

NYA RENINGS- OCH UPPGRADERINGSTEKNIKER FÖR BIOGAS

©Svenskt Gastekniskt Center – April 2006



Johan Benjaminsson
Linköpings Tekniska Högskola

SGC:s FÖRORD

FUD-projekt inom Svenskt Gastekniskt Center AB avrapporteras normalt i rapporter som är fritt tillgängliga för envar intresserad.

SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan uppdragstagarna för respektive projekt eller rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll. Den som utnyttjar eventuella beskrivningar, resultat e.dyl. i rapporterna gör detta helt på eget ansvar. Delar av rapport får återges med angivande av källan.

En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC:s hemsida www.sgc.se.

Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) är ett samarbetsorgan för företag verksamma inom energigasområdet. Dess främsta uppgift är att samordna och effektivisera intressenternas insatser inom områdena forskning, utveckling och demonstration (FUD). SGC har följande delägare:
Svenska Gasföreningen, E.ON Gas Sverige AB, E.ON Sverige AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energi AB och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

E.ON Gas Sverige AB
Malmberg Water AB
Läckeby Water AB
YIT Vatten- och Miljöteknik AB
Svensk Biogas i Linköping AB
NSR Nordvästra Skånes Renhållnings AB
LRF Utveckling och Politik

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Jörgen Held

Förord

”Nya renings- och uppgraderingstekniker för biogas” är en rapport utförd på Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) i samarbete med Linköpings Universitet. I rapporten har nyutvecklade metoder för rening och uppgradering av biogas undersökts och målet har varit att finna mer kostnadseffektiva gasbehandlingsmetoder med små metanförluster.

Undersökningen är gjord som ett examensarbete om tjugo poäng inom civilingenjörsutbildningen industriell ekonomi. Jag vill tacka alla medarbetare och särskilt min handledare Margareta Persson på SGC samt Stig-Inge Gustafsson på Linköpings Universitet för värdefulla synpunkter och hjälp under arbetets gång.

Malmö april 2006

Johan Benjaminsson

Sammanfattning

Biogas är ett förnybart bränsle som bildas vid anaerob nedbrytning av organiskt material. Sveriges biogas produceras idag främst vid rötning av slam på reningsverk, på deponier samt vid rötning av hushålls- eller industriavfall. Bland annat rötning av grödor väntas ge ökad produktion av biogas framöver. Då biogas används som bränsle till en värmepanna kan gasen tas direkt från rötkammaren men när en gasmotor ska drivas bör biogasen främst torkas samt renas från svavelväte för att inte verka korrosivt. För att öka energiinnehållet i biogas avskiljs koldioxid och enligt svensk standard för fordonsgas ska metaninnehållet vara 97 %.

Vid behandling av biogas till fordonsgas utgör uppgraderingen, då koldioxid avskiljs, den i särklass största kostnaden eftersom konventionella uppgraderingstekniker kräver stora investeringar. För mindre biogasanläggningar blir uppgraderingskostnaden således hög. Inom examensarbetet har sex stycken nyutvecklade uppgraderingstekniker utvärderats varav fyra bedöms bli kommersialiserade inom en tvåårsperiod. Följande uppgraderingsmetoder bedöms närmast vara aktuella för Sverige:

- Processintern metananrikning där biogas uppgraderas genom att luft driver ut koldioxid från rötmassan i en desorptionskolonn. Metoden är avsedd för våtfasrötning av slam och den totala uppgraderingskostnaden är uppskattningsvis 0,13 kr/kWh vid rågasflödet 62,5 Nm³/h.
- Småskalig vattenskrubber som absorberar koldioxid i vatten under förhöjt tryck. Uppgraderingsprocessen fungerar i princip som en konventionell vattenskrubber och den totala uppgraderingskostnaden är uppskattningsvis 0,42 kr/kWh vid rågasflödet 12 Nm³/h.
- Kryoteknik där koldioxid avskiljs genom kondensering vid ett tryck över 5,2 bar och en temperatur under -85 °C. Den totala uppgraderingskostnaden är uppskattningsvis 0,12 kr/kWh vid rågasflödet 150 Nm³/h, med ett eventuellt överskott från försäljning av koldioxid blir uppgraderingskostnaden lägre.
- Membranteknik som uppgraderar biogas genom att koldioxid passerar genomsläppliga plastväggar som metanmolekyler inte kommer förbi. Metoden väntas vara anpassbar till både små och stora biogasanläggningar och den totala uppgraderingskostnaden är uppskattningsvis 0,14 kr/kWh vid rågasflödet 180 Nm³/h.

Alla ovan nämnda uppgraderingstekniker har metanförluster under två procent samt förväntas klara att uppgradera biogas till fordonsgas enligt svensk standard, med undantag för processintern metananrikning som endast kan uppgradera biogas till 95 % metanhalt.

Vid förbränning av orenad deponigas i en gasmotor bildas korrosiva förbränningsprodukter och vita avlagringar. Genom att rena deponigas kan underhållsbehovet för gasmotorer drivna med deponigas minska och inom examensarbetet har två reningsmetoder utvärderats. Den första tekniken renar deponigas genom att fånga upp föroreningar med iskristaller som bildas vid -25 °C och den andra tekniken renar deponigas med kondenserad koldioxid.

Ett viktigt resultat av examensarbetet är att processintern metananrikning har förutsättning att bli ett intressant alternativ för mindre reningsverk men att metoden kräver kompletterande uppgradering för att komma upp till 97 % metanhalt. Den viktigaste slutsatsen är att kryoteknik och membranteknik båda förväntas klara svensk standard, har relativt låga totala uppgraderingskostnader samt har lägre metanförluster än två procent vilket ger förutsättningar för framtida etablering i Sverige.

Abstract

Biogas is a renewable energy source that is produced by anaerobic digestion of organic material. In Sweden, biogas predominately comes from sewage water sludge and landfills or from organic waste of households and industries. Small scale digestion plants at farms are especially expected to contribute to increased biogas production in the future. Biogas can be obtained directly in its raw form and used as fuel in a combustion chamber. However, gas engines require biogas purification from hydrogen sulphide and drying from water to avoid corrosion. In order to increase the calorific value, carbon dioxide is separated and the Swedish Standard Type A requires the methane content to be 97 % for vehicle gas.

In the gas treatment process from biogas to vehicle gas, the upgrading step when carbon dioxide is separated represents the highest cost since conventional upgrading techniques require high investments. This makes the upgrading costs for smaller biogas plants relatively high. In this master thesis, six upgrading methods have been evaluated and four of them are expected to be commercialized within two years. The following upgrading methods are of interest for Sweden:

- In situ methane enrichment; air desorbs carbon dioxide from the sludge in a desorption column. The method is intended for digestion of sewage water sludge and the total upgrading cost is approximately 0,13 kr/kWh by a raw biogas flow 62,5 Nm³/h.
- Small scale water scrubber; carbon dioxide is absorbed in water under enhanced pressure. The upgrading process is very similar to the conventional water scrubbing technique and the total upgrading cost is approximately 0,42 kr/kWh by a raw biogas flow of 12 Nm³/h.
- Cryogenic upgrading; the biogas is chilled to under -85 °C under a pressure of at least 5,2 barg and carbon dioxide can be separated in the liquid phase. The total upgrading cost is approximately 0,12 kr/kWh by a raw biogas flow of 150 Nm³/h. The total upgrading cost can be reduced if the recovered liquid carbon dioxide can be sold.
- Membrane technique; biogas is upgraded with polymeric membranes that are permeable for carbon dioxide but not for methane molecules. The method is expected to be adaptable for both smaller and bigger biogas plants and the total upgrading cost is approximately 0,14 kr/kWh by a raw biogas flow of 180 Nm³/h.

