

Modelstudier vedrørende biogasoptimering

1. Indledning

Med forbedret elafregning for elproduktion på basis af biogas, fornyede biogas ambitioner og forventede tiltag ifm. regeringens Grøn Vækst Vision, er der pustet nyt liv i biogassektoren. Hvis ambitionerne skal opfyldes er der udsigt til opførelsen af en ny serie biogasanlæg det kommende årti, selv om det endnu ikke har givet sig udslag i mange påbegyndte opførelser. Med den fornyede aktivitet er også en del både gamle og nye temaer omkring den grundlæggende biogasproces blevet aktuelle.

Selv om biogasprocessen er en naturligt forekommende proces som har været kendt i århundreder og udnyttet industrielt i årtier, er den faktisk temmelig kompleks og langt fra kortlagt og forstået i alle detaljer. En generel skematisk fremstilling af biogasprocessen kan ses i fig. 1.

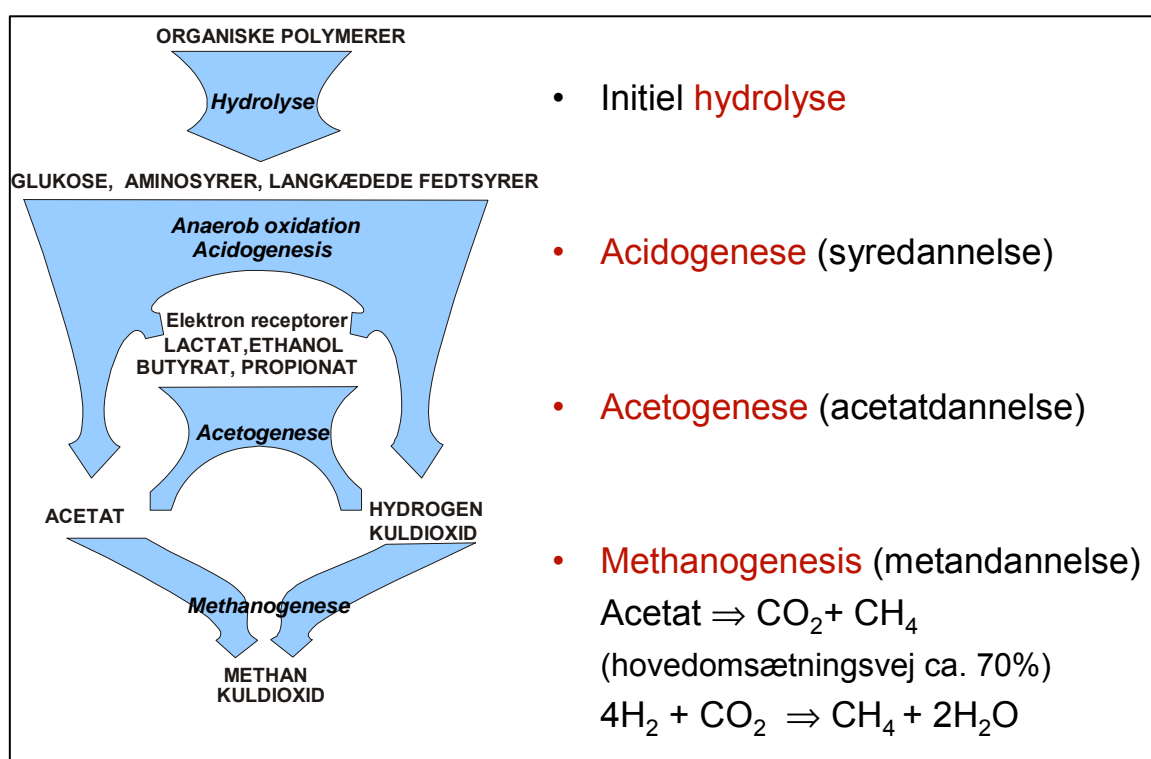


Fig. 1 Skematisk fremstilling af den anaerobe udrådningsproces.

Biogasprocessen er et samspil mellem mange mikroorganismer der påvirker hinanden direkte og indirekte og er samtidig en alsidig proces der kan nedbryde et utal af organiske råvarer og blandinger heraf. Det betyder der er et utal af enkeltfaktorer der skal være kendt og kortlagt for at forstå processen til bunds. Sætter man sig for at undersøge én detalje, på baggrund af en aktuel interesse, og er man heldig at klarlægge denne detalje, melder der sig ofte nye spørgsmål som burde afklares.

Op gennem 1990'erne blev der på DTU i flere omgange udført projekter hvor grundlæggende forhold omkring biogasprocessen blev undersøgt. Sammen med tilsvarende arbejder publiceret i faglitteraturen, blev der på basis heraf opstillet en dynamisk model, som i hvert fald delvis har givet en vis indsigt i betydningsfulde forhold for den gyllebaserede biogasproces. I dette indlæg

beskrives denne model kort og den tages i anvendelse til at belyse udvalgte emner som kan få betydning for bestående og nye biogasanlæg.

2. Modelbeskrivelse

I ovennævnte model er inkluderet 8 mikrobiologiske omsætningstrin samt 2 enzymatiske hydrolyseprocesser. Der indgår endvidere 19 kemiske forbindelser, herunder de 3 hovedkategorier af organisk materiale: kulhydrater, proteiner og lipider (olie/fedt) samt mellemprodukter, slutprodukter og visse uorganiske forbindelser af betydning for pH balance. Modellen er illustreret i fig. 2. Kulhydrater er repræsenteret ved cellulose enheder ($C_6H_{10}O_5$), proteiner ved Gelatine ($CH_{2.03}O_{0.6}N_{0.3}S_{0.001}$) og lipider ved Glycerin-tri-Oleat ($C_{57}H_{104}O_6$).

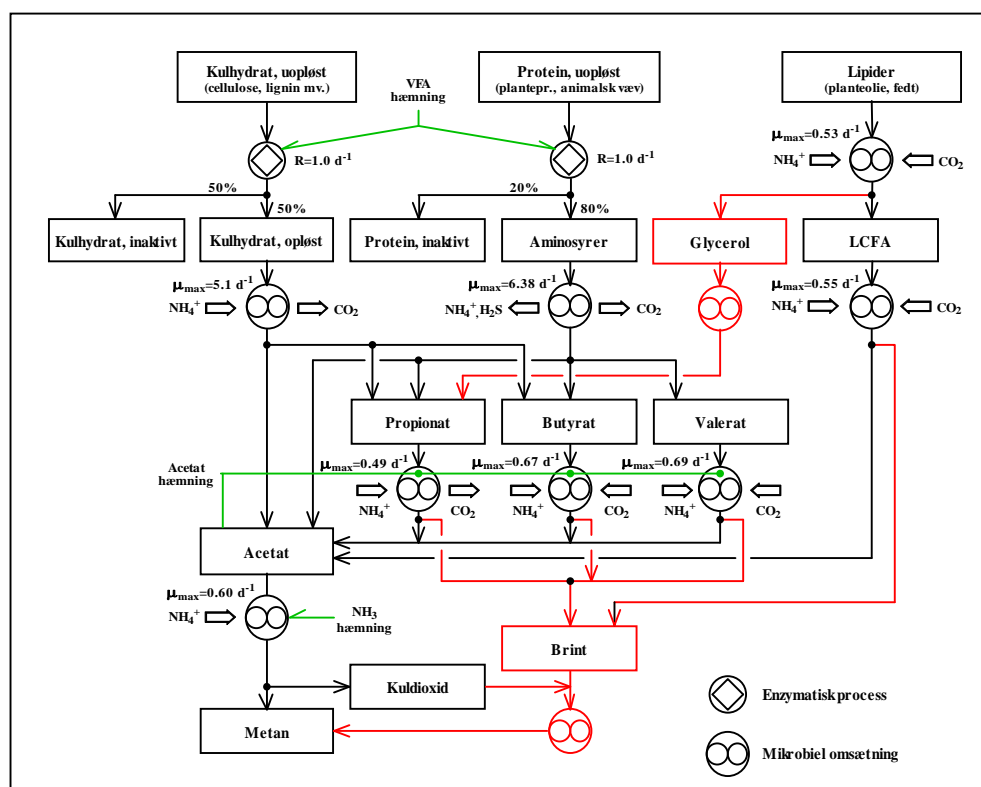


Fig. 2 Oversigt over DTU model for anaerob udrådning. Røde omsætningsveje er inkluderet støkiometrisk men ikke dynamisk, da disse omsætningsveje er hurtige og robuste og dermed ikke bestemmende for procesdynamikken.

