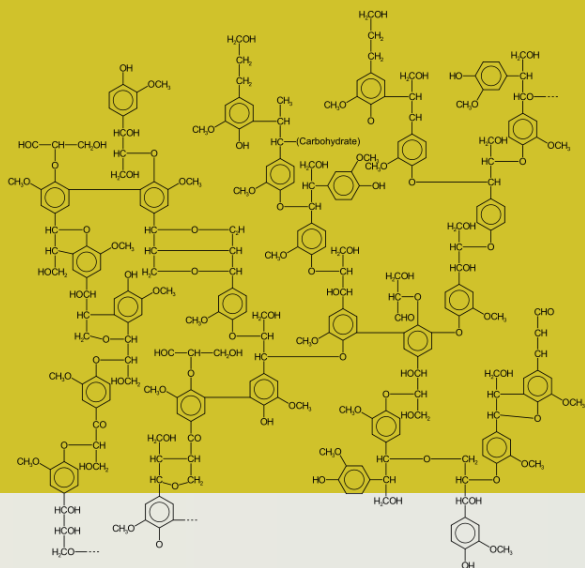


Bioenergi af grøder

Udfordringer og løsninger

Niels Østergaard
VFL- Bioenergi



PARTNER I

DLBR

Bioenergiafgrøder

Vi har masser af biomasse i Danmark, der i dag ikke er udnyttet i biogasanlæg, for eksempel:

- Gylle og fast gødning
- madaffald, brændes i dag under udnyttelse til fjernvarme
- Græs og urter fra ikke-dyrkede områder
- Halm

Af disse er halm langt den største masse målt som både vådvægt og tørvægt.

Bioenergiafgrøder

Halm ER fremtidens biomasse, også til biogasanlæg, idet:

- Det produceres alle vegne
- Der er cirka lige store mængder benyttet til forbrænding, staldanlæg og nedpløjning
- Mængderne til forbrænding er aftagende
- Halm kan give et betydeligt biogasudbytte, og der er stadig en betydelig humusrest efter udrådning
- Bedre N-udnyttelse