All above mentioned upgrading techniques have methane losses less than two percent and all methods except for the in situ methane enrichment are expected to upgrade biogas to vehicle gas according to the Swedish Standard. In situ methane is expected to upgrade biogas up to 95 % methane content.

By combustion of unpurified landfill gas in a gas engine, corrosive combustion products and white deposits are formed. Purification of landfill gas can decrease maintenance costs for gas engines. Two landfill gas purification methods have been evaluated and with the first method, contaminants are trapped in ice crystals when the gas is chilled to -25 °C. The second method purifies landfill gas with condensed carbon dioxide.

An important result of the master thesis is that the in situ methane enrichment has a chance to become an interesting alternative for smaller sewage treatment plants but the method requires additional upgrading to reach 97 % methane content. The most important conclusion is that cryogenic upgrading and membrane technique are expected to satisfy the Swedish Standard. The methods have relatively low upgrading costs and the methane losses are less than two percent. This gives them a good chance to establish in Sweden.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	1
1.1	Bakgrund	1
1.2	Mål	1
1.3	Metod	2
1.4	Avgränsningar	2
1.5	Metodkritik	2
1.6	Innehåll	3
2	BIOGAS	4
2.1	Rötningsprocessens delar	4
2.1.1	Bakteriers biologiska nedbrytning	5
2.2	Biogasens innehåll	6
3	BIOGAS BLIR FORDONSGAS	8
3.1.1	Värmevärde och Wobbeindex	9
3.1.2	Svensk Standard	10
3.2	Konventionella uppgraderings- och reningstekniker	10
3.2.1	Uppgradering – avlägsning av koldioxid	10
3.2.2	Rening	13
3.2.3	Kommersiella renings- och uppgraderingsanläggningars kostnader	17
4	NYA UPPGRADERINGSTEKNIKER NÄRA KOMMERSIALISERING	19
4.1	Processintern metananrikning	19
4.2	Småskalig vattenskrubber	23
4.3	Kryoteknik	25
4.3.1	Grundläggande teori om kryoteknik	25
4.3.2	Gastreatment Services	27
4.4	Membranteknik – torra membran	31
5	UPPGRADERINGSTEKNIKER MED UTVECKLINGSPOTENTIAL	34
5.1	Ekologisk lunga	34
5.1.1	Grundläggande teori	34
5.1.2	CO ₂ Solution	34
5.1.3	Avdelningen för bioteknik, Lunds Universitet	37
5.2	Metananrikning med slingpump	40

6	RENING AV BIOGAS	43
6.1	Rening av deponigas.....	43
6.1.1	Gastreatment Services	43
6.1.2	FirmGreen	46
6.2	Rening från svavelväte, H ₂ S.....	48
6.2.1	Profactor	48
7	DISKUSSION	52
8	SLUTSATSER.....	57
9	REFERENSER.....	61

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Den svenska regeringen har ett mål som säger att Sverige ska vara kvitt från oljeberoendet år 2020 och för att nå detta mål kommer förnybara energigaser att spela en viktig roll. Med förnybara energigaser menas biogas som bildas genom rötning av organiskt material samt syntetisk gas som bildas genom förgasning av cellulosa. Sverige har stora tillgångar av skog och mark och en lämplig ersättning till bensen och diesel utgörs i vårt land av biogas och syntetisk gas.

Biogas bildas under anaerob nedbrytning i en rötreaktor och innehåller bland annat metan, koldioxid, vatten och svavelväte. Svavelväte och vatten inverkar tillsammans korrosivt på förbränningsmotorer och biogasen renas från dessa skadliga ämnen. I de fall biogasen kommer från en soptipp, då benämnd deponigas, kan det finnas organiska kiselföreningar och halogenerade kolväten i biogasen vilka måste avskiljas för att gasen ska kunna användas som drivmedel till fordon. Rent tekniskt kan en motor drivas med renad biogas som typiskt innehåller två tredjedelar metan och resten koldioxid. Det finns emellertid flera anledningar till att uppgradera biogas till fordonsgas enligt svensk standard som innebär en metanhalt på 97 %. Ett tungt skäl är att få fram en gas som har samma egenskaper som naturgas. Det medför att man kan föra in biogasen på naturgasnätet och konsumtion av gasen kan ske där det högsta priset erbjuds jäms med ledningen. En annan orsak är att man vid komprimeringen inte vill slösa energi på att komprimera koldioxid. Förbrukaren av fordonsgasen vill även komma så långt som möjligt på det som är i tanken och med en låg metanhalt måste man tanka oftare.

Den totala produktionen biogas i Sverige var 2005 uppskattningsvis 1,4 TWh varav 70 % av gasen i första hand är lämplig för uppgradering till fordonsgas medan 30 % är deponigas och därmed är svårare att behandla till drivmedelskvalitet för fordon. Endast 0,16 TWh eller drygt 11 % uppgraderades och renades till fordonsgas vilket bland annat beror på att dagens kommersiella gasbehandlingsmetoder kräver stora investeringar och lämpar sig för större röttningsanläggningar. Resten av biogasen användes främst till uppvärmning och i grunden finns det två orsaker till behovet att finna mer kostnadseffektiva metoder att behandla biogas till fordonsgas. För det första innebär en kostnadsminskning att mer av den redan idag producerade biogasen kan renas och uppgraderas till drivmedelskvalitet enligt svensk standard. För det andra förväntas tillväxtpotentialen för biogasproduktion till stor del finnas hos mindre gårdsanläggningar och i exempelvis Tyskland har höga garanterade elpriser på el alstrad från en biogasdriven gasmotor drivit på utbyggnaden av röttningsanläggningar på gårdar. Nybyggda biogasanläggningar i Tyskland har i genomsnitt biogasflödet 50 m³/h och Sverige kan förväntas få gårdsanläggningar i samma storlek, vilket ställer krav på uppgraderingsanläggningar som är lönsamma även för mindre anläggningar.

1.2 Mål

Målet för examensarbetet är att sammanställa status kring utveckling av nya tekniker för rening och uppgradering av biogas. I största möjliga utsträckning ska investerings- och driftskostnad anges för nyutvecklade tekniker. Metan är en växthusgas med tjugo gånger högre växthuseffekt än koldioxid, således är låga metanutsläpp för de nyutvecklade metoderna en viktig aspekt.

1.3 Metod

Svenskt Gastekniskt Center AB har tagit fram förslag på tekniker som skall utvärderas och utvärderingen av uppgraderingstekniker har skett genom litteraturstudier, direktkontakt med företag samt i flera fall studiebesök på plats. Genom sökning på Internet och deltagande på biogaskonferenser har även uppslag om nya metoder påträffats som redovisas i rapporten. Nya renings- och uppgraderingstekniker kommer att beskrivas och utvärderas utifrån en rad kriterier. För varje metod beskrivs teknik, behov av ytterligare utveckling och tid till kommersialisering, rening från övriga ämnen, gaskvalitet, ekonomi, intressenter och marknad, för- och nackdelar samt kontaktuppgifter till utvecklare eller tillverkare. Vissa uppgraderingstekniker beskrivs först med ett inledande teoriavsnitt för förståelse bakom mekanismerna.

