

Forbehandlingsmetoder af biomasse til biogasproduktion

Forbehandling af biomasser forud for afgangningen af biomasser har stor betydning for hvor stort et gasudbytte, der kan produceres af de forskellige biomasser.

Notatet beskriver, hvilke forbehandlingsmetoder der på nuværende tidspunkt er tilgængelige. Følgende metoder er beskrevet:

1. Ekstrudering eller mekanisk behandling
2. Lagring eller ensilering
3. Hydrolysemetoder

Biomasser er i denne sammenhæng primært halm, græsafrøder og gyllefibre efter separation.

Det er ikke undersøgt, hvorvidt forbehandlingen har en effekt på gasudbytter, og hvilke omkostninger der er ved at anvende forbehandlingen. I de tilfælde, hvor disse oplysninger har været tilgængelige i form af allerede foretagne undersøgelser, refereres der til disse i beskrivelsen.

Ad 1. Ekstrudering eller mekanisk behandling

Ekstrudering er en mekanisk behandling i en kontinuerlig proces, hvor biomassen fødes ind i den ene ende af en ekstruder og videretransporteres af en snekkeskrue.



Fig. 1: Eksempel på ekstruder. Den fysiske udformning kan være forskellig fra producent til producent.

Processen medfører, at materialet blandes, neddeles og opvarmes pga. friktion, hvorved fibre og cellevægge "smadres" ved det høje tryk mellem de 2 skruer. Dermed øges adgangen til suktermolekyler og andre stoffer, hvilket betyder, at det bliver lettere for bakterierne at omsætte suktermolekylerne i biogasprocessen. Store partikler påvirkes mest og forbedrer omsætningen af langsomt fordøjelige organiske stoffer som f. eks

cellulose. Methanudbyttet kan efter afgasning typisk stige med op 20-30 pct. For halm kan methanudbyttet stige med op til 70 pct. og for dybstrøelse med op mod 37 pct. efter 28 dages udrådning¹.

Andre eksempler på mekaniske forbehandlingsmetoder er en hammermølle eller kuglemølle. Der er ikke tilgængelige undersøgelser, der belyser om hammer- eller kuglemølle er bedre eller dårligere, som forbehandling, end ekstrudering.

Leverandører

Ekstrudering bruges i andre industrier, som levnedsmiddel-, plast- og metalindustrien. Leverandører af ekstruderingsudstyr vil derfor oftest levere til andre industrier, som indtil nu har været deres hovedkunder.

Eksempler på leverandører er:

- Purui-China (www.purui-china.com)
- Exrecycling: (<http://www.exrecycling.se/Extrudering.html>)
- Arp-safe (www.arp-safe.dk)

Ad 2. Lagring eller ensilering

Ensilering anvendes primært til at forlænge levetiden for biomasser som græs og majs, der skal anvendes i biogasproduktionen. Friske produkter direkte fra marken har det højeste gaspotentiale sammenlignet med ensileret materiale, men holder sig kun frisk i højst få måneder.

For at undgå omsætning i det organiske materiale er det ved ensilering afgørende for holdbarheden, at selve ensileringen er foretaget homogent, og at neddækningen af biomassen er tæt.

Strategien ved anvendelse af eksempelvis roer kan være, at roer optaget fra marken oplagres i en roekule og anvendes som frisk materiale hen over vinterperioden. Roer til senere anvendelse på anlægget skal ensileres eller opbevares som roepulp i en lagune for at kunne anvendes til biogasproduktion og for at forlænge holdbarheden af biomassen. Uden ensilering er der stor risiko for, at roerne vil gå i forrådnelse og dermed tabe en stor del af gaspotentialet.

AD 3. Hydrolysemetoder

Termisk hydrolyse

Ved termisk hydrolyse behandles biomassen, uanset type, under høj temperatur og højt tryk (eksempelvis 165 °C og 6,5 bar) i ca. 40 minutter ved direkte damptilsætning. Under behandlingen nedbrydes cellestrukturen i biomassen, og det organiske stof opløses, så molekylerne bliver mere tilgængelige for biologisk omsætning i biogasprocessen. Samtidig sænkes pH i materialet, da det organiske stof omdannes til organiske syrer, og viskositeten af biomassen øges, således at den bliver bedre egnet til pumpning.