Omsætningsveje for de 3 organiske hovedgrupper, via diverse mellemprodukter, kan følges i modeldiagram. Hvert omsætningstrin er tilknyttet kinetiske parametre, og derudover antages processen reguleret af 5 hæmningsmekanismer: Alle de mikrobielle omsætningstrin, på nær de syredannende trin, er påvirket af pH, med optimum 7.25 og ca. halv væksthastighed ved hhv. pH 6 og 8.5. Alle mikrobielle trin hæmmes af LCFA (langkædede fedtsyrer), som eksperimentelt har vist sig at ramme mikroorganismer bredt. Dog skal LCFA niveau være ret højt (5 g/l) før hæmning er alvorlig. Omsættere af højere VFA (propionat, butyrat etc.) til acetat (eddikesyre) er produkthæmmede af acetat. De to enzymatiske

hydrolyse trin er antaget hæmmet af summen af VFA, idet dette passer med mange udbytte observationer, uden at hæmningsmekanismen er helt kendt. Ved hydrolysering ender en vis andel af uopløst materiale som en unedbrydelig fraktion der udgår af "fødekæden". Denne kategori repræsenterer ligning strukturer o.l. som der ikke inden for en overskuelig proces periode opnås adgang til.

Fri ammoniak (NH₃) hæmmer omsætningen af acetat til metan, hvilket er en vigtig faktor da langt den meste metan dannes via denne omsætning. Endelig antages det i modellen at der løbende dør nogle mikroorganismer med en dødsrate for de enkelte mikroorganismer svarende til 5% af deres optimale maksimale væksthastighed. Døde mikroorganismer returneres til "fødekæden" som en blanding af protein og uopløst kulhydrat, hvoraf en del ender som inaktivt materiale indtil udvaskning.

Hvis man følger de forskellige organiske stoffers omsætningsvej til metan kan udledes omsætningskarakteristika som angivet i tabel 1 (tal indeholder ikke "recirkuleret" død cellemasse). Blandt andet indeholder tabellen (1. kolonne under DTU model) et mere realistisk bud på højst mulige metanudbytte end det velkendte "støkiometriske" Buswel udbytte. Model udbyttet er generelt lidt mindre end Buswel udbytte, hvilket skyldes at der er taget hensyn til den energi mikroorganismene høster til deres egen vækst og formering. Derudover skal man stadig regne med et vist udvaskningstab af uomsatte substrater og mellemprodukter afhængigt af proces belastning og tilstand. Størsteparten af metan dannes af acetat, hvilket har stor betydning for processens dynamiske karakteristika. En mindre del dannes via H₂/CO₂. I modellen er H₂/CO₂ metanogenese ikke inkluderet dynamisk, men integreret omsætningsmæssigt i de trin den foregår, da det er konstateret at metanogenese fra H₂/CO₂ under normale forhold sker hurtigt ift. øvrige trin.

TABEL 1		Generelt		DTU model					
Udbyttet 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-CH ₄ /g-VS	nl-CH ₄ /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 _{0.13} 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

Tabel 1 : DTU modelkarakteristika og nøgletal

3. Modeldynamik

Hver af de mikrobielle omsætninger i modellen styres af forskellige former for Monod kinetik. Monod's vækstkinetik angiver sammenhængen mellem substratkoncentration (S) og væksthastighed (μ) for det pågældende omsætningstrin.

En vækstkurve for acetat omsætning som anvendt i DTU modellen er illustreret i figur 3.

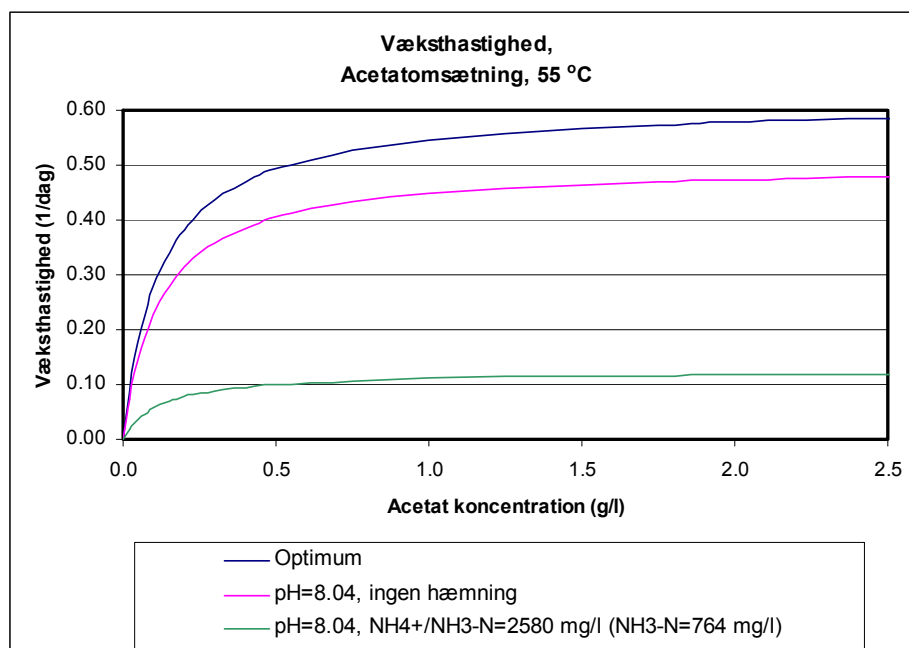


Fig. 3 Vækstrelation for acetatomsætning

Som det fremgår af fig. 3 beskrives sammenhængen mellem acetatkoncentration og væksthastighed for et givet sæt procesbetingelser ved en vækstkurve der ligger noget under den optimale ikke hæmmede tilstand. I det aktuelle eksempel er pH noget højere end optimum (7.25) og væksthastighed allerede af denne grund reduceret. Derudover ses det aktuelle NH_3 niveau (764 mg/l, svarende til en $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3\text{-N}$ koncentration på 2580 mg/l og pH = 8.04) at have en meget dominerende indflydelse på den praktiske væksthastighed.

I en ligevægtstilstand, dvs. efter lang tids drift med uændrede driftsbetingelser, vil der være opformeret en passende koncentration af aktive mikroorganismer svarende til substrattilførsel og væksthastighed/substratkoncentration vil indstille sig så væksthastighed præcis svarer til hydraulisk belastning (D, fortyndingshastighed) samt kompensation af dødsrate, dvs. $\mu = D + \mu_d = 1/\text{HRT} + \mu_d$.

Hvis man ændrer den hydrauliske belastning (dvs. ændrer opholdstid), uden at øvrige kemiske forhold ændrer sig, må væksthastighed nødvendigvis følge med (krybe op eller ned ad vækstkurven) og substratkoncentration vil indstille sig på et nyt niveau (generelt stigende for øget belastning). Det samme vil ske hvis man ændrer de kemiske faktorer, fx pH og/eller ammoniumbelastning, hvor balancepunkt flytter over på en ny mere eller mindre gunstig vækstkurve og substratkoncentrationen indstiller sig efter forholdene. Sidstnævnte forhold er illustreret i figur 4.