Under ekonomi anges investerings- och totala gasbehandlingskostnader med den aktuella tekniken. Utifrån uppgifter från tillverkare har en kalkyl upprättats för uträkning av renings- eller uppgraderingskostnad, där kostnaden anges i kr/kWh. För många uppgraderingstekniker ingår rening från flera ämnen och det finns då angivet att kalkylen inkluderar mer än avskiljning av koldioxid. I kalkylen har den årliga kapitalkostnaden beräknats med formeln:

$$\text{Kapitalkostnad} = \frac{I \cdot r}{(1 - (1 + r)^{-t})}$$

I = investering

r = kalkylränta

t = avskrivningstid

Kalkylränta har satts till 6 %, avskrivningstiden för maskiner till 10 år och för byggnader till 20 år. Utvärderade tekniker förutsätts ha en hög tillgänglighet men variationer i biogasproduktion och avsättning för gas gör att produktionstiden, där uppgraderingsanläggningens maxkapacitet används, satts till 85 % av årets alla timmar. Därtill tillkommer energi-, drifts- och servicekostnader och elpriset antas till 0,70 kr/kWh. I de fall inga uppgifter lämnats om löpande kostnader har en uppskattning gjorts.

1.4 Avgränsningar

Studien innefattar inte kommersiella tekniker i Sverige utan teknikerna ska vara allt från utveckling på forskningsstadiet till test i pilot- eller fullskala. Alla nyframtagna uppgraderingstekniker som tagits fram de senaste åren har inte behandlats utan fokus har legat på att hitta metoder som inom en relativt snar framtid kan komma att bli kommersialiserade. Troligen finns lovande metoder för uppgradering och rening av biogas som varken Svenskt Gastekniskt Center AB eller rapportens författare känner till.

1.5 Metodkritik

Kalkylränta, avskrivningstider och elpris är exempel på variabler som påverkar den totala kostnaden för gasreningstekniker. Målet har varit att hellre räkna pessimistiskt än idealt genom att ha en hög kalkylränta och en kort avskrivningstid för maskiner. Totala kostnader ska ses som uppskattningar som kan ändras genom att använda olika parametrar för elpris och avskrivningstid men om ”rätt” variabler använts är en öppen fråga.

Uppgifter som redovisas i rapporten för respektive gasbehandlingsteknik är data erhållna från leverantör eller utvecklare vilket gör att vissa uppgifter kanske inte är helt tillförlitliga.

1.6 Innehåll

”Nya renings- och uppgraderingstekniker för biogas” har, inom ramen för ett examensarbete på Svenskt Gastekniskt Center AB, utvärderats. Kapitel två handlar om hur biogas bildas och kapitel tre vilka krav det finns på biogas för att gasen ska kunna användas som drivmedel till bilar, bussar och lastbilar.

Nya uppgraderingsmetoder för biogas utvärderas i två separata kapitel. I kapitel fyra beskrivs uppgraderingsmetoder som bedöms vara nära en kommersialisering och där kalkylerad uppgraderingskostnad har kunnats ta fram. I kapitel fem beskrivs uppgraderingsmetoder med utvecklingspotential men där kostnadsuppskattningar ännu inte finns tillhanda. Kapitel sex handlar om avsvavling och rening av ämnen som finns i deponigas. Därpå följer en diskussion om teknikernas potential för svenska biogas- och deponigasproducenter och i kapitel sju redovisas för de slutsatser som kan dras i en jämförelse mellan kommersiella och nyutvecklade renings- och uppgraderingstekniker.

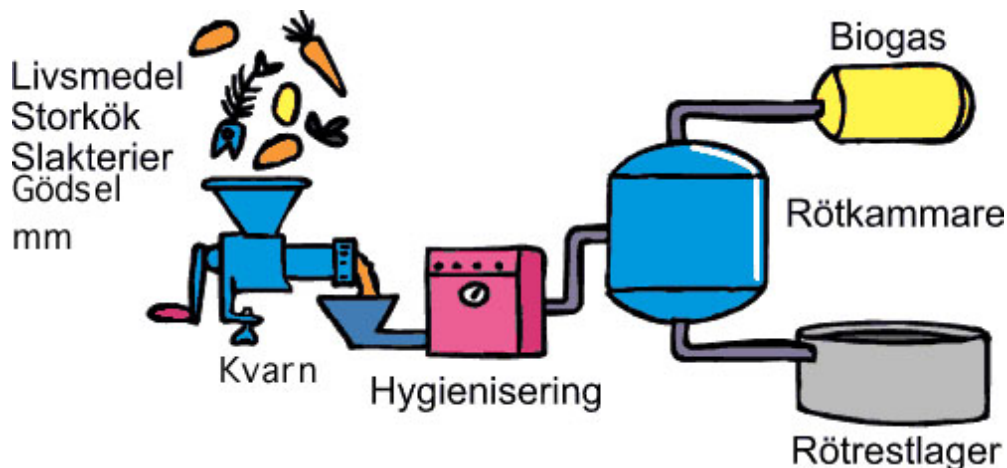
2 Biogas

Biogas bildas när organiskt material som matrester, växter eller gödsel bryts ned av bakterier i syrefria miljöer. Den biogas som bildas består främst av metan och koldioxid, men små mängder av framför allt svavelväte, ammoniak och vatten finns också i gasen. Framställning av biogas är ingen ny uppfinning utan processen sker naturligt i t.ex. sumpmarker eller i vomen hos kor. Biogastekniken innebär att man artificiellt skapar den miljö som exempelvis finns i magen hos en ko och man använder bakteriernas naturliga förmåga att bilda förnybar energi i form av metangas. Beroende på hur energirikt grundmaterialet är erhålls mellan en halv och en kubikmeter biogas per kilo torrt organiskt material (SBGF, 2006).

I Sverige har man länge använt biogastekniken för att reducera slamvolymen. Under 70-talet fick biogasproduktionen ett uppsving som följd av energikrisen medan man under 80-talet började ta vara på biogas från deponier. Den senaste tiden har biogasanvändningen ökat årligen och det beror främst på skattesubventioner på förnybar energi samt en ökad efterfrågan på biogas till följd av ett högre oljepris. Biogasproduktionen har bland annat drivits på av förbudet att deponera organiskt avfall som gäller från 2005. Den totala biogasproduktionen var år 2005 1,4 TWh fördelat på 60 % från reningsverk, 30 % från deponigas och resten från rötningsavfall. Produktionen förväntas öka genom ökat tillvaratagande av organiskt avfall från hushåll och industrier men det största bidraget till ökad biogasproduktion ligger emellertid i jordbrukets potential till produktion av förnybar energi. Berglund et al (2006) har studerat energibalanser för biogas och studien visar att ungefär 30 % av energin i den biogas som bildats åtgår till transporter och behandling för att få fram biogasen. Det tydliggör att biogas innehåller mer energi än vad det kostar att få fram den och studien visar att man kan forsla gödsel upp till 200 km och slakteriavfall 700 km innan energiutbytet blir negativt.

