhold og lavt CAB tal.
- Et vist lipid indhold kan være med til at hæve det specifikke metanudbytte
- Majs og roer synes at være lovende kandidater, græs mindre egnet
- Halm kan også vise sig interessant, hvis praktisk håndtering kan løses, da det ikke umiddelbart er en "fødevarekonkurrent"