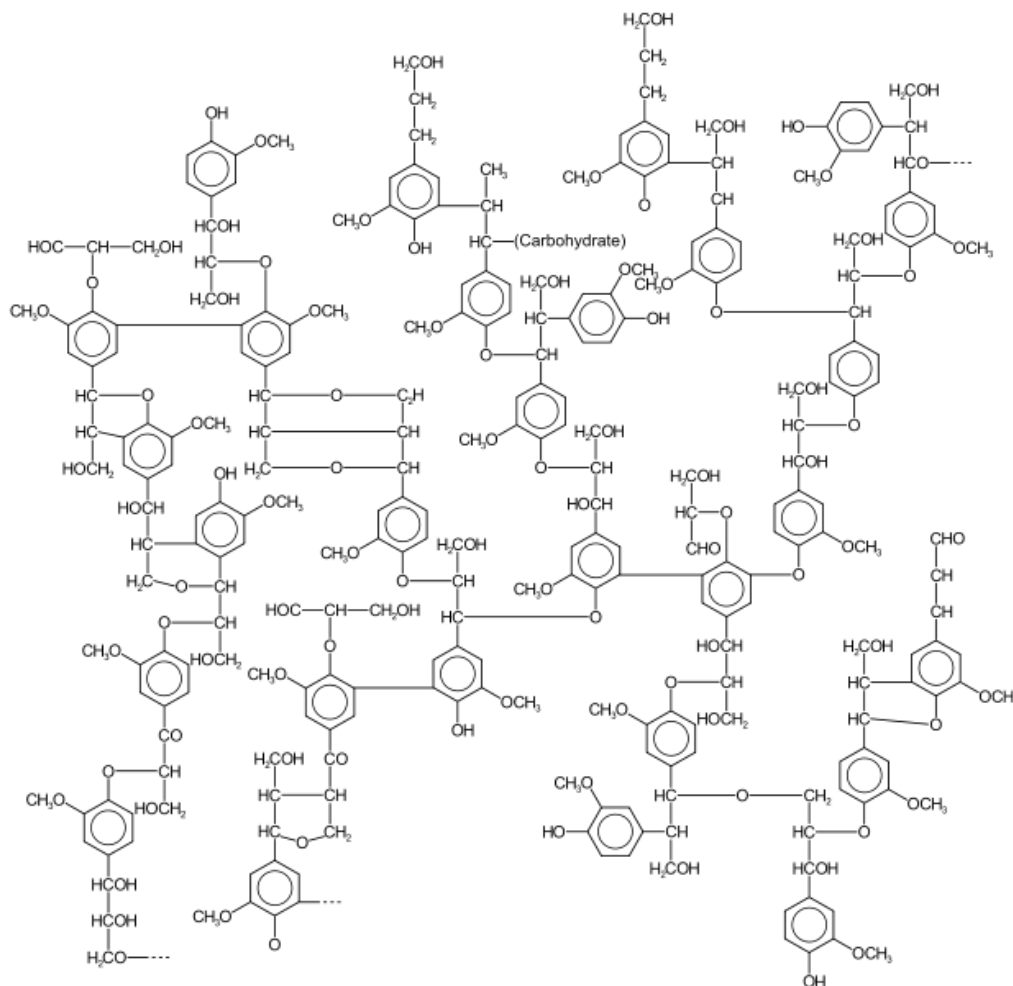
Bioenergiafgrøder

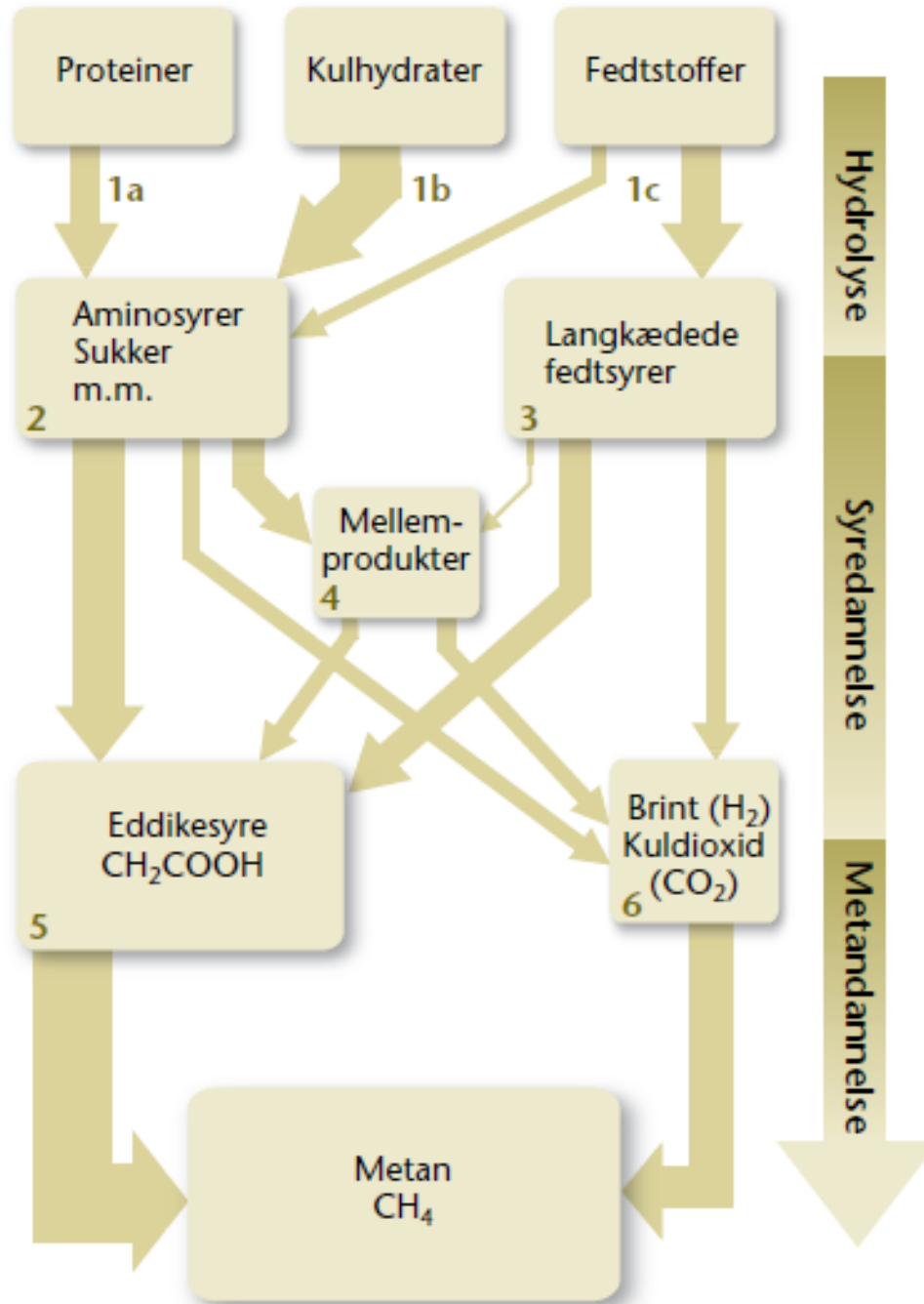
Halm indeholder væsentlige mængder lignin

- Er cellulose-hemicellulose-lignin krystallerne så tætte, at de gør halm uomsættelig i biogasanlæg?
- Kan cellulose og hemicellulose gøres tilgængeligt for bakterier?
- Kan lignin i det hele taget gøres tilgængeligt for bakterier?
- Kan lignin omsættes til biogas?
- Hvad ligger der af viden om dette?