2.1 Rötningsprocessens delar

Förfarandet då biogas bildas benämns även rötningsprocessen och det principiella tillvägagångssättet för att producera biogas ges av figur 1. Organiskt material som slam från avloppsreningsverk, slakteriavfall och jordbruksgrödor mals ned till en lätthanterlig "gröt" där torrsubstanshalten är omkring 10-15 % för effektiv pumpning och omblandning. Därefter sker hygienisering vilket innebär upphettning till 70 °C under en timme och som krävs då det finns risk att biogasen kan föra med sig en smitta som funnits i det organiska materialet. Spannmål och vallgröda från jordbruket kräver således inte någon hygienisering utan går bra att röta utan upphettning. Efter hygienisering leds det organiska materialet till rötningskammaren där det organiska materialets nedbrytning till metan, koldioxid och vatten äger rum. Biogasen leds bort från rötreaktorns tak medan en rötrest leds bort till ett rötrestlager (Vallin, Svensk Biogas AB). Biogasproduktion sker som en kontinuerlig process där den genomsnittliga uppehållstiden för materialet i rötterskammaren bör vara mellan två och tre veckor för bästa metanutbyte. Rötningsprocessen är en biologisk process där miljön i rötterskammaren ska vara anpassad till de bakterier som bildar biogasen, vilket ställer krav på rätt temperatur och pH samt en syrefri miljö (SBGF, 2006).



Figur 1. Princip för rötningsprocessen (källa: SLU, 2005).

2.1.1 Bakteriers biologiska nedbrytning

Biogas framställs genom att organiskt material bryts ned av bakterier i flera steg. Bakterier finns naturligt i organiskt material men när röt-kammaren första gången sätts igång tillsätts bakterier genom röt-massa från en redan igångvarande biogasanläggning. När rötningsprocessen fått fart och en bakterievänlig miljö skapats behövs ingen extra inblandning. Enligt Wannholt (1998) benämns nedbrytningsprocessens första steg hydrolys under vilken svår-lösliga makromolekyler sönderdelas. Så kallade hydrolytiska bakterier fäster sig på makro-molekyler som kolhydrater, fetter och proteiner vilka spjälkas till lösliga organiska föreningar som socker och fettsyror. Nedbrytningen visas i figur 2 där själva hydrolysen utförs av enzymer som utsöndrats av hydrolytiska bakterier. Hydrolytiska bakterier börjar sönderdela makromolekyler redan vid homogeniseringen, som i figur 1 är illustrerad med en kvarn, och fortgår därefter i hygieniserings- och röt-kammaren (Vallin, 2005).



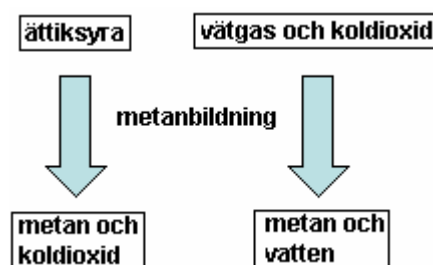
Figur 2. Hydrolys där långa makromolekyler bryts ned.

Nedbrytningssteget efter hydrolysen kallas syrabildning där lösliga organiska föreningar som bildats under hydrolysen bryts ned till ättiksyra, olika fettsyror, vätgas och koldioxid. Denna biokemiska omvandling kallas även jäsning där både hydrolytiska och andra bakterier omvandlar organiska föreningar till syror, vätgas och koldioxid. Av de produkter som bildats vid syrabildningen är det endast ättiksyra eller vätgas + koldioxid som kan omvandlas direkt i ett nästa steg till metan. Övriga fettsyror går igenom ytterligare ett spjälkningssteg, ättiksyra-bildningen, där fettsyrorna omvandlas av ättiksyrabildande bakterier till ättiksyra och vätgas. Syra- och ättiksyrabildning illustreras i figur 3 (Svensk Biogas, 2005).



Figur 3. Syra- och ättiksyrabildning.

Figur 4 visar metanbildningen som sker då ättiksyra eller vätgas och koldioxid omvandlas till biogas och vatten. Acetotrofa metanogena bakterierna klyver under metanbildningen ättiksyra till metan och koldioxid, medan hydrogenotrofa metanogena bakterier katalyserar reaktionen mellan vätgas och koldioxid till metan och vatten (Wannholt, 1998). Då metanbildningen är den mikrobiologiska process som tar längst tid och samtidigt har de känsligaste bakterierna, är röt-kammarens miljö optimerad för de metanbildande bakterierna. Det innebär ett pH omkring 7-8 och en temperatur på 35 °C (Vallin, Svensk Biogas AB).



Figur 4. Metanbildning.

2.2 Biogasens innehåll

Biogas består till ca 65 % av metan medan resten är koldioxid. Biogas innehåller även mindre mängder vatten, svavelväte, vätgas, kvävgas mm. Deponigas som bildats i soptippar kan innehålla halogenerade kolväten, som är klor och fluorföreningar, samt organiska kiselföreningar eller siloxaner som kommer från olika typer av kosmetika och behandlingsmedel. När deponigas leds bort följer även upp till 20 % svåravskild kväve med.

Tabell 1. Biogasens innehåll (Dahl, 2003).

Komponent	Enhet	Normalvärde
Metan	%	65
Koldioxid	%	35
Syre	%	0
Kväve	%	<1
Svavelväte	Ppm	100*
Totalsvavel	Mg/Nm ³	140
Ammoniak	Mg/Nm ³	0
Vatten, 35 °C	g/Nm ³	32

*Reducerad svavelhalt på grund av järnjontillsats, utan behandling i rötreaktorn förekommer svavelväte med värden kring 500-1500 ppm.

3 Biogas blir fordonsgas

Fordonsgas är benämningen på en standardiserad metanrik gas som kan fås fram när biogas renats och uppgraderats. Gasen lämpar sig väl som drivmedel till bensinmotorer och det finns flera bilar som drivs med fordonsgas. Figur 5 visar Volvo Bi-Fuel som kan köras på både bensin och fordonsgas.



Figur 5. Volvo V70 Bi-Fuel drivs med fordonsgas (bild från www.volvocars.com).

För att tankstationer, kompressorer och motorer inte ska utsättas för mekaniskt slitage krävs att biogasen renats från partiklar med ett filter. Vatten måste även avskiljas då det tillsammans med svavelväte eller koldioxid bildar korrosiva syror. På kontinenten och speciellt i Tyskland används biogas främst till strömalstring från gasmotorer som en följd av höga garanterade elpriser för grön el. Avsvavling och torkning av gasen är då tillräcklig för att biogasen ska kunna användas till en gasmotor. Dagens relativt låga elpriser i Sverige i kontrast till höga priser på bensin och diesel driver emellertid nationellt på utvecklingen att behandla biogas till fordonsgas. Enligt svensk standard för fordonsgas beskriven under 3.1.2 tillåts en lägsta metanhalt på 95 %. Bilar kan ha en jämn gång med lägre metanhalt men det finns flera skäl till att uppgradera gasen genom att avskilja den största delen av koldioxiden:

- För att man ska kunna tanka överallt utan större skillnad i kvalitet på fordonsgasen.
- Av utrymmesskäl, annars innehåller gasen 30 % koldioxid.
- För att gasen ska få liknande egenskaper som naturgas och därmed kunna föras in på naturgasnätet. Naturgas är ett fossilt bränsle och ett ledningsnät för naturgas finns utmed Sveriges västkust.

Lagring av gas ställer också krav på gasens kvalitet och tabell 2 visar tankstationsföreskrifterna. Daggpunkten är det tillstånd för temperatur och tryck då vatten kondenserar. Ett högt tryck och låg temperatur gör att vatten kondenserar och enligt tankstationsföreskriften ska fordonsgas klara temperaturen $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ och trycket 200 bar innan vattendroppar börjar bildas i tanken. Det är viktigt att daggpunkten är låg för att undvika isproppar eller korrosion orsakad av att vatten reagerar med svavelväte och koldioxid. På grund av explosionsrisken ska syrehalten hållas under 1 %.