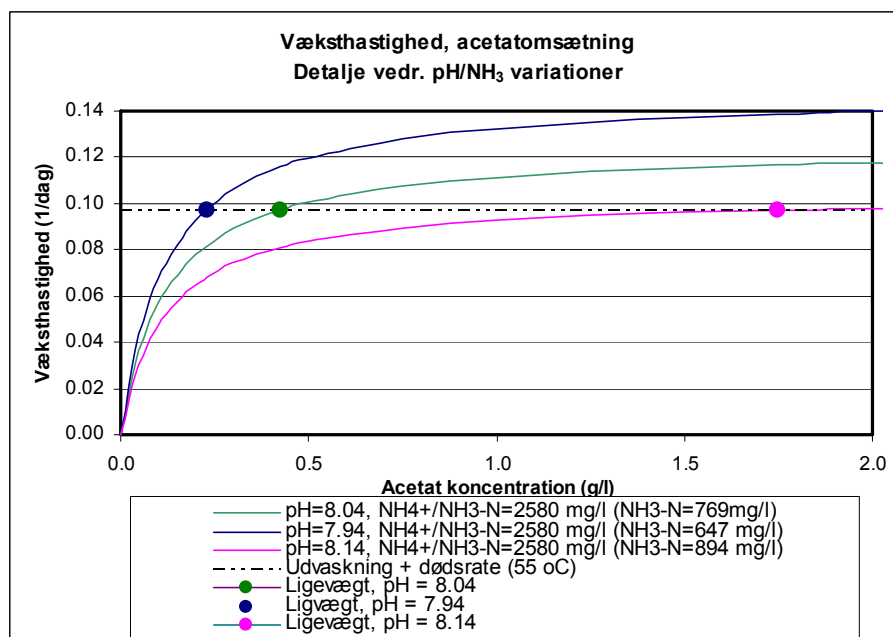


Fig. 4 Vækstkurver for acetatomsætning med varierende pH. Ligevægtspunkter svarer til 15 døgns opholdstid ($D = 1/15 = 0.0667 \text{ dag}^{-1}$) plus dødsrate 5% af μ_{max} ($0.05 \cdot 0.6 \text{ dag}^{-1}$), i alt vækst "krav" 0.0967 dag^{-1} .

Substratkoncentrationen er styrende for udvasningstab, så det følger at det specifikke udbytte vil reduceres med stigende hydraulisk belastning eller ugunstige hæmmende faktorer. Hæmmes processen for meget, så selv en høj substratkoncentration ikke kan skabe den fornødne væksthastighed, bryder processen sammen.

Et særligt kendetegn ved DTU modellen, ift. tidligere modeller, er evnen til at forklare den komplicerede ligevægt der indtræder ved en proces domineret af ammoniakhæmning, som ofte er tilfældet for termofile processer. Ved stigende ammonium belastning påvirkes væksthastighed for acetatomsætning negativt. Der ophobes acetat samt højere VFA (da omsætning af disse hæmmes af acetat) hvilket påvirker pH i nedadgående retning efterhånden som de organiske syrer ophobes. Faldende pH betyder at $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ligevægt forskydes i NH_4^+ retning og NH_3 hæmning begrænses dermed. Denne indbyrdes sammenhæng redder processen fra at bryde sammen og har kunnet forklare at selv hårdt belastede processer kan køre videre, dog med et stigende substrat tab til følge. Modellen forklarer samtidig hvorfor en mesofil proces er mere ammonium tolerant, idet ligevægten mellem ammonium og fri ammoniak er mere gunstig ved lavere temperaturer.

4. Samudrådning

Det første emne som vil blive belyst vha. modellen er de potentielle fordele ved samudrådning.

Som det fremgår af ovenstående modelbeskrivelse, skulle man forvente at en øget substratbelastning ville lede til højere VFA niveau og et effektivitetstab. Hvis man imidlertid forøger den organiske belastning uden at øge den hydrauliske belastning (i praksis ved at hæve VS% i substrat tilførsel), vil krav til væksthastighed og dermed substratkoncentration ikke ændres efter der er

optrådt ligevægt, forudsat betydende kemiske faktorer ikke påvirkes i ugunstig retning.

Det kunne i praksis svare til en situation hvor man tilsætter et produkt med meget høj lipid (olie/fedt) koncentration (fx fiskeolie, blegejord o.l.), eller i lidt mere moderat omfang en energiafgrøde med højt VS indhold og god nedbrydelighed.

Under sådanne forhold skulle man for tillægssubstratet kunne forvente at opnå noget nær det teoretisk maksimale metanudbytte jvnf. tabel 1, da tilsætningen ikke giver anledning til forøget udvaskningstab. Dette strider måske mod den intuitive opfattelse at øget belastning må give forøget tab, men er erfaret på anlæg hvor tilsætning af fx blegejord ikke gav anledning til stigning i VFA niveau, snarere tværtimod. Der har også i tidens løb været andre meldinger om uventede høje udbytter ved tilsætning af visse tillægssubstrater, dog ofte under forhold hvor det kan være svært at dokumentere forholdene præcist.

Ovenstående er alene baseret på en "Monod logik" og ville givet vis være korrekt for en simpel renkultur proces med kun én omsætning. I en gyllebiogasproces, hvor metanproduktionen næsten udelukkende er bestemt af acetatomsætningen, kan man måske forvente noget tilsvarende. Det er dog svært at overskue, da en forøget substrattilførsel og gasproduktion kan påvirke CO₂ ligevægten mellem gas og væske, samtidig påvirke pH og ammonium/ammoniak balance og via disse ændringer påvirke betydende hæmningsmekanismer.

For at belyse dette tema er udført en række simuleringer hvor koncentrationen af forskellige substrater øges ift. et basisniveau svarende til udrådning af gylle.

Udgangspunktet er en termofil udrådning (55 °C) med 15 døgns opholdstid og en gylle der kort kan karakteriseres som følger: VS 4.6% (46 g/l), heraf : 33.8 g/l kulhydrat, 85% uopløst, 74 mM VFA (4.5 g/l som acetat, 4.8 g/l med aktuel VFA fordeling), 4.9 g/l protein og 2.5 g/l lipid, samt N-tot /NH₄-N 3.2/2.5 g/l.

Den "syntetiske gylle", som nogenlunde svarer til en tynd blanding af kvæg og svinegylle er desuden tilsat opløst CO₂, fosfat og kat-ioner som giver en udrådnings pH værdi på 8.04. Modellen tilsiger at udrådningen giver et metanudbytte på 0.73 Nltr/ltr-RT/dgn og kører med et VFA niveau på 11.7 mM (0.702 g/l regnet som acetat). Tilstanden svarer til eksempel i figur 3.

I nedenstående tabel er vist procesdata og gasproduktionsresultatet efter lang tids stabilisering efter forhøjelse af koncentrationen af forskellige substrattyper, dvs. ekstra tilførsel af en ren koncentreret substrattype.

Scenarie:	Enhed	Basis	+10 g/l opløst kulhydrat	+10 g/l lipid (GTO)	+10 g/l protein (Gelatine)
pH	-	8.04	7.98	8.05	8.05
NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N	mg/l	2580	2454	2365	3222
NH ₃	mg/l	769	656	708	967
VFA total	mM	11.7	7.7	9.8	40.2
* Acetat	g/l	0.445	0.261	0.346	1.550
* Propionat	g/l	0.173	0.134	0.154	0.605
* Butyrat	g/l	0.076	0.058	0.067	0.241
* Valerat	g/l	0.110	0.094	0.121	0.357
CO ₂ (aq.)	g/l	11.4	11.6	11.0	11.6
Metan	NI/l-RT/dgn	0.733	0.995	1.365	0.707
Biogas	NI/l-RT/dgn	1.075	1.591	1.970	1.041
Metan indh.	%	68.2%	62.5%	69.3%	67.9%
Extra metan	NI/l-RT/dgn	-	+0.262	+0.632	-0.026
Extra metan	NI/g-VS	-	+0.393	+0.948	-0.039
Extra metan ift. model max	%	-	115.6%	102.6%	-14.6%

Tabel 2 Resultat af simulering ved tilsætning af rene (100% koncentrerede) tillægssubstrater. Bemærk at opløst kulhydrat her er opgjort som celluloseenheder med molmasse 162 g/mol. Regnet som egentlig sukker (molmasse 180 g/mol) svarer scenarie for opløst kulhydrat til en dosering på +11.1 g/l og specifikt VS extra udbytte ville være tilsvarende lavere. Extra udbytte i % er dog uændret.

Som det fremgår af resultaterne viser modellen at VFA niveau faktisk falder ved tilsætning af rent opløst kulhydrat eller lipid, medens det omvendte er tilfældet for protein. Dette betyder at der i hvert fald for kulhydrat og lipid kan opnås en synergieffekt ved samudrødning frem for selvstændig udrødning, hvor man grundet effluent tab kun ville kunne forvente et udbytte lidt under 100% af det maksimale modeludbytte.