Bioenergiafgrøder

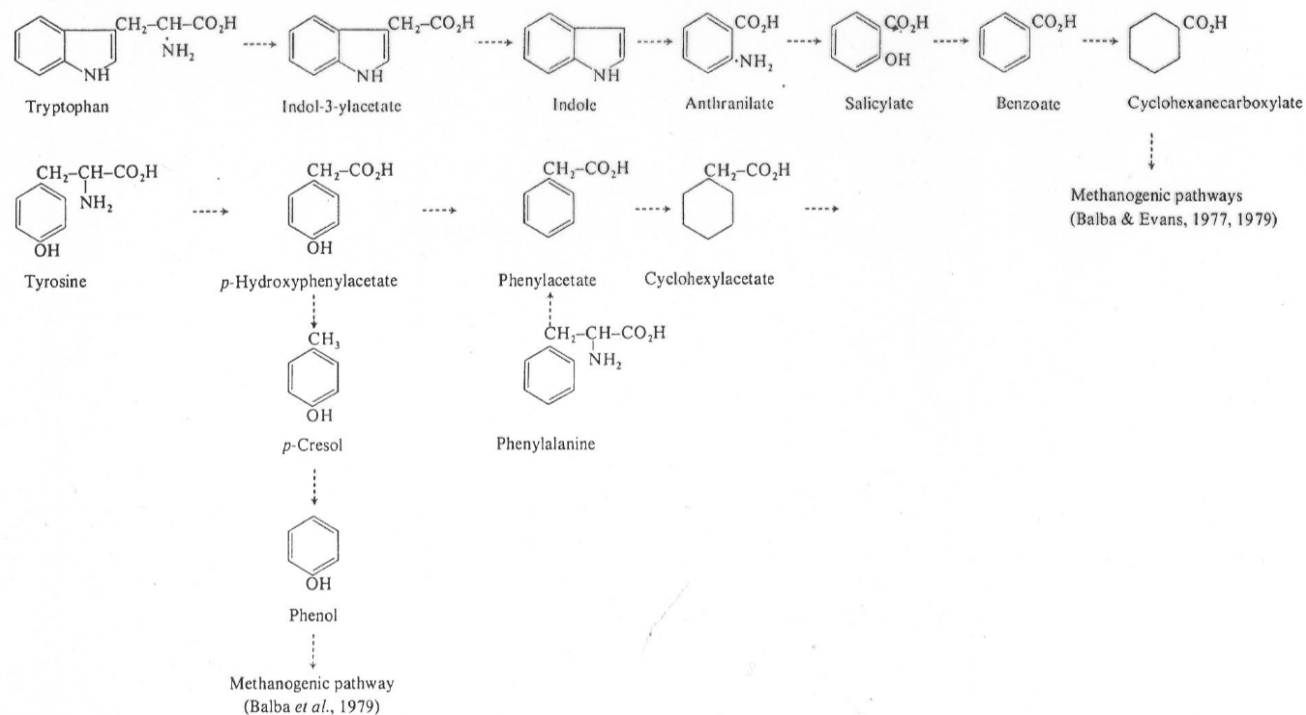
Lignin:
Cellulose og hemicellulose fibre danner armeringsjernet i strå med videre. Lignin danner cementen. Lignin er sandsynligvis udviklet til struktur stabilisering og afstivning af kar.





Bioenergi af grøder

Aromatiske aminosyrer og mætning af benzen ringen. Cyklo-hexan nedbrydes også via kendte spor til biogas.

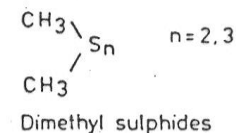
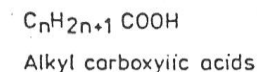
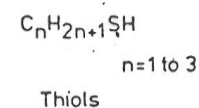
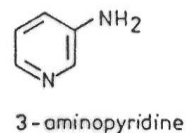
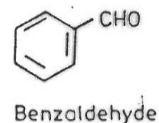
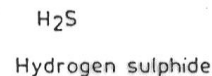


Scheme 1. Major pathways in the methanogenic fermentation of the naturally occurring aromatic amino acids

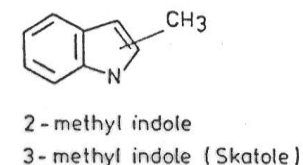
Gyllelugt.

En række stoffer i gyllelugt rummer også en benzenring. Lugtstofferne undergår betydelig reduktion i biogasanlæggene.

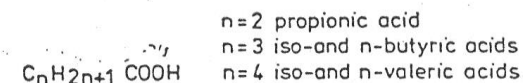
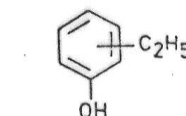
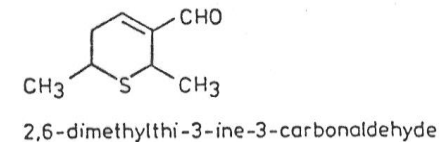
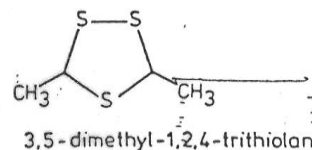
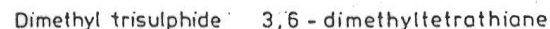
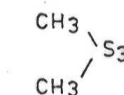
(a) Pig-farming



$n=1$ acetic acid
 $n=2$ propionic acid (major)
 $n=3$ butyric acid



(b) Chicken manure



$n=2$ propionic acid
 $n=3$ iso- and n-butyric acids
 $n=4$ iso- and n-valeric acids

Figure 4: Species which contribute to agricultural odours

Bioenergiafgrøder

Omsætning af kulstof i ferulin-syre over eddikesyre til biogas

SUBSTRATE TO WHICH CULTURE ORIGINALLY ACCLIMATED	SUBSTRATE TO WHICH CULTURE IS SIMULTANEOUSLY ACCLIMATED	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ FERULIC ACID	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ CINNAMIC ACID	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ VANILLIC ACID
	CH_3COOH ACETATE	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ VANILLIN

FIG. 3. Summary of results from cross-acclimation studies with ferulic acid consortium.

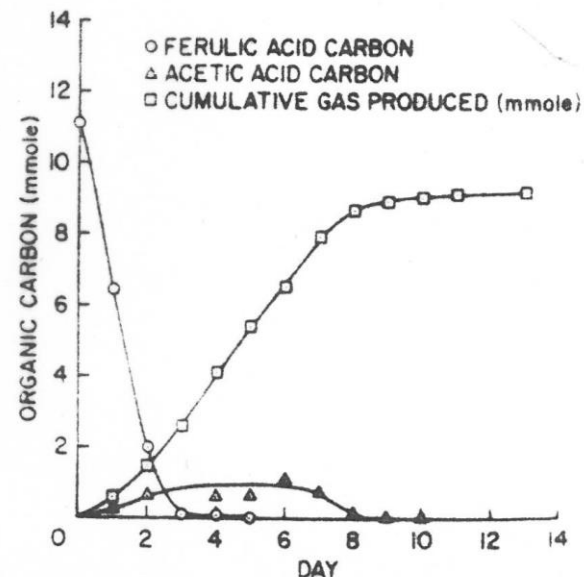


FIG. 5. Transient appearance of acetate during decomposition of ferulic acid carbon to gas.