Tabell 2. Tankstationsföreskrifter (Dahl, 2003).

Parameter	Värde
Vatten	< 32 mg/Nm ³ , motsvarande daggpunkten -9 °C eller lägre vid 200 bar
Svavelväte och andra lösliga sulfider	< 23 mg/Nm ³
Syre	< 1 vol-%

3.1.1 Värmevärde och Wobbeindex

Beträffande metanmolekyler är det endast ursprunget som skiljer sig åt mellan naturgas och biogas, där naturgas är ett fossilt bränsle medan biogas ses som förnybart. Fördelar med att behandla biogas till liknande egenskaper som naturgas har är exempelvis att tillfälliga svackor i biogasproduktionen kan backas upp av naturgastillförsel och, som tidigare nämnts, att biogas kan matas in på naturgasnätet. Energigas karaktäriseras av värmevärdet H (MJ/m³) och Wobbeindex (W) som ofta anges vid normaltillstånden 0 °C och atmosfärstrycket 1,01325 bar. Värmevärdet kan anges som det övre eller undre värmevärdet. Det övre värmevärdet anger den energi som frigörs vid förbränningen av energigasen inklusive energi från kondensering av vattenånga, som bildats vid förbränningen. Det undre värmevärdet anger energin när vattenångan är i gasfas.

Wobbeindex (W) definieras som

$$W = \frac{H}{\sqrt{d}}$$

där d är relativa densiteten, det vill säga gasens densitet relativt luftens densitet. Wobbeindex används för att bedöma brännareffekten hos en energigas och eftersom värmevärdet anges som ett övre respektive undre värde fås ett övre och undre värde för Wobbeindex.

Naturgas till Sverige kommer från Danmark och har ett undre Wobbeindex omkring 49,6 MJ/Nm³. N står för normal och innebär att volymen för gasen gäller under normaltillstånden 0 °C och atmosfärstrycket 1,01325 bar. Enligt tabell 3 har svensk biogas typ A ett undre Wobbeindex kring 45,6 MJ/Nm³ vilket betyder att kaloriinnehållet är betydligt lägre i biogas än naturgas. Det beror på att naturgas utöver ca 91 % metan innehåller kaloririka gaser som propan, butan och etan. För att uppgraderad biogas ska komma upp till samma Wobbeindex som naturgas kan den energirika gasen propan tillsättas vilket redan idag görs i exempelvis Laholm och Helsingborg. Propan tillsättning sker emellertid endast då biogas matas in på naturgasnätet.

Enligt AGA (2006) motsvarar en kubikmeter fordonsgas 1,11 liter bensin. En normalkubikmeter fordonsgas har det undre värmevärdet 9,7 kWh, vilket är det vanligaste värdet för att beräkna energiinnehållet i uppgraderad biogas.

3.1.2 Svensk Standard

Den svenska standarden för fordonsgas är utformad enligt tabell 3.

Tabell 3. Svensk standard, SS 15 54 38.

Egenskaper	Enhet	Krav Typ A	Krav Typ B
Metan (volymhalt vid 0 °C, 101,325 kPa)	vol-%	97±1	97±2
Wobbeindex, undre	MJ/m ³	44,7-46,4	43,9-47,3
Tryckvattendaggpunkt vid högsta lagringstryck t = lägsta månadsvisa dygnsmedeltemperatur	°C	t-5	t-5
Vattenhalt, max	mg/m ³	32	32
Koldioxid + syrgas + kvävgas, max	vol-%	4	5
Syrgas, max	vol-%	1	1
Total svavelhalt, max	mg/m ³	23	23
Totalhalt kväveföreningar (exklusive N ₂) räknat som NH ₂	mg/m ³	20	20
Partiklar, maxstorlek	µm	1	1

Typ A anger standarden för fordonsgas gällande motorer utan lambdareglering och typ B är för motorer med lambdareglering. Lambdareglering innebär att motorn kan reglera insuget av luft vilket gör att motorn kan anpassa sig till större variationer av bränslekvaliteten. De flesta bilar och lastbilar har lambdareglering med undantag för äldre lastbilmotorer. I praktiken uppgraderar man gasen till kravet enligt typ A, vilket gör att alla kan tanka på samma ställe (SGC, 2001).

3.2 Konventionella uppgraderings- och reningstekniker

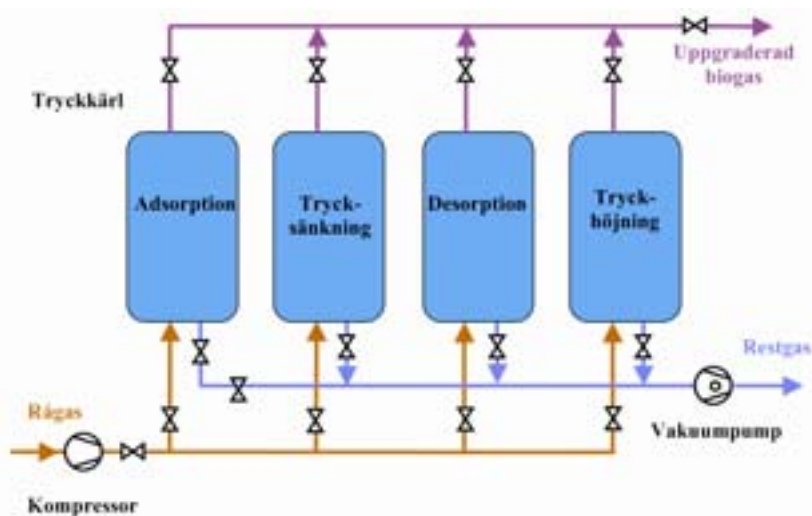
För att använda biogas som drivmedel till fordon behöver den renas och uppgraderas till fordonsgas. Gasen renas i huvudsak från svavelväte, vatten och partiklar. För att höja energiinnehållet i gasen uppgraderas gasen genom att koldioxid avskiljs.

3.2.1 Uppgradering – avlägsning av koldioxid

I Sverige används fyra olika kommersiella metoder för att uppgradera biogas vilka var och en beskrivs nedan. Koldioxid avlägsnas antingen genom absorption i till exempel vatten eller med adsorption på ett ämne. Absorption innebär att koldioxid löser ut sig och absorberas av ett lösningsmedel, ungefär som när salt blandas med vatten medan adsorption betyder att ett ämne har förmågan att knyta till sig koldioxidmolekyler i en viss miljö. När koldioxid därefter åter ska släppas loss kallas det för desorption.

PSA – Pressure Swing Adsorption

PSA är en process där aktivt kol adsorberar koldioxidmolekyler under förhöjt tryck medan regenerering sker under lågt tryck. Det innebär att koldioxid fastnar på adsorptionsmaterialet aktivt kol när trycket är högt medan koldioxidmolekylen åter blir fri när trycket sänks. I praktiken består PSA-anläggningen av fyra stycken kolonner fyllda med adsorptionsmedel. Vid komprimeringen åtgår mycket energi och därför är kärnen sammankopplade så att växling av tryck, efter samma princip som värmeväxling, kan ske. PSA arbetar växelvis under de fyra faserna adsorption, trycksänkning, regenerering dvs. desorption och uppbyggande av tryck. Under adsorptionen förs rågasen in längst ned på kärlet. När gasen rör sig uppåt i kärlet adsorberas koldioxid av aktivt kol medan metanmolekyler slinker förbi. Då adsorptionsmaterialet är så gott som mättat förs ingen mer gas in utan regenereringen påbörjas genom en trycksänkning i flera steg till näst intill vakuum. Metan som adsorberats återförs till viss del i regenereringsprocessen men efter det sista steget av trycksänkningen släpps en restgas ut som innehåller lite metan (Persson, 2003). Figur 6 visar en uppgraderingsanläggning med PSA.