De opnåede marginale merudbytter for opløst kulhydrat og lipid på hhv. 116 og 103 %, skal ses på baggrund af et udbytte for basis processen der kun udgør 92 % det maksimale modeludbytte for den pågældende substratsammensætning, grundet tab af uomsat cellulose, protein og VFA.

For opløst kulhydrat skyldes fordelen at N belastningen reduceres en smule ved "opsugning" af NH₄⁺-N ifm. ekstra cellevekst. Samtidig øges CO₂ partieltrykket, hvilket medfører mere opløst CO₂ i væskefasen og en let forsuring der yderligere reducerer koncentrationen af NH₃.

For lipid skyldes den positive effekt udelukkende optag af NH₄⁺-N, på trods af pH ikke påvirkes. Faktisk betyder den lavere CO₂ andel ved nedbrydning af lipid at væskeopløst CO₂ delvis udvaskes i den forøgede biogasproduktion. Dette resulterer i at VFA niveau holdes oppe, da pH ellers ville stige og lede til højere ammoniak koncentration på trods af faldende ammonium N niveau.

For protein skyldes det skuffende resultat (faktisk skader tilsætning af protein basis processen så der opnås et negativt "ekstra" udbytte) en kraftigt forøget N belastning som følge af NH₄⁺-N frigivet ved nedbrydning af protein.

I det hele taget illustrerer resultaterne betydningen af ammoniak, CO₂ og pH balance, som i hvert fald for termofile processer er en vigtig regulerende

faktor. For en mesofil proces ville forskellene mellem det relative udbytte af de forskellige substrattyper formentlig være mindre.

Det skal understreges at ovenstående er baseret på tilsætning af rene 100% koncentrerede substrater uden indhold af forstyrrende uorganiske forbindelser. Sådanne substrattyper er nok ikke just typiske i praksis, men visse typer såsom rene olieprodukter, glycerin/LCFA og energiafgrøder der stort set kun indeholder kulhydrater (nedbrydeligt cellulose) vil tilnærmelsesvis opfylde kriterierne.

Hvis man står overfor et blandingsprodukt, eller skal vælge en sammensætning af flere typer, som bl.a. indeholder N kan $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -N balance tallene fra tabel 1 være nyttige. For en termofil proces, hvor det ofte er N belastningen der er afgørende for proceseffektiviteten, bør man tilstræbe en sammensætning af tillægssubstrater der ikke forøger den samlede N belastning.

Som det fremgår af nøgletal kan lipid/protein i blandingsforhold ca. 5:1 på VS basis neutralisere N belastningen af protein, medens der for cellulose (uopløst kulhydrat) eller sukker (opløst glukose) kræves et forhold på hhv. ca. 11:1 og 6:1. Ved opgørelse skal der evt. tages højde for fortynding (såfremt substrat ikke er 100% koncentreret og erstatter gylle) eller indhold af uorganisk NH_4^+ -N. Protein, som udgør en stor andel af slagteriaffald o.l. animalske produkter, er derfor ikke nødvendigvis et uegnet tillægssubstrat, blot det ikke tilsættes i for høj koncentration eller kan neutraliseres ved samudrødning med N opsugende råvaretyper.

5. Gasproduktionsdynamik ifm. indfødningscyklus som procesparameter

Som bekendt har der i mange år været et ønske om at kunne overvåge biogasprocessens "sundhedstilstand" løbende og mere direkte end ved prøveudtagning og VFA analyse. Den tidsforsinkelse prøveudtagning og analyse medfører, gør det praktisk talt umuligt at opfange alvorlige procesproblemer i tide. Når VFA stigning erkendes er skaden som regel sket. Der har været arbejdet med forskellige typer automatisk og hyppig VFA analyse og mere indirekte metoder baseret på analyser i gasfase, mere eller mindre veldefinerede målemetoder i væskefase eller såkaldt Fuzzy logic, hvor forskellige tilgængelige indikatorer søges tolket. Hidtil har der ikke været den store succes på dette område og de fleste anlæg baserer i bedste fald fortsat procesovervågning på periodiske VFA analyser og fornemmelser.

Én ide har været at gasproduktionsdynamik måske indeholder brugbar information om procestilstanden. De fleste anlæg kører med en uregelmæssig ind- og udfødning på den enkelte rådnetank med små variationer i gasproduktionen som resultat.

Ideen er begrundet i mikrobiologiske vækstforhold, idet variationer i belastning må betyde variationer i substratkoncentrationer og dermed skift i væksthastigheder. Særligt variationer i acetat og brintomsætningen ville give sig til kende i biogasproduktionen, som er relativt enkel at måle.

Man kunne forestille sig at en proces kørende med et relativt højt VFA niveau, svarende til et vækstpunkt på den flade del af en Monod vækstkurve, ville

betyde en begrænset variation da der skal store ændringer i sudstrakoncentration til afgørende at ændre væksthastighed og vice versa.

I figur 5 er vist et eksempel fra Lemvig Biogas, hvor RT1 på dette tidspunkt fik tilpumpet gylle og industriaffald ca. 15 min hver ca. én time.

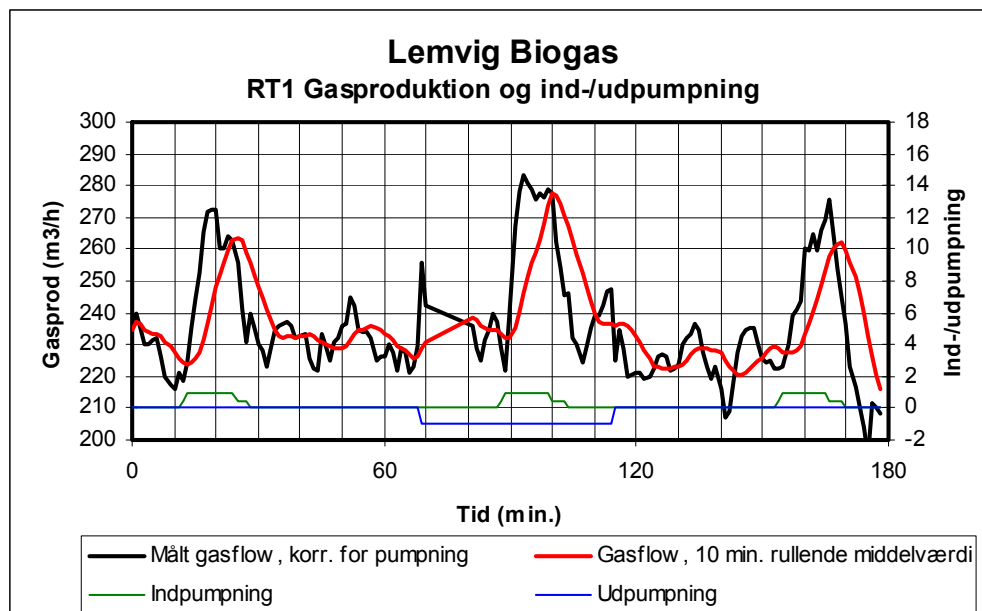


Fig. 5 Eksempel på gasproduktionsreponse, Lemvig Biogasanlæg RT1, Sommer 2008

Den gennemsnitlige biogasproduktion var 237 m³/h, og som det ses optræder der en tydelig spids i gasproduktionen ifm. hver indpumpning. Der opnås en max. produktion på ca. 270 m³/h eller ca. 13% over gennemsnit i slutningen af en indfødningsperiode.

Spørgsmålet er om spidsernes højde eller stigningstakt ifm. indfødnings kan tolkes som VFA niveau eller procestilstand/hæmningsniveau.

For at belyse dette spørgsmål vha. DTU modellen er kørt en simulering med før omtalte gylle og en uregelmæssig indfødnings på én time hver 3. time, men stadig med 15 døgnns gennemsnitlig opholdstid.

Resultatet er vist i nedenstående figur 6.