Bioenergi af grøder

Nedbrydning af fenol over benzoesyre til eddikesyre

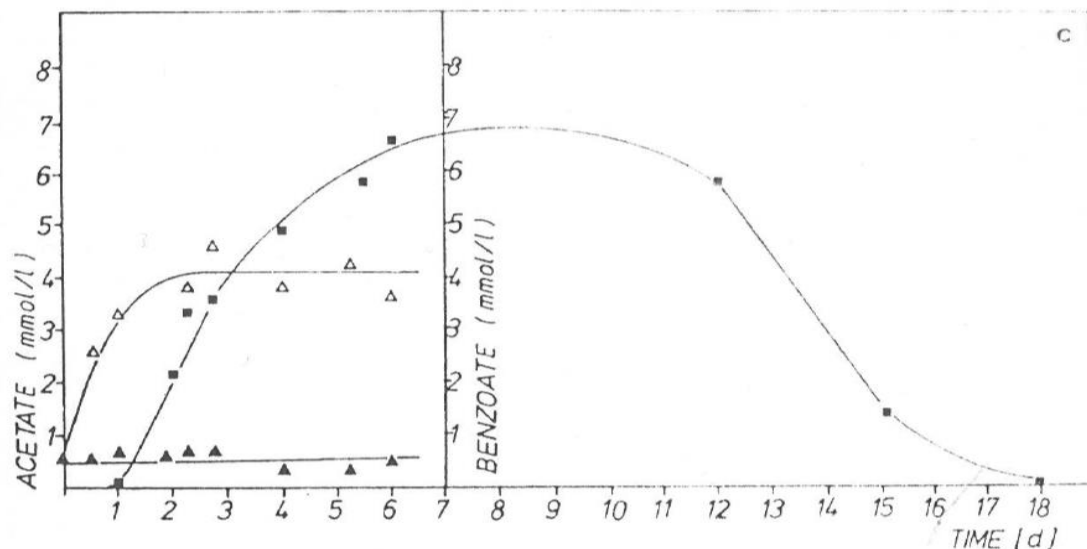


Fig. 4. Phenol metabolism by a sewage sludge consortium under a N₂:CO₂ (80:20%) or H₂:CO₂ (80:20%) gas atmosphere.

c: Acetate formation in cultures under a N₂:CO₂ gas atmosphere (Δ — Δ) and under a H₂:CO₂ gas atmosphere (▲ — ▲). Benzoate Formation (■ — ■) was only observed in cultures under a H₂:CO₂ gas atmosphere and was below the detection limit in cultures under a N₂:CO₂ gas atmosphere

Bioenergi af grøder

Nedbrydning af fenol over benzoesyre til eddikesyre.

Nedbrydning under:

- Først H₂-holdig atmosfære
- b. H₂ atmosfære udskiftes med N₂ atmosfære.

Eddikesyre dannes ikke med H₂-holdig atmosfære!

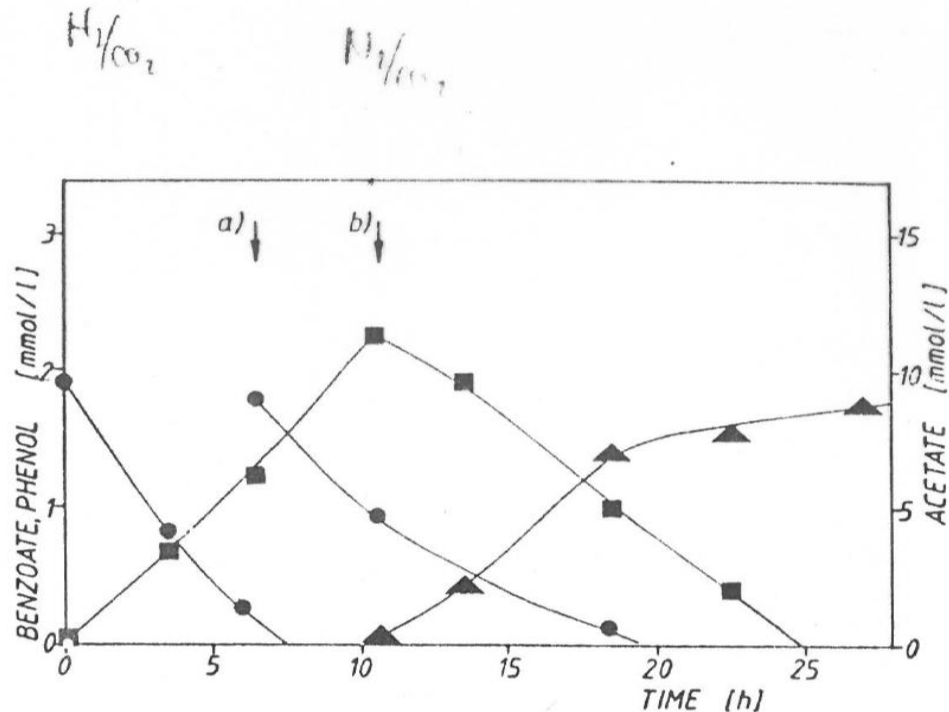


Fig. 4. Phenol degradation (●) and benzoate formation (■) by the concentrated mixed culture in the presence of H₂/CO₂. At a) phenol was resupplied and at b) the gas atmosphere changed to N₂/CO₂. Benzoate (■) was only degraded in the absence of hydrogen and led to acetate formation (▲).