Figur 6. PSA (bild från RVF, 2005).

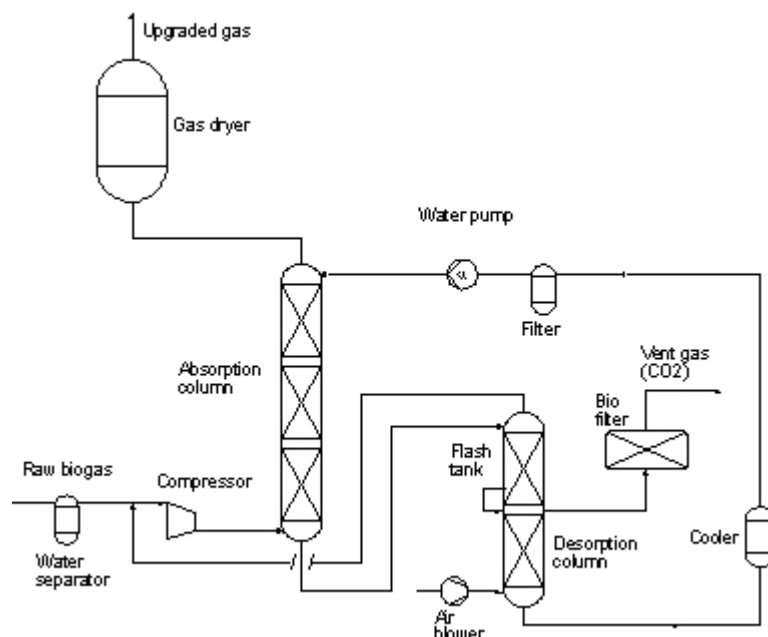
Svavelväte, ammoniak och vatten försämrar adsorptionsförmågan hos aktivt kol och således avskiljs de ämnena innan PSA-processen tar vid (RVF Utveckling, 2005).

Vattenabsorption

Den vanligaste uppgraderingstekniken i Sverige är absorption med vatten. Tekniken bygger på att koldioxids fysiska löslighet i vatten är högre än metans, särskilt under förhöjt tryck och låg temperatur. I vatten löser sig koldioxid enligt jämviktsreaktionerna $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (Warfvinge, 2001). Vatten och koldioxid bildar tillsammans kolsyra, vilken i sin tur har ett jämviktsförhållande med väte- och vätekarbonatjoner. Det som påverkar jämviktsläget och lösligheten för koldioxid i vatten är temperaturen och partialtrycket på gasen. Henrys lag definieras som Gasens löslighet = kP , där k är en konstant för den aktuella gasen och P är partialtrycket. Ett högt partialtryck gör att jämvikten ovan dras från vänster till höger (McMurry, 1998).

En vattenskrubberskiss ses i figur 7 där delvis torkad och trycksatt rågas förs in i botten av ett absorptionstorn fyllt med fyllkroppar för maximal överföringsyta mellan vätska och gas. Dessa fyllkroppar liknar små turbiner med en diameter på 5 cm. I toppen av absorptionstornet pumpas vatten in och möter bigasen. Den utgående gasen är nästan helt renad från koldioxid

medan det utgående vattnet innehåller löst koldioxid och en del metan. Metan regenereras lättare från vatten än koldioxid och vattnet från absorptionstornet leds till en flash-tank vilkens funktion är att sänka trycket något så att löst metan kan ledas tillbaka till rågasinflödet (Dahl, 2003).



Figur 7. Schematisk skiss av vattenskrubber.

I en recirkulerande vattenskrubberanläggning leds vattnet vidare till en desorptionskolonn där vatten innehållande löst koldioxid möts av en motriktad luftström, som sänker partialtrycket och därmed driver ut den koldioxid som finns löst i vattnet. Koldioxidfattigt vatten kan sedan efter kylning på nytt ledas tillbaka till absorptionstornet. I en genomströmmande vattenskrubberanläggning återförs inte vatten till absorptionskolonnen efter flash-tanken vilket är vanligt vid reningsverk där det finns god vattentillgång (Persson, 2003).

Svavelväte både löser sig och regenereras på samma sätt som koldioxid i vatten. Dock finns en mindre mängd svavelväte kvar i en recirkulerande process som oxiderar till elementärt svavel, vilket kan leda till igensättning av kolonner (Dahl, 2003). För att rena fyllkroppar från organisk påväxt kan lut användas (Vallin, Svensk Biogas AB).

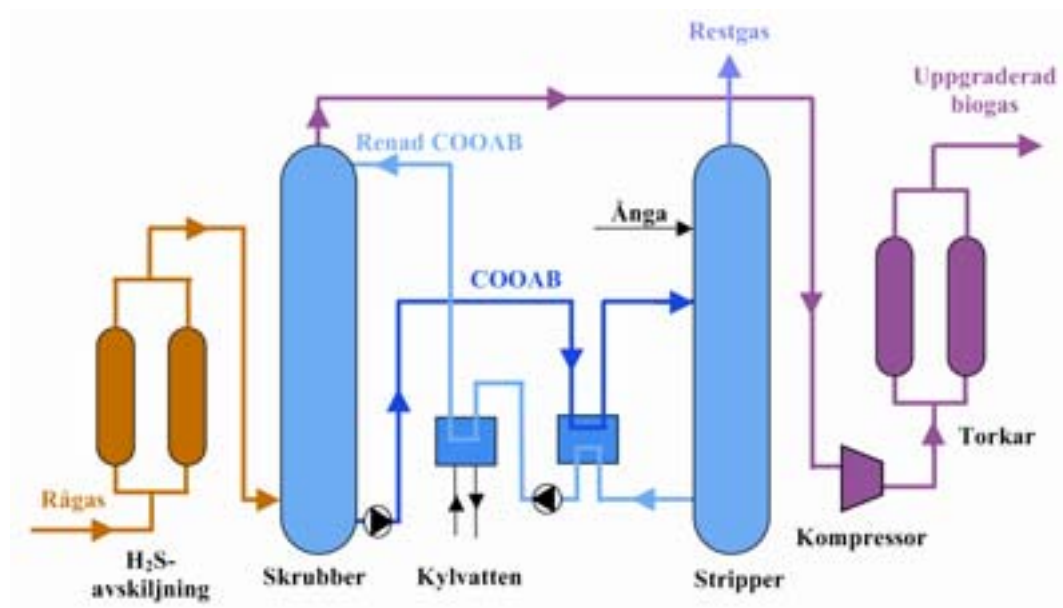
En stor fördel med vattenskrubbertekniken är att vatten används till uppgraderingen och ingen extra kemikalie behövs. Nackdelar är exempelvis att trycksättningen är energikrävande samt metanförluster omkring ca 2 %.

Recirkulerande skrubbersystem med Selexol

Selexol är ett lösningsmedel som har tre gånger högre löslighet för koldioxid än vatten. I Sverige finns en anläggning med Selexol och processen är snarlik en recirkulerande vattenskrubber. Skillnad i användning gentemot vatten är främst att Selexol är en kemikalie och har en energikrävande regenereringsprocess för svavelväte, vilket gör att föravskiljning från svavelväte erfordras. Dessutom späder vatten ut Selexol och torkning är nödvändig innan uppgradering. Koldioxids höga löslighet i Selexol gör att uppgraderingsanläggningen kan byggas mindre jämfört med en vattenskrubberanläggning.