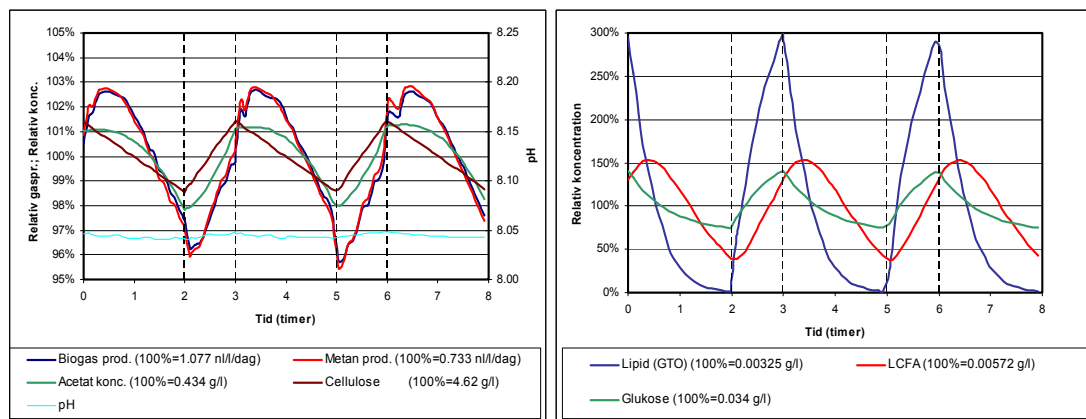


Fig. 6 Modellsimulering, gylle, 55 °C, 15 døgnns HRT med indfødn. 1 time hver 3. time.

Fig. 6 resultatplot dækker en periode med 2 indfødninger i intervallerne 2-3 timer og 5-6 timer. Procesparametre med beskedent relativ variation er samlet i figur til venstre, og parametre med større relativ variation i højre.

Som det ses modelleres der kun en variation i gasproduktion på +3 til -4% af middelværdi, men ellers kvalitativt analogt til Lemvig observationen. Max. gasproduktion ses et kort stykke tid efter afslutning på indfødning og minimum umiddelbart før indfødning, nogenlunde som i Lemvig. Det lidt mere afdæmpede respons ift. Lemvig skyldes et lavere indhold af letomsættelige substratemner, da Lemvig foruden gylle også doserer industriaffald.

Variation i cellulose koncentration (den største VS andel i gylle) ses helt systematisk at følge indpumpning og nedbrydning, hvilket signalerer en langsom og gradvis nedbrydning på en tidsskala der er længere end indfødningcyklus. Også variation i acetatkoncentration (den største kilde til metandannelse) varierer forholdsvis moderat set ift. gasproduktion.

Den kraftige variation i lipid og LCFA koncentration (højre del af fig. 6) vidner om en livlig dynamik, hvor variationerne i LCFA står bag hovedparten af variationen i acetat samt en direkte produktion af metan via brintomsætning (jvnf. modeloversigt, fig. 2).

Med denne simulering som udgangspunkt er udført tilsvarende simuleringer med alternative biomasse sammensætninger og procestilstande. Resultat heraf er vist i fig. 7.

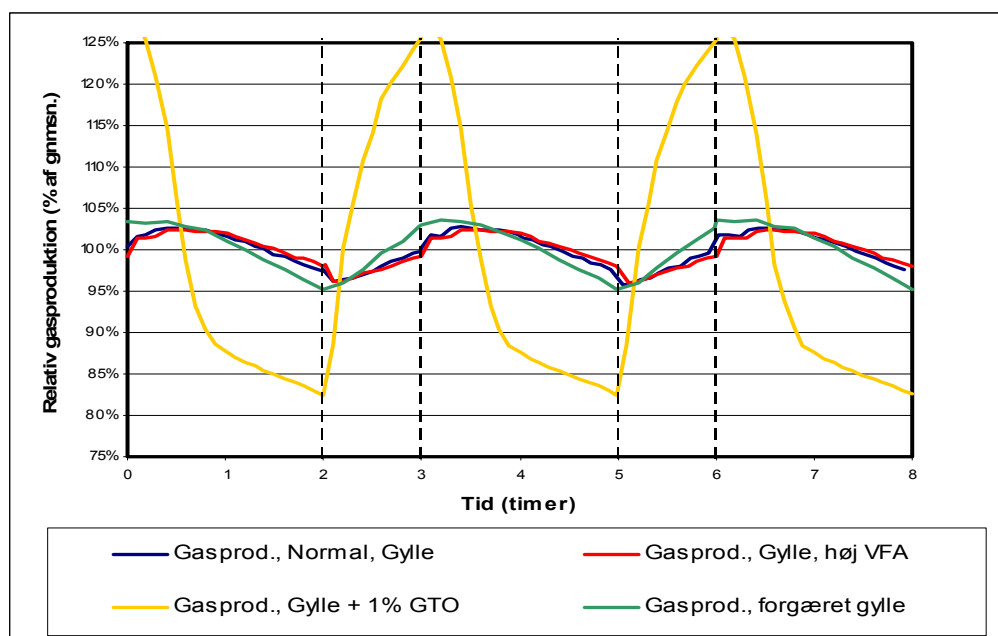


Fig. 7 Simulering af on/off indfødning med varierende substratsammensætning og procestilstand.

Fig. 7 viser kun biogasproduktionen, og starter med basis tilstanden svarende til fig. 6. Denne tilstand svarer til en normalt velfungerende proces med samlet VFA niveau ca. 0.5 g/l.

Dernæst er prøvet en tilsvarende simulering med en proces med højere VFA niveau, ca. 2 g/l VFA. Tilstanden er opnået ved at sænke kation koncentrationen i substratgyllen, hvorved pH balancen forstyrres og øger ammoniak hæmningen. pH stiger fra ca. 8.04 til ca. 8.14.

Som det ses er der (med lidt god vilje) en svag tendens til lavere stigningstakt i gas produktion under indfødning, selv om der lidt forsinket nås ca. samme maksimale niveau.

For at en så svag tendens skal kunne bruges, er det en forudsætning at den er entydig. Derfor er også prøvet med alternative gyllesammensætninger, men med en sund proces.

Dels er prøvet med forgæret gylle, hvor 2/3 af cellulose og opløst kulhydrat er omsat til VFA og CO₂ forud for indfødning. Det kunne svare til en lidt gammel "sur" gylle. VFA niveau i tilført gylle er > 10 g/l, modsat den "normale" som indeholder ca. 3 g/l.

Denne gylle type ses at give et noget kraftigere gasresponse end normal gylle, uden at processens tilstand eller slutresultat er væsentlig anderledes end basis situationen.

Den sidste simulering er med gylle tilsat 10 g/l (1%) rent lipid (det kunne være plante- eller fiskeolie). Her ses et meget kraftigt respons, som ved nærmere analyse viser sig stort set at skyldes en hurtig omsætning til LCFA og methanproduktion via brint når LCFA nedbrydes til acetat.

Konklusionen på disse simuleringer synes desværre at være at der måske grundlæggende er noget om ideen med at gasrespons siger noget om sundhedstilstand, men at selv relativt små variationer i substratsammensætning vil maskere "signalværdi". Gasrespons er primært et spejlbillede af substrat sammensætningens indhold af letomsættelige og energirige fødeemner som producerer metan via brintomsætning.

At tolke gasrespons som procestilstand, med de naturlige og ukendte variationer der normalt forekommer på biogasfællesanlæg vil nærmest være umuligt.

Hvis man ser et usædvanligt sløvt gasrespons, som signalerer at også brintomsætning er påvirket, er det formentlig for sent at gøre noget, akkurat lige som ved periodisk VFA analyse.

6. Mulighed for tidsmæssigvariation af biogasproduktion

Normalt anses jævn og kontinuerlig eller regelmæssig belastning af biogasprocessen for den sikreste driftsform, med gradvise ændringer i fødesammensætning om nødvendigt. Herved undgås eventuel risiko for ophobning af hæmmende mellemprodukter og sammensætningen af mikroorganismer vil være i balance med substratsammensætning eller, ifm.

gradvise ændringer, i stand til at tilpasse sig. Også kemisk miljø og gasdynamik vil være stabil.

Hvis der af anvendelsesgrunde er behov for tidsmæssige variationer af kortere varighed (fx ifm. tarifojusteret drift, eller varierende behov) kan den fornødne fleksibilitet opnås ved lagring af biogassen. I praksis er det dog vanskeligt at lagre biogassen til mere end døgnvariationer, og selv da kan lagerbehov blive ganske stort og dyrt at etablere.