Bioenergi af grøder

Kryds-akklimering af nedbrydning af organisk stof med benzen grupper under dannelse af biogas.

Der er fundet bakterier, der danner enzymer, der nedbryder lignin!

SUBSTRATE TO WHICH CULTURE ORIGINALLY ACCLIMATED	SUBSTRATE TO WHICH CULTURE IS SIMULTANEOUSLY ACCLIMATED	
<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> VANILLIN	<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> SYRINGALDEHYDE	<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> VANILlic ACID
<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> SYRINGIC ACID	<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> SYRINGALDEHYDE	<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> VANILLIN
<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> SYRINGALDEHYDE	<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> SYRINGIC ACID	
<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> FERULIC ACID	<chem>OC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem> CINNAMIC ACID	<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> VANILLIN
<chem>OC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem> P-HYDROXYBENZOIC ACID	<chem>OC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem> BENZOIC ACID	<chem>OC1=CC=CC=C1</chem> PHENOL
<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> VANILlic ACID	<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> SYRINGALDEHYDE	<chem>COc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem> SYRINGIC ACID
	<chem>COc1ccc(O)cc1C=O</chem> VANILLIN	<chem>OC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem> BENZOIC ACID
	<chem>OC1=CC=CC=C1</chem> CATECHOL	<chem>OC1=CC(=C(C=C1)C(=O)O</chem> PROTOCATECHUIC ACID

FIG. 4. Summary of cross-acclimation results. Substrates to which cultures were simultaneously acclimated elicited immediate gas production.

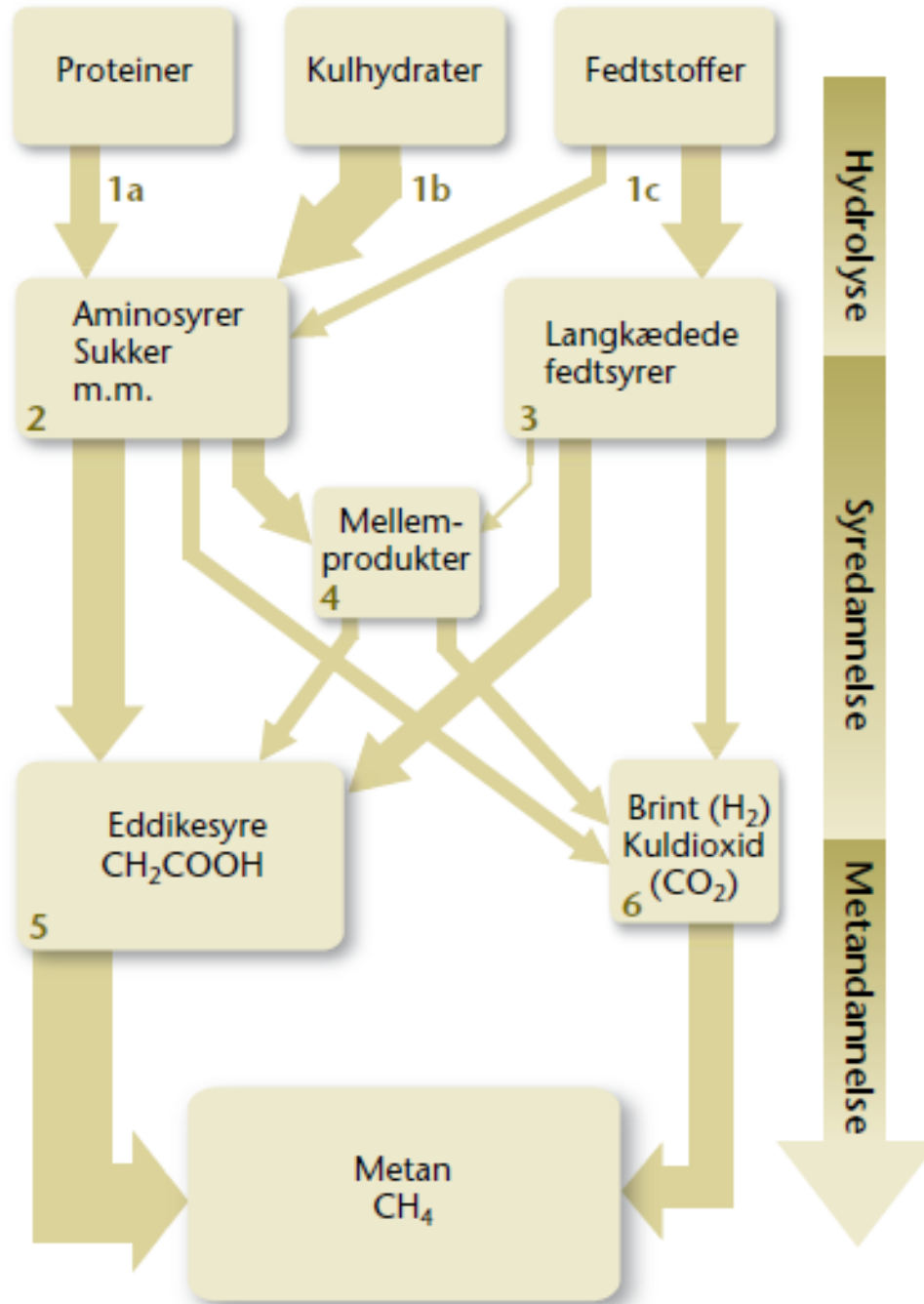
Bioenergiafgrøder

Hvem er skurken så?