Kemisk absorption med amin

Cirmac har levererat två uppgraderingsanläggningar till Sverige där tekniken bygger på kemisk absorption. Kemikalien som används för absorption av koldioxid är en amin som Cirmac benämner Cooab och processen ger mycket låga metanförluster. Processen åskådliggörs i figur 8. Svavelväte måste föravskiljas för att förhindra en irreversibel reaktion med aminen. I absorptionskolonnen binds koldioxid från den uppåtgående biogasströmmen till absorptionsmedlet som cirkulerar i motsatt riktning. Genom upphettning med varm ånga upphettas kemikalien till dess kokpunkt och regenerering sker varvid fri koldioxid kan ledas ut från strippern (Cirmac, 2006).



Figur 8. Kemisk absorption av koldioxid (bild från RVF Utveckling).

En fördel med kemisk absorption är att biogas inte behöver komprimeras för avdrivning av koldioxid, dock krävs värmetillskott för regenerering av absorptionsmedlet.

3.2.2 Rening

Svavelväte

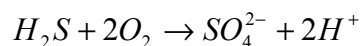
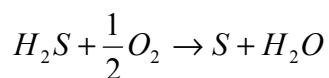
Organiskt material innehåller svavel som i den råa biogasen återfinns som svavelväte och avskiljning sker eftersom svavelväte verkar korrosivt på metaller och kan orsaka luktproblem. Man kan indela föravskiljning av svavel i fyra principiellt skilda metoder vilka är processintern reduktion med järnjoner, biologisk avsvavling med luft, adsorption på aktivt kol samt reaktion med en metalloxid.

Processintern reduktion med järnjoner

För att fälla ut svavelväte kan järnjoner i form av järnklorid tillsättas till rötreaktorn varvid järnsulfid FeS fälls ut (RVF Utveckling, 2005). Enligt Hagen et al (2001) kan svavelväte från den utgående biogasen reduceras med järnklorid till koncentrationer omkring 100-150 ppm.

Biologisk avsvavling med luft

I organiskt material förekommer bakterier från gruppen Thiobacillus vilka är aeroba bakterier som fäller ut svavel då syre tillförs enligt reaktionerna:



Bakterier som fäller ut rent svavel enligt den övre reaktionen är att föredra för att undvika mycket låga pH-värden som blir följden av den nedre reaktionen (Hornbachner et al, 2005). Biologisk avsvavling sker kommersiellt på två sätt, antingen genom direkt inblåsning av luft till den råa biogasen eller genom ett så kallat biologiskt filter. Vid direkt inblåsning av luft pumpas luft in till röt-kammaren ovan röt-massan där tillförd luft utgör 2-6 % av biogasen. På väggarna sitter Thiobacillusbakterier som fäller ut gult svavel. Processen kan även ske i en separat tank dit luft tillförs och svavel fälls ut på väggarna. I ett biologiskt filter pumpar man in biogas i en kolonn fylld med fyllkroppar där bakterier fäller ut svavel till ett motsipprande flöde av vatten. Man kan här med fördel använda näringsrikt vatten från ett reningsverk då det ger näring åt bakterierna (IEA Bioenergy).

Adsorption på aktivt kol

Adsorption av svavelväte på aktivt kol är en effektiv metod för avsvavling och lämpar sig enligt Hornbachner et al som finrengöring i kombination med billigare avsvavling.

Aktivt kol katalyserar reaktionen $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$ där elementärt svavel fälls ut.

Reaktionen sker i en behållare dit biogas och luft leds in, vanligen byts det aktiva kolet ut då det inte längre fäller ut svavel i tillräcklig mängd (Hagen et al, 2001).

Reaktion med metalloxid

Med oxider och hydroxider av metall kan svavel bindas. Figur 9 visar två behållare innehållande kemikalien Soxsia som bland annat innehåller järnoxid som binder svavelväte under bildning av vatten enligt: $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$

Regenereringen av järnoxid sker genom att luft tillförs behållaren varmed svavel fälls ut enligt följande reaktion: $2Fe_2S_3 + 3O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 6S$ (GtS, 2006).



Figur 9. Behållare med järnoxid som reagerar med svavelväte (foto: Johan Benjaminsson).

Biogas leds in till botten av behållaren varmed svavelväte reagerar med järnoxid. Förbrukad järnoxid blir härmed koncentrerad till botten. Då luft släpps in fälls rent svavel ut som lägger sig som en yta på järnoxiden. När alltför mycket svavel hindrar järnoxidens effektivitet byts adsorptionsmaterialet ut (Hornbachner et al, 2005).

Vatten

Biogas som kommer från rötreaktorn är mättad på vattenånga och innehåller ungefär 5 % vatten. Tillsammans med svavelväte och koldioxid kan vatten bilda syror som inverkar korrosivt på tankar och vattnet måste därför skiljas av. För torkning av biogas används vanligen antingen kondensation eller adsorption på exempelvis magnesiumoxid. Med sjunkande temperatur och förhöjt tryck sänks daggpunkten hos biogas och vatten kan ledas bort. Normalt kan enbart kylning ge daggpunkter omkring 0,5-1 °C innan isbildning sker, för lägre daggpunkter krävs komprimering kombinerat med kylning (Hagen et al, 2001). Kiselgel, magnesium- och aluminiumoxid kan användas för att adsorbera vatten. Figur 10 visar adsorptionstorkar från Cirmac där vatten adsorberas från komprimerad biogas vid 5-8 bar, regenerering sker då trycket sänks. Adsorptionstorkar arbetar två och två där den ena adsorberar vatten medan torken bredvid regenereras. Regenerering sker genom att en liten andel torkad gas absorberar vatten under sänkt tryck, för att sedan ledas tillbaka till rågasinflödet.



Figur 10. Adsorptionstorkar från Cirmac (foto: Margareta Persson).

Partiklar

Partiklar avlägsnas från biogasen med hjälp av filter. Det kan t.ex. vara oljepartiklar från komprimeringen (Persson, 2003).

Halogenerade kolväten

I deponigas återfinns halogenerade kolväten, vilka är föreningar innehållande klor och fluor som under förbränning bildar korrosivt väteklorid (saltsyra) och vätefluorid (Environment Agency, 2004). De kan avlägsnas från rågasen genom adsorption på ett specifikt aktivt kol medan regenerering sker genom upphettning till 200 °C (IEA Bioenergy).

Ammoniak

Ammoniak löser sig i vatten och avskiljs samtidigt som vatten kondenserar. Det faktum att ammoniak bara förekommer i låga halter i biogasen gör att någon separat avskiljning ofta inte krävs (Persson, 2003). Vid separat avskiljning kan ammoniak avlägsnas med aktivt kol (Hagen et al, 2001).

Siloxaner

Organiska kiselföreningar benämns även siloxaner och återfinns exempelvis i flera kosmetiska produkter. När dessa produkter till sist hamnar på ett reningsverk eller en soptipp följer siloxanerna med den deponigas som bildas i deponin. Under förbränning inverkar organiska kiselföreningar skadligt på gasmotorer genom att de bildar ett vitt vidhäftande pulver på motordelar (Environment Agency, 2004). Adsorption på aktivt kol samt kondensering genom kylning till -25 °C är metoder för att avlägsna siloxaner (Hornbachner et al, 2005).