Det er derfor selvfølgelig af interesse om biogasproduktionen kan varieres over tid ved skiftende belastning og/eller dosering af energirige/koncentrerede substrater.

For at belyse mulighederne er i fig. 8 vist resultatet af en situation hvor der til en gylleproces i ligevægt pludselig tilsættes 10 g/ltr (1% VS) koncentreret organisk materiale af forskellig type. Tilsætningen sker 6 timer inde i forløbet, markeret ved en lodret stiplede streg.

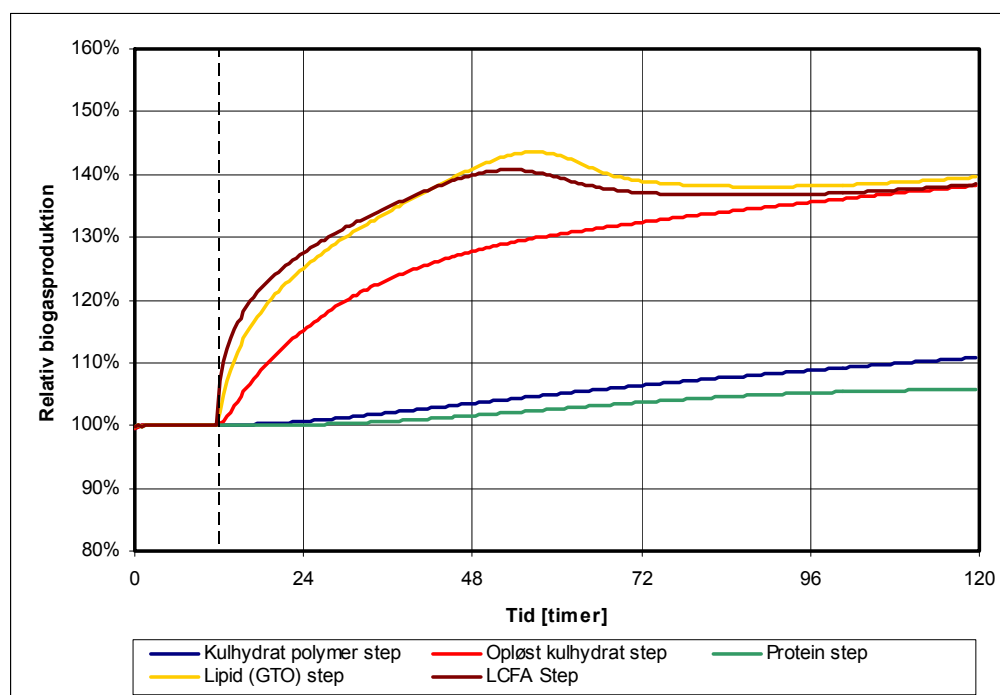


Fig. 8 Relativ biogasproduktion ved tilsætning af 10 g/ltr koncentreret organisk materiale af forskellige typer.

Nogle af eksemplerne (opløst kulhydrat, lipid og protein) svarer til samme scenarier som i tabel 2, bortset fra at der her er tale om et dynamisk forløb over 5 døgn, hvor processen endnu ikke har nået en stabil sluttetilstand (den indtræder først efter ca. 2 opholdstider, eller ca. 30 døgn).

Som det ses er der et forholdsvis hurtigt respons ved pludselig tilsætning af lipid eller LCFA og et moderat respons ved tilsætning af opløst kulhydrat. Ved tilsætning af kulhydrat polymer (fx cellulose) eller protein, sker der ikke meget de første døgn. Faktisk viser det sig (jvnf. tabel 2) at i tilfældet protein ender man efter lang tid lidt under udgangspunktet, grundet ammoniakhæmning. Et tilsvarende eksempel med acetat (eddikesyre), som

ikke er vist, falder eksakt oven i forløbet for opløst kulhydrat, hvilket indikerer at det er acetat omsætningen der er den begrænsende faktor for kulhydrat omsætning.

Ift. døgnvariation er det kun lipid (olie/fedt) og LCFA der i praksis kan nå at give en betydende variation. Opløst kulhydrat (det kunne fx være koncentreret valle, eller en koncentreret sukkeropløsning) kunne evt. anvendes ifm. uge variation. Fx kunne man ønske at prioritere koncentreret opløst kulhydrat til hverdage, mhp. at sænke biogasproduktion en smule i weekends.

Fig. 9 viser et eksempel hvor biogasproduktionen forsøges forøget i dagtimerne ved at dosere lipid (20 g/ltr) i tidsrummet 6:00 til 18:00 oven i en jævn dosering af gylle svarende til 15 døgnns opholdstid. Doseringen svarer til en gennemsnitlig lipidtilsætning på 10 g/ltr (1% VS).

Til sammenligning vises et forsøg på at variere biogasproduktionen ved at variere den hydrauliske belastning for en almindelig gylleproces. Der indpumpes 80% af gennemsnit i aften/nattetimer og 120% i dagtimer. Der belastes altså svarende til 18 døgnns opholdstid om natten og 12 døgn om dagen.

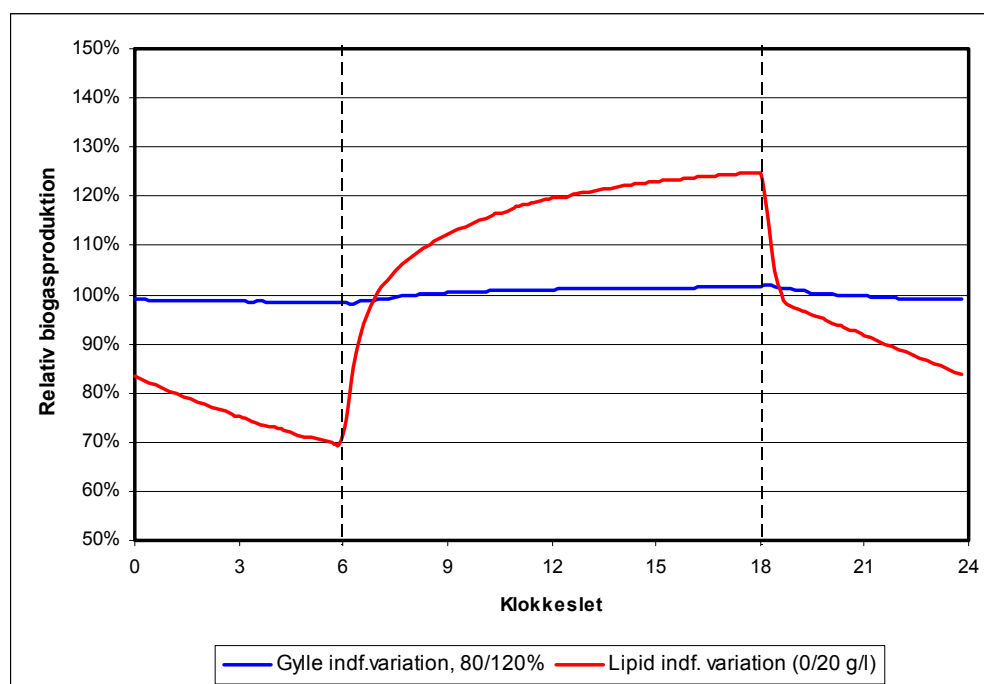


Fig. 9 Relativ variation i biogasproduktion ved højere belastning i tidsinterval 6:00 - 18:00. a) Ren gylleproces (55 oC, gnsmsn. HRT 15 døgn) med hhv. 80 og 120% hydraulisk belastning; b) Gylle basisproces med tilsætning af 20 g/ltr lipid (GTO) i tidsinterval 6:00 - 18:00.

Som det ses kan der med lipid i den aktuelle mængde opnås en variation med ca. 85% gasproduktion om natten og ca. 115% om dagen, dog med nogen variation ifm. overgang fra den ene til den anden tilstand.

Ikke overraskende er mulighederne ved variation i hydraulisk belastning med gylle alene yderst begrænsede, hvilket skyldes at gylles VS hovedsageligt består af kulhydrat polymer og andre ikke specielt hurtige substrattyper.

I fig. 10 er vist variationen i Lipid, LCFA og de vigtigste VFA'er henover døgnet for tilfældet hvor der tilsættes 20 g/l lipid i dagtimerne.