- Er det lignin – eller
- Er det brint?

Vi ved at brint-flowet i systemet er direkte afhængigt af:

- Mængden af organisk stof tilført
- Organiske belastning
- Hydraulisk belastning
- Temperatur



Bioenergiafgrøder

Og: Methanosarcina bakterierne omsætter gerne H_2 og CO_2 til metan og vand frem for at knække eddikesyre!

Når eddikesyre ikke nedbrydes, akkumuleres det i væsken. Er der H_2 og CO_2 til rådighed, og det er der, kan der dannes propionsyre mv.

Propionsyre inhiberer enzymer, der knækker eddikesyre.

Så har vi balladen !!!

Bioenergiafgrøder

Hvorledes accelererer vi nedbrydning af lignin og dermed forøget tilgængelighed af kulhydraterne?

Varme !

Temperaturer fra cirka 70°C og op ser ud til at give en betydelig effekt hvad enten den dannes mekanisk, med dampinjektion eller i væske.

Bioenergiafgrøder

Tørstof gennem
Overgaard Gods
biogasanlæg.
Temperaturprofil proces:
40°C – 75°C – 52°C



Tørstoffet er som 200 ml prøver udtaget fra:

- Reaktortrin 1
- Hydrolysetrin
- Reaktortrin 2.

Metan-produktionen fra trin 2 var cirka 20 % af metan-produktionen fra trin 1. Størstedelen af massen til anlægget var halm og majsensilage.

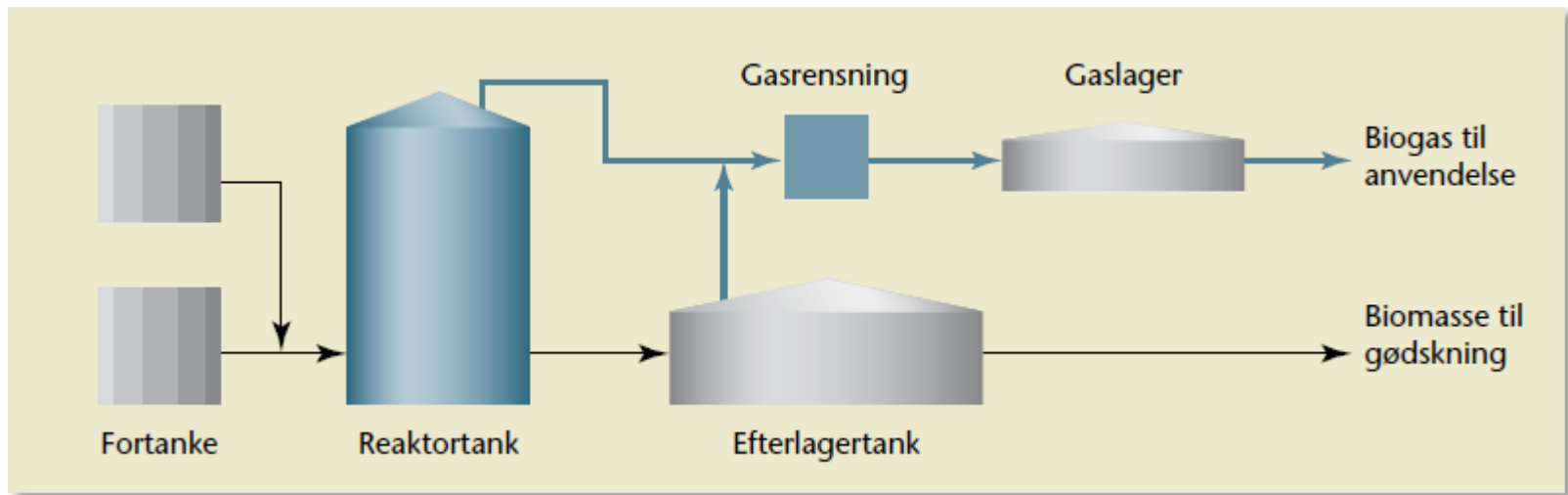
Bioenergiafgrøder

Forsøg med halm udført af Risø. Hydrolysen har fundet sted på masse fra en første udrådning, således som Overgaard Gods biogasanlæg er opbygget.

Mængder i gram	Rå halm	Almindelig udrådning	Udrådning med hydrolyse
Tørstof	55	32,8	22,4
Cellulose	18,8	9,5	6,6
Xylan	10,2	5,2	3,7
Arabinose	1,4	0,8	0,7
Lignin	10	8,3	6,1

Forsøgene viser, at ved en almindelig udrådning fås en tørstofomsætning på cirka 40%. Med selektiv hydrolyse forøges denne tørstofomsætning med 50% til i alt 60% tørstofomsætning. Det er værd at notere, at hydrolysebehandlingen mere end fordobler omsætningen af lignin!