De organiske syrer, der bliver dannet ved hydrolyseprocessen, er en del af mikroorganismernes normale omsætning af organisk materiale til biogas. Dermed kan koncentrationen af mikroorganismer, der producerer metangas, øges i selve reaktoren, da første skridt på vejen til dannelsen af metan er taget med hydrolysen. Det kan reducere opholdstiden i reaktoren med op til 40 pct., hvorved kapaciteten på reaktoren øges². Totalt set kan en væsentligt større del af det organiske materiale dermed omdannes til biogas. Undersøgelser vedr. anvendelse af termisk hydrolyse på slam fra rensningsanlæg viser en positiv energibalance².

¹ <http://www.thebioenergysite.com/articles/1009/more-sustainable-energy-from-agriculture-is-possible>

² <http://www.techmedia.dk/files/side20-23dak3-02.pdf>

Selektiv hydrolyse

Westcome Renewables har sammen med Overgaard Gods Biogasanlæg undersøgt metoden "selektiv hydrolyse". Efter første udrådning opvarmes biomassen til 75-80 °C i mindre end 1 døgn uden at anvende damp eller tryk. Herefter nedkøles biomassen igen til anden udrådning.

Westcome Renewables oplyser, at biogaspotentialet med anvendelse af denne teknik kan forøges med 30-60pct.. samt øge methanindholdet i biogasinholdet med 5-7 pct.³. Selektiv hydrolyse er en enklere og mindre omkostningstung anvendelse af termisk hydrolyse.

Termisk hydrolyse kombineret med kemisk hydrolyse

Xergi kombinerer termisk hydrolyse med kemisk (alkalisk) hydrolyse, der forstærker effekten af den termiske hydrolyse med deres NiX[®] Pre-treatment system. Efter termisk/kemisk hydrolyse isoleres strømmen af afgangsdamp, der er mættet med ammoniak. Dampen ledes til en kondensator og herefter en ammoniakskrubber. I skrubberen tilsættes der svovlsyre, hvorved der dannes ammoniumsulfat, der kan sælges som flydende gødning. Varmen fra kondensatoren sælges til fjervarmeværkerne eller bruges internt i virksomheden.

Som ved anden termisk/kemisk hydrolyse øges omsætteligheden af det organiske materiale, samtidig med at risici for ammoniakinhibering af biogasprocessen reduceres ved at fjerne ammoniak fra systemet.

Leverandører

Termisk hydrolyse anvendes typisk af andre industrier, eksempelvis renseanlæg. Termisk hydrolyse har endnu ikke været anvendt i større grad på biogasanlæg. Derfor er erfaringerne med anvendelsen på biogasanlæg også begrænset og dermed altså også antallet af leverandører.

Mulige leverandører kan være:

- Cambi (www.cambi.no)
- Westcome Renewable (selektiv hydrolyse målrettet biogasanlæg) (www.westcome.com)
- Xergi (NiX[®] Pre-treatment system) (www.xergi.com)

Enzymatisk hydrolyse/kemisk behandling

Biomasser er generelt rige på kulstofmolekyler som cellulose (C6-sukre), hemicellulose (C5-sukre) og lignin, der indgår i planternes ydre cellevægge. Den kemiske binding mellem de enkelte glucosemolekyler medfører, at biomassen er svært nedbrydelig for bakterierne og derved omsætningen til biogas. Enzymatisk behandling af biomasse skal ske i et for enzymerne optimalt miljø. Enzymerne kan udvikles eller er udviklet til at have pH- og temperaturoptimum svarende til eksempelvis en termofil biogasproces. Enzymerne skal primært nedbryde det svært tilgængelige substrat lignocellulose.

Enzymatisk behandling af biomasse kan med fordel kombineres med termisk behandling, der forflyder hemicellulosen og cellulosen, så den gøres tilgængelig for enzymerne. Enzymerne cellulaser, hemicellulaser og andre enzymer skal anvendes til forsukring af biomassen, hvorefter bakterierne kan omsætte kulhydraterne. Sammensætning af enzymerne afhænger af plantens kompleksitet og ønske til udnyttelsesgrad (omsætning af kulhydraterne).⁴

³ <http://www.westcome.com/index.php/da/selective-hydrolysis>

⁴ <http://www.techmedia.dk/files/pdf/dak/2006/dak03,2006s28-31.pdf>

Enzymbehandling af biomasser har indtil videre mest været brugt til fremstilling af bioethanol (2.-generations). Det skyldes, at omkostningerne ved behandlingen er høje i forhold til en rent mekanisk behandling af biomassen. Til gengæld vil en enzymatisk behandling kombineret med termisk forbehandling sikre en langt større omsætningsgrad af biomassen. Som biprodukt fra ethanol fremstillingen fremkommer et meget proteinrigt restprodukt, som med fordel kan anvendes til dyrefoder eller til fremstilling biogas.