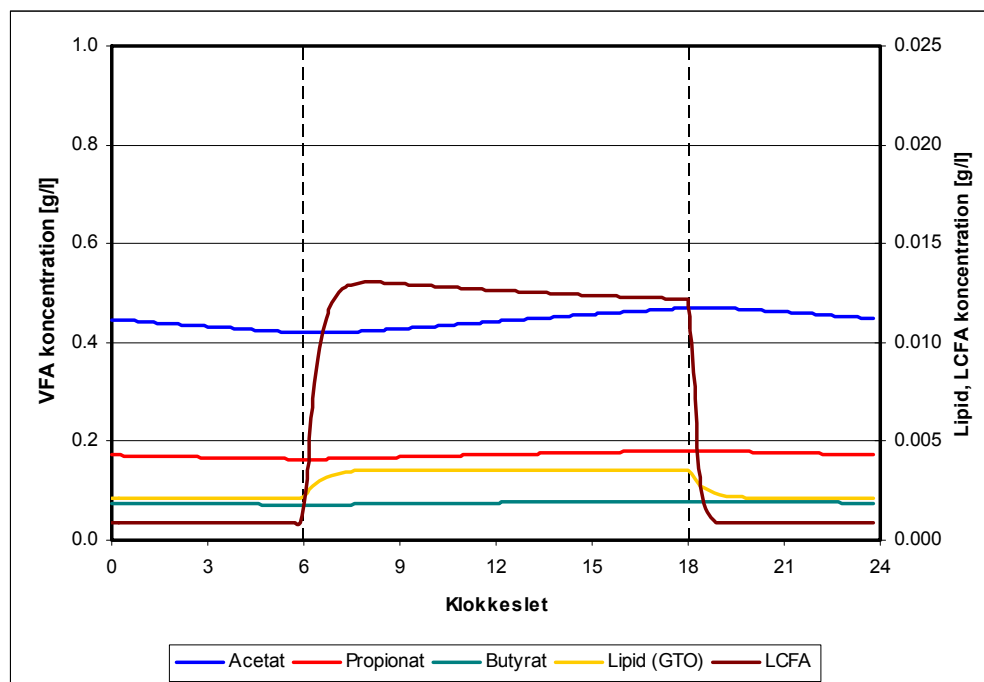


Fig. 10 Døgnvariation i koncentrationer af Lipid, LCFA og VFA'er ved dagtime dosering af lipid 20 g/l.

Det er primært den store variation i LCFA koncentration der er drivkraften bag ændring i biogasproduktion. Dog når acetat koncentrationen i løbet af dagtimerne at bygges en smule op, hvilket er medvirkende til stigende gasproduktion senere på dagen, selv om LCFA er blevet stabiliseret. Øvrige parametre, inkl. pH og CH₄ % varierer stort set ikke over døgnet.

Det er vigtigt her at understrege at LCFA er en potentielt kraftigt hæmmende komponent. Ved en koncentration på 0.5 g/l ville den i modellen reducere alle andre omsætningstrins væksthastighed med 50%.

Døgnvariation vha. lipidtilsætning, eller endnu værre ved direkte tilsætning af LCFA, bør ske med omtanke. I det aktuelle tilfælde er den simulerede 24 timers periode én af mange med samme variationsmønster. Processen er derfor tilvænnet forholdsvis store lipid/LCFA mængder og de lipid og LCFA omsættende mikroorganismer er opformeret i tilstrækkeligt antal til at begrænse koncentrationsstigningen ved start på lipid tilsætning. Det kan derfor ikke tilrådes at lægge ud fra den ene dag til den anden med en variation i lipid tilsætning som i ovenstående eksempel. Resultatet er også på baggrund af en sund proces med lav VFA koncentration. Er dette ikke tilfældet skal man være endnu mere varsom, og nok snarere satse på stabilisering og kontinuitet.

En god rettesnor kan være at hvis man ikke ser en variation i biogasproduktion der nogenlunde svarer til doseringsvariation skal man hellere undlade at variere dosering.

7. Betydning af indfødningscyklus på proces

I forbindelse med ovenstående eksempler er det muligt at vurdere om varierende belastning har betydning for omsætningseffektiviteten. Intuitivt kunne man forestille sig at kontinuerlig og ensartet belastning giver den bedste effektivitet.

I afsnit 5 er foretaget simuleringer med semi-kontinuert dosering (ind- og udpumpning) én time hver 3. time.

Det viser sig at for basisprocessen, dvs. alm. gylle, 55 °C og 15 døgnsopholdstid, er der overhovedet ingen forskel mellem kontinuerlig eller semi-kontinuerlig belastning.

For eksemplet med gylle med høj proces VFA er der en minimal gevinst (< 1%) forbundet med semi-kontinuerlig dosering. Det gavner åbenbart lidt at give en stresset proces fred i perioder.

For eksemplet med gylle plus 1% lipid er der et mindre tab (ca. 1.5%) i methanproduktion ved semikontinuert dosering frem for kontinuert. Det må skyldes et relativt større udvaskningstab i doseringsperioden end ved kontinuerligt dosering hvor koncentrationen af lipid og LCFA holdes nede på et lavere niveau.

Alt i alt forholdsvis beskedne forskelle så længe diskontinuitet er på timebasis. I praksis kan man ofte ved periodisk dosering også arrangere forskudt udpumpning og indpumpning, hvilket taler lidt til fordel for periodisk belastning og muligvis opvejer den negative effekt der kan være ved diskontinuert dosering.

12 timers variation i hydraulisk belastning svarende til gylleproces eksempel i afsnit 6 viser sig også at give stort set samme methanudbytte. Lidt overraskende er det gennemsnitlige resultat for 12 timers variation i lipid dosering (2. eksempel i afsnit 6) en smule bedre end ved tilsvarende 1 time per 3 timers variation, men dog en rynke dårligere end ved kontinuerlig belastning. Det skyldes formentlig at 12 á 24 timers doseringen trods alt kun indebærer dobbelt lipid koncentration i doseringsperioden, og dermed mindre koncentrationstigning og udvaskningstab end når doseringen er en faktor 3 gange højere i én af 3 timer.

8. Seriedrift

Et sidste emne der i denne omgang vil blive forsøgt belyst ved hjælp af DTU modellen er seriedrift.

Ved seriekobling af reaktorer i et primærtrin og et efterudrådningstrin kan der opnås en fordel mht. sandsynligheden for efter kort tid at udpumpe uomsatte uopløste fødeemner, såsom kulhydrat polymer og protein. Til gengæld er det ikke helt indlysende hvordan de ændrede belastningsforhold i to mindre reaktorer vil påvirke processen via vækstkinetik og pH/gas balance.

I nedenstående fig. 11 er vist resultatet af en simulering over 7 døgn, hvor en ét-trins proces i stabil drift (1000 m³ reaktortvolumen) efter 12 timer omkøbes til seriedrift med 85% volumen (850 m³) i et primær trin og 15% volumen (150 m³) i et serieudrådningstrin.

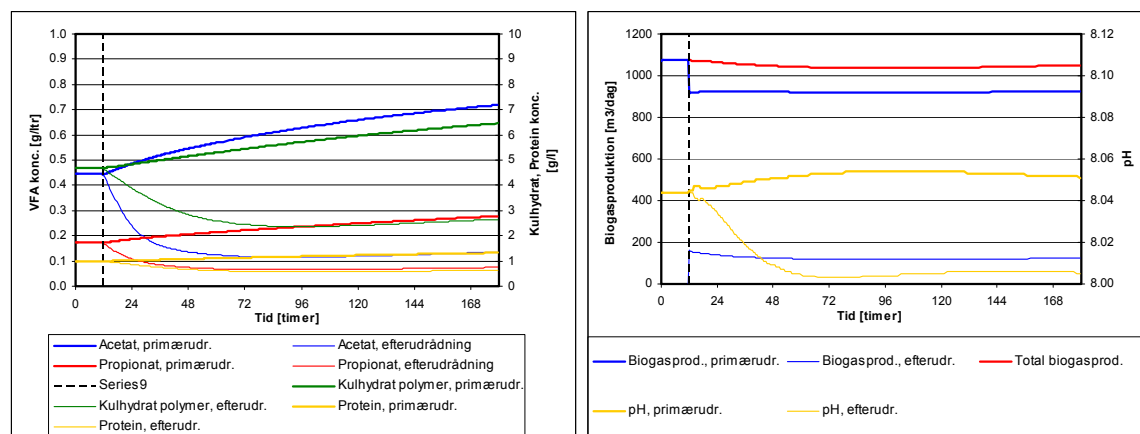


Fig. 11 Omkobling fra ét-trins drift til to-trins seriedrift efter 12 timer. Gylle, 55 °C, 15 døgn opholdstid

Som det ses af simulering sker der kort efter omkobling en graduering af processen i de to trin. Koncentrationer stiger i det primære trin, grundet øget hydraulisk belastning, men falder ift. ét-trins drift i den seriekoblede efterudrådningstank. Også mht. pH sker der en graduering, hvor pH falder en smule i efterudrådningstanken, hvilket skyldes at der i denne fortrinsvist omsættes "lavværdige" substrattyper med højere CO₂ andel.