Biogasanlæg

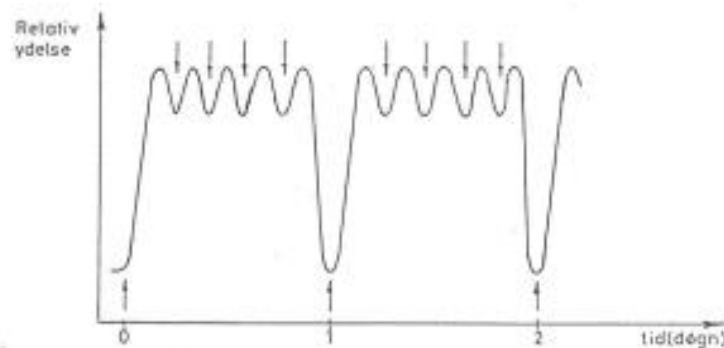
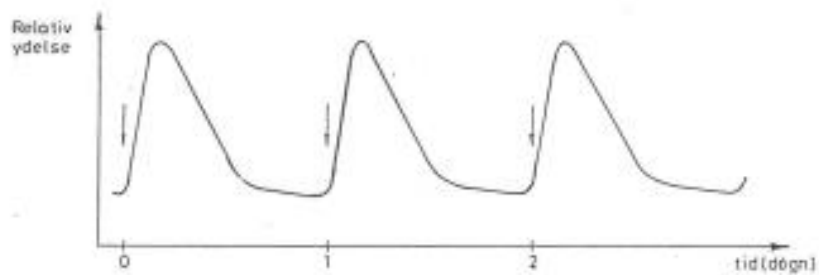


Hvad har vi at gøre godt med ?

Reaktorvolumen !

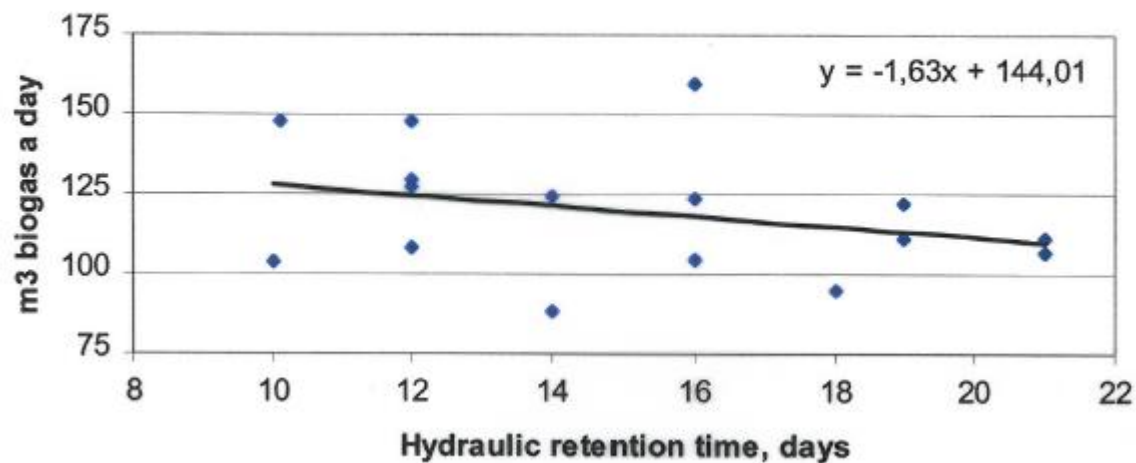
– På fælles biogasanlæg er reaktorvolumen ikke den alt væsentligste omkostning – tidligere beregninger har vist, at i nogle tilfælde er udvidelse af reaktor volumen betalt tilbage på cirka 1 år.