Se desuden beskrivelsen (herover) af NiX[®] Pretreatment-system fra Xergi, der kombinerer termisk og kemisk hydrolyse.

Leverandører

Leverandørerne af enzymer til bioethanolindustrien er nogle af de store spillere på enzymmarkedet:

- Novozymes (www.novozymes.com)
- Danisco (www.danisco.com)

Ultralyd

Ultralydsbehandling af biomasse kan opløse celluloseholdigt plantemateriale i mindre og finere partikler ved at sprænge cellevæggen i planten med anvendelse af ultralydsbølger. Ultralyd har en frekvens på < 20 kHz og ligger dermed over den øvre grænse for, hvad mennesker kan høre. Ultralyd åbner op til materialet i plantecellerne, dvs. stivelse og sukker i cellevæsken. Ultralydsbehandlingen er dermed med til at øge tilgængeligheden af de let omsættelige kulhydrater, som ellers ville være bundet af lignocellulose inde i plantecellerne struktur.

Mallick, J. *et al*⁵ har undersøgt effekten af ultralydsbehandling af biomasse på biogasproduktion. Ultralydsbehandlingen blev anvendt med en lav frekvens i 15 minutter dagligt på reaktoren. Testmaterialet var hhv. fast gødning fra køer og affald fra grøntsagsproduktion. Resultaterne af forsøget viser, at de omsættelige kulhydrater i fast gødning fra køer efter ultralydsbehandlingen er langt hurtigere tilgængelig for bakterierne (starttiden er halveret), og at biogasproduktionen fordobles. For grøntsagsaffald er reduktionen i starttid endnu mere udtalt.

Leverandører

- Hielscher (http://www.hielscher.com/ultrasonics/i16000_p.htm)

Vådoxidation (termisk hydrolyse)

Vådoxidation eller Oxidativ Hydrolytisk Destruktion (OHD) er en proces, der ved højt tryk (20 bar), høj temperatur (150 °C) og ved efterfølgende tilsætning af ilt og en base omdanner biomassen til en flydende humuslignende substans, der efterfølgende kan anvendes som substrat ved biogasproduktion.

OHD oxiderer delvist lignin og ødelægger cellulose-lignin-strukturen, hvorved substratmængden for bakterierne, der laver biogas, forøges. Forsøg har vist, at vådoxidation af gylle i kombination med termofil biogasproduktion kan medføre hæmning af biogasprocessen, hvorimod en mesofil biogasproduktion ikke har samme problemer⁶.

Det samme gør sig gældende for vådoxidation af fiberfraktion fra gylle ved termofil biogasproduktion. Forsøget viser desuden, at OHD-behandling af kvæggylle øger biogasproduktionen, mens det modsatte er gældende for svinegylle. Ved efterseparation af biomassen, en efterfølgende OHD-behandling og endnu en

⁵ Mallick, J. *et al*: Biogas Generation from Leafy Biomass and Vegetable Wastes by Application of Ultrasound

⁶ http://www.biogasdk.dk/download/driftledsemjun08/HU_BA.pdf

afgasning i biogasanlægget er der ingen inhibering ved en termofil-proces. Ydermere øges omsætningsraten, og biogasproduktionen er mere end 40 pct. større efter 60 dage end uden OHD-behandling⁶.

Leverandører

Vådoxidation er en teknologi under udvikling og synes i første omgang for dyr til biogasanlæg med det ene formål at fremstille biogas. Som tidligere beskrevet under "enzymatisk behandling" har vådoxidation indtil videre været fokuseret mod fremstilling af bioethanol. Restproduktet herfra kan anvendes til fremstilling af biogas. Der er positive perspektiver i at anvende teknikken på fiberfraktion ved efterseparering af afgasset biomasse, hvorved den behandlede fiberfraktion igen kan anvendes som substrat for bakterierne.