Inden for den betragtede periode falder den samlede biogasproduktion en smule, men er stigende sidst i perioden. Efter stabilisering, hvor processen i de to trin har tilpasset sig fuldt ud, bl.a. mht. sammensætning af mikroorganismer, opnås resultat som angivet i tabel 3.

VFA niveau i udpumpning fra serietrin er lavere end ved ét-trins drift, ligesom restkoncentration af uopløste fødeemner er reduceret svarende til at hydrolyse er mere fremskreden. Det totale methanudbytte er knap 4% højere end for ét-trins processen.

Scenarie:	Enhed	Basis (ét trin)	Serie primærtrin	Serie Efterudr. trin	Serie total
pH	-	8.04	8.04	7.99	
NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N	mg/l	2580	2530	2580	
NH ₃	mg/l	764	749	704	
Kulhydrat, polymer	g/l	4.70	7.40	3.29	
Protein	g/l	1.00	1.52	0.76	
VFA total	mM	11.7	20.3	6.1	
* Acetat	g/l	0.445	0.774	0.158	
* Propionat	g/l	0.173	0.327	0.089	
* Butyrat	g/l	0.076	0.133	0.043	
* Valerat	g/l	0.110	0.149	0.180	
CO ₂ (aq.)	g/l	11.4	11.0	12.0	
Metan	NI/I-RT/dgn	0.733	0.791	0.594	0.761
Biogas	NI/I-RT/dgn	1.075	1.142	0.949	1.113
Metan indh.	%	68.2%	69.3%	62.6%	68.4%

Tabel 3 Sammenligning, ét-trins versus to-trins seriedrift med volumenfordeling 85/15% i seriekonfiguration. Begge gylle, 55 °C med samlet 15 dages opholdstid

Derudover tyder tidligere simuleringer og eksperimentelle forsøg på at substratudnyttelsen yderligere er en smule bedre for seriekonfigurationen når der optræder variationer i belastning og fødesammensætning. Dette hænger sammen med at variationer ikke umiddelbart slår igennem som effluenttab men opfanges i serietrinet.

Det aktuelle merudbytte vil i praksis afhænge af biomassens beskaffenhed. Jo højere andel af strukturelt og tungtomsætteligt materiale, jo højere merudbytte kan forventes ved seriedrift. Dette kan evt. have særlig betydning for omsætning af energiafgrøder, som fremover måske vil få en større betydning grundet mangel på energirigt organisk affald.

9. Modelbegrænsninger

Ovenstående eksempler er alle baseret på den beskrevne DTU model for anaerob udrådning af organiske materialer. Resultaterne er derfor ikke mere retvisende end så vidt modellen er korrekt.

Selv om DTU modellen har været et nyttigt værktøj over årene til at studere og forstå nogle af de vigtige faktorer i biogasprocessen er den dog ikke komplet og med visse mangler.

Dels er der allerede i den nuværende model mange kinetiske parametre for de enkelte omsætningstrin som ikke alle er bestemt med samme nøjagtighed. Særligt inhiberingskonstanter kan være svære at fastlægge og skille fra hinanden.

Også den anvendte konstante dødsrate på 5% af den maksimale væksthastighed er noget arbitrært sat og er formentlig i virkeligheden afhængig af forskellige procesparametre.

Det er for eksempel observeret at modellen synes at forudsige en for hurtig genopretning efter en alvorlig hæmning, specielt med hensyn til propionat nedbrydning, som i virkeligheden ofte ses at "hænge" længe efter at

hæmningsfaktoren er reduceret. En overdødelighed under svære forhold kunne måske bringe modelrespons i bedre overensstemmelse med virkeligheden. En anden mulig faktor er at der måske bør være en tidsforsinkelse mellem ændret processtilstand og reaktion herpå fra mikroorganismene.

Derudover forudsætter modellen en fast støkiometri, hvilke måske ikke er helt korrekt. I praksis er det muligt at nogle af mikroorganismene har flere omsætningsmuligheder som de kan skifte imellem afhængigt af procesforholdene. Fx er det tænkeligt at glukose omsætning skifter til højere propionat produktandel under svære forhold, hvilket kan være en faktor for "hængende" propionatkoncentration.

Endelig er modellen i sin nuværende udformning ikke i stand til korrekt at simulere forholdene i høje reaktorer under hensyntagen til omrøringsintensitet. I modellen er væsken i ligevægt med gasfasen over væsken. I en virkelig reaktor kan man forestille sig at særligt CO₂/pH balancen varierer med dybden og måske via NH₃ hæmning spiller en vis rolle sammen med omrøringsintensitet. At studere disse forhold ville kræve en modelmæssig lagopdeling af reaktoren, med både væske og gasudveksling mellem de enkelte lag. I den nuværende udgave kan der kun håndteres væskeudveksling og ikke den effekt opstigende biogasbobler vil have på højereliggende lag.

En anden svaghed, som ikke kun er modelbetinget, er at det på baggrund af analyser alene er svært at vurdere nye substrattyper og blandinger. Grundet ammoniakhæmningens store betydning, og dennes afhængighed af pH i den udrådnede biomasse, er indholdet af ioner og pH buffer komponenter i substrat vigtig. Bl.a. viste det sig ifm. modeludviklingen nødvendigt netto at tilsætte den syntetiske substratdefinition et overskud af kat-ioner (svarende til Na, K, Mg etc.) for at få pH balancen til at stemme med eksperimentelle observationer. I praksis er man sjældent i besiddelse af så detaljerede analyser at det er muligt præcist at fastlægge dette kat-ion overskud, som desværre har stor betydning for de modelmæssige resultater. Ydermere burde en del af kat-ionerne formentlig være tilknyttet strukturelle (uopløste) substratemner og først frigives ved hydrolyse.

Man er derfor stadig afhængig af en vis eksperimentel kalibrering, men kan dog studere visse grundlæggende aspekter.

10. Nærliggende videre arbejde

Mest overraskende er måske modelberegningerne for samudrådning. Det fremgår af tabel 2, at effekten af tilsat kulhydrat – ifølge modellen – er væsentligt større end effekten af tilsat fedt (lipid). Resultatet kan have stor praktisk betydning. Det er derfor nærliggende at søge det bekræftet eksperimentelt. Det kunne gøres ved at sammenligne effekten af tilsat fedt og kulhydrat, f.eks. i form af GTO og ren cellulose. Dette kunne suppleres med et forsøg med tilsat findelt halm (antageligt C₁₄-mærket) med henblik på at konstatere, om effekten af rene kulhydrater (cellulose) kan opnås ved tilsætning af halm. Hvis dette er tilfældet, vil det åbne nye perspektiver for brug af halm i biogasanlæg.

Resultaterne angående gasproduktionsdynamik viser, at der er mulighed for regulering af produktionen på døgnbasis, hvis et anlæg har rådighed over koncentrerede fedtholdige produkter og kan dosere disse separat. Denne mulighed har en del af biogasanlæggene allerede i dag. Relativt tungtomsættelige biomasser såsom cellulose kan ikke bruges til døgnregulering. De vil derimod være velegnede til sæsonregulering, dvs. øget produktion i vinterhalvåret, jf. forrige afsnit herom.