Syre

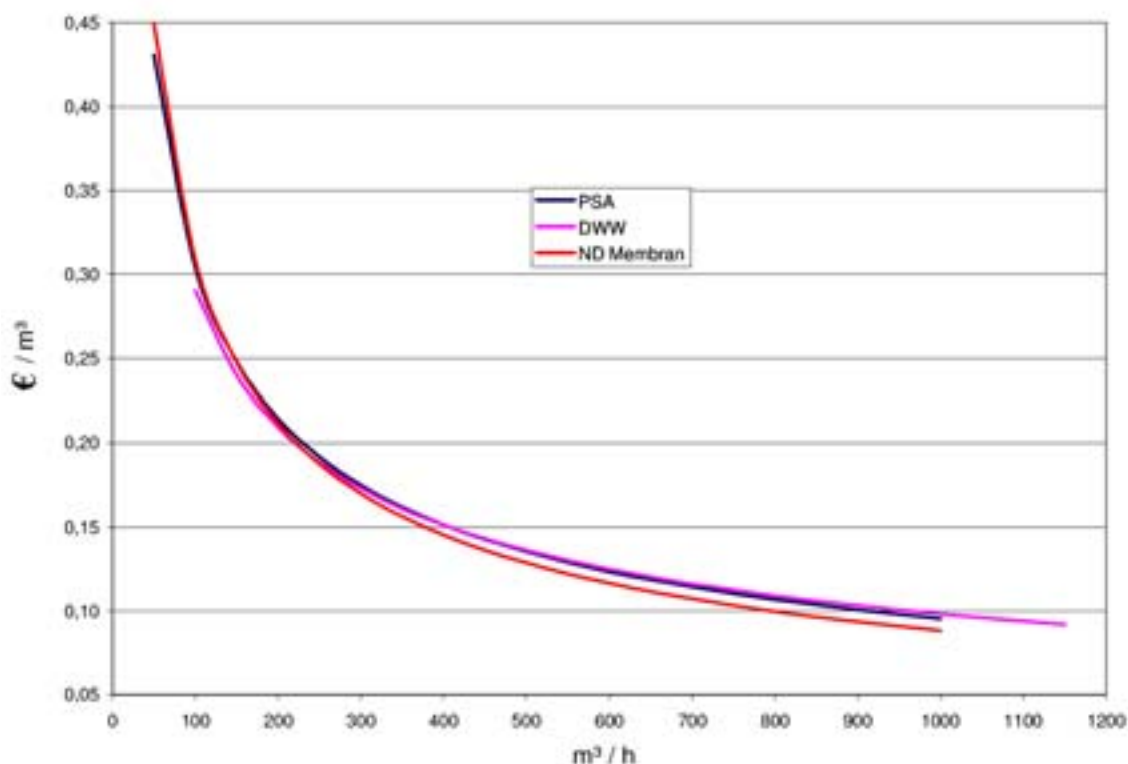
Normalt förekommer inte syre i rågasen från en styrd rötningsprocess utan syre brukar istället vara en indikation på läckage. Deponigas innehåller emellertid syre, vilket kan reduceras med exempelvis PSA (Hagen et al, 2001).

3.2.3 Kommersiella renings- och uppgraderingsanläggningars kostnader

Kostnader för uppgradering

Enligt Persson (2003) har kommersiella uppgraderingstekniker med PSA, Selexol och vattenskrubber en tillgänglighet på 95 % och elanvändningen för uppgraderad biogas motsvarar 3-6 % av energiinnehållet i den renade gasen. Den totala uppgraderingskostnaden, där inte byggnader ingår, är 0,30-0,40 kr per kWh renad gas för anläggningar mindre än 100 Nm³ rågas per timme medan anläggningar i storleken 200-300 Nm³ rågas per timme har uppgraderingskostnaden 0,10-0,15 kr per kWh renad gas.

En österrikisk studie från 2005 har sammanställt data om totala uppgraderingskostnader, figur 11, för PSA, vattenskrubber (DruckWasserWäsche) och membranteknik som används i Holland. Kostnadsangivelser bygger på ett examensarbete i Österrike av Tretter (2003) och på en studie gjord av Schulz (2001) på Bremens Energiinstitut. En sammanställning visar på totala specifika uppgraderingskostnader, där inte torkning och rening ingår på omkring 1,2-3 kr/Nm³ för rågasflöden mellan 100 och 600 Nm³/h. Det är svårt att få fram exakta uppgifter på hur mycket uppgradering kostar idag men diagrammet nedan visar främst att dagens uppgraderingstekniker inte är kostnadseffektiva för små rågasflöden.



Figur 11. Kostnader för uppgradering (Hornbachner et al, 2005).

I en artikel om PSA-anläggningar i Schweiz från GWA (2006) anges totala renings- och uppgraderingskostnaden för en anläggning om 150 Nm³/h till 0,46 kr/kWh eller 4,5 kr/Nm³ fordonsgas.

Kostnader för avsvavling

I Hornbachner et al finns uppskattade totala avsvavlingskostnader, där investerings-, underhålls- och servicekostnader ingår, sammanställda och baserade på en ingående svavelhalt på 500 – 1500 ppm. För finreningen med aktivt kol anges inte startvärde av svavelväte. Det finns stordriftsfördelar och i tabell 4 redovisas totala avsvavlingskostnader baserade på rågasflödena 100 och 600 Nm³/h. Kostnader för utfällning med järnklorid har inte fått fram.

Tabell 4. Specifika avsvavlingskostnader (Hornbachner et al, 2005).

Flöde	100Nm ³ /h	600 Nm ³ /h	Uppnådd svavelvätehalt	Anmärkning
	kr/Nm ³	kr/Nm ³	mg/Nm ³	
Utfällning med järnklorid	-	-	150	
Extern biologisk avsvavling	0,23	0,06	<150	
Adsorption på aktivt kol	0,09	0,03	1,5	Finrening
Reaktion med järnoxid	0,27	0,09	1,5	

Man kan konstatera att avsvavling kostar mellan 9 och 32 öre/Nm³ för de aktuella rågasflödena. För att uppnå svensk standard med biologisk avsvavling behövs en kombination med t.ex. aktivt kol vilket ger liknande kostnader som användning av järnoxid.

Kostnaden för inblåsning av luft redogörs inte i tabell 4. Enligt Hornbachner kostar en pump ca 40 000 kr och därtill kommer elkostnad för att driva pumpen. Förfarandet reducerar svavelväte till 50 ppm.

Kostnader för torkning

I rapporten Biogas-Netzeinspeisung (2005) anges kostnader för att torka flödena 100 och 500 Nm³/h till mellan 6 – 24 öre/Nm³, tabell 5.

Tabell 5. Torkning med kondensation och glykol (data från Biogas-Netzeinspeisung, 2005).

Rågasflöde	100 Nm ³ /h	500Nm ³ /h
	kr/Nm ³	kr/Nm ³
Kondensation	0,2	0,06
Glykol	0,24	0,09

Kostnaderna anger torkning till en daggpunkt kring 5 °C för kondensation eller adsorptions-torkning med aktivt kol. En daggpunkt kring fem grader är angivet i enlighet med europeiska regler för inmatning av biogas på naturgasnätet men för rening till fordonsgas behövs betydligt lägre daggpunkt i enlighet med svensk standard. Angivna kostnader är något missvisande eftersom den sista sänkningen av daggpunkten är den dyraste.

4 Nya uppgraderingstekniker nära kommersialisering