Biogas produktion – variation over 24 h

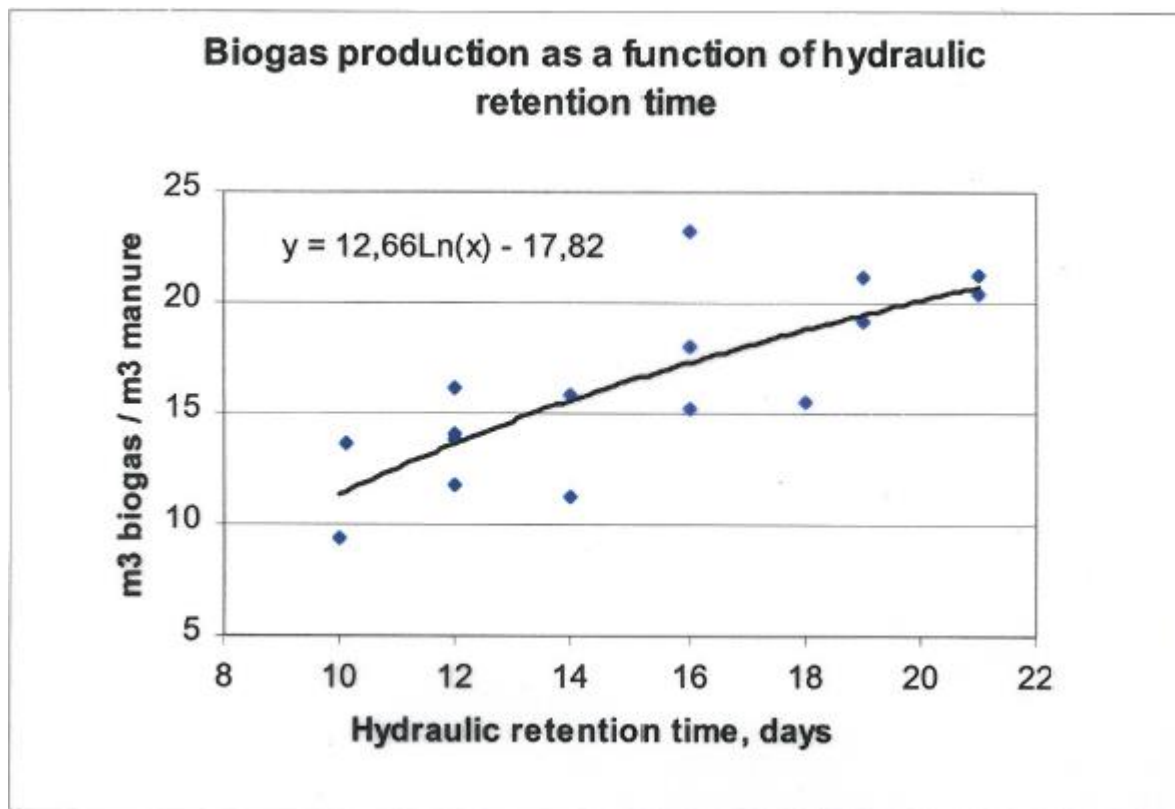


Bioenergiafgrøder

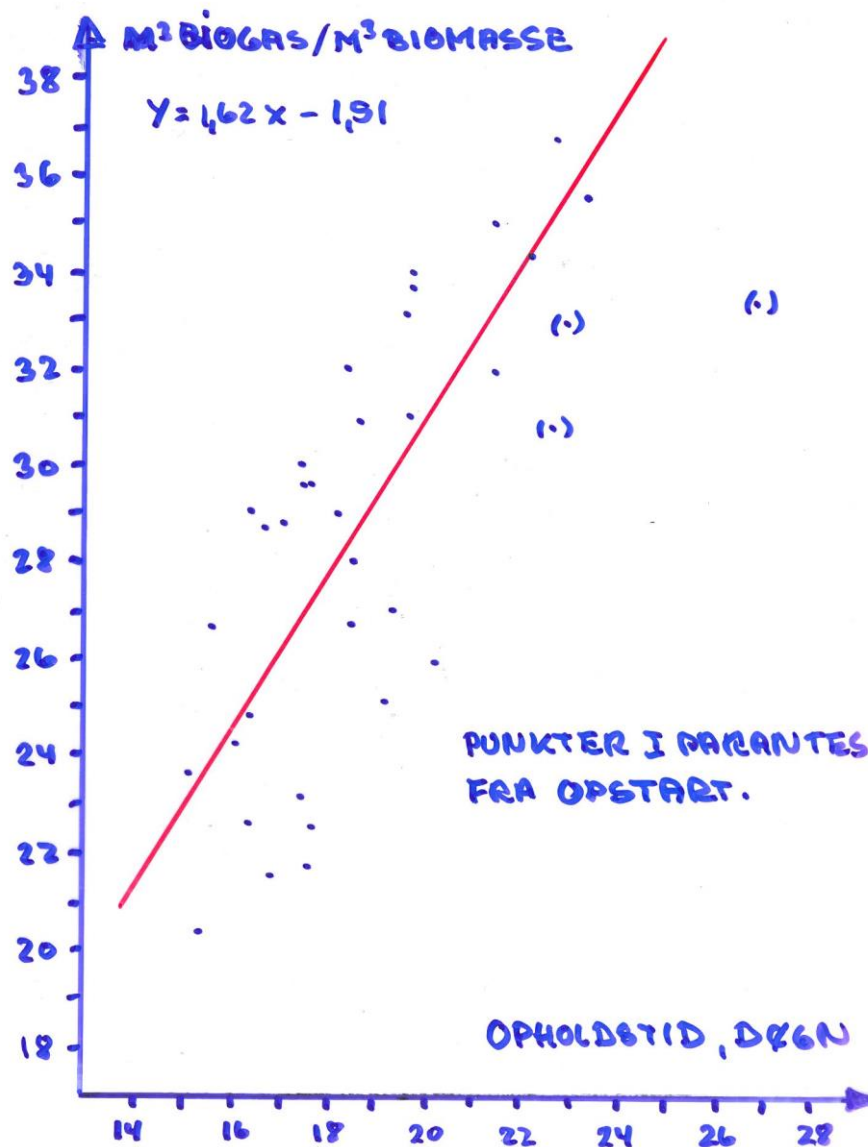
Daily biogas production as a function of hydraulic retention time



Bioenergiafgrøder



BIOGASFÆLLESANLÆG LINTRUP. MESOFILT ANLÆG M. FORHYGRIJNING.



Biogas produktion som funktion af hydraulisk opholdstid, Lintrup BFA

Beregning	1	2	3
Opholdstid, døgn	16	22	23
Relativ mængde biomasse %	100	72,7	69,6
Gas produktion m ³ /m ³	23	34	36
Brutto produktion, m ³ /day	2.300	2.472	2.504

- Når biomasse-mængden reduceres med 25-30% bliver det interne varmekonsum reduceret næsten tilsvarende.
- På biogasanlægget var energiforbruget til opvarmning af biomasse cirka 65% af det samlede varmekonsum.
- Varmeforbruget kan derfor reduceres med cirka 20 % samtidig med at biogasproduktionen kan forøges med regningsmæssigt 7%.

Bioenergiafgrøder

De bedst fungerende biogasanlæg omsætter cirka 50 % af tilført tørstof til biogas.

Mine balancer har vist, at flere store anlæg kun har omsat cirka 35 % af tilført tørstof til biogas.

Lav hydraulisk opholdstid / lav partikelopholdstid og dermed utilstrækkelige vækstvilkår for specielt metan-bakterierne synes at være den alt overvejende årsag.

Hvorledes har disse anlæg det så med lignin og brint ?

Der er formentlig rigeligt med brint til rådighed –

Så har vi balladen !!

Lyric concerning biogas plants

Do you find shit in the control?

Or control on the shit?

The difference is huge

You have to admit

Ask the bacteria what they want

Like man to man

And if you follow their instructions

They will hold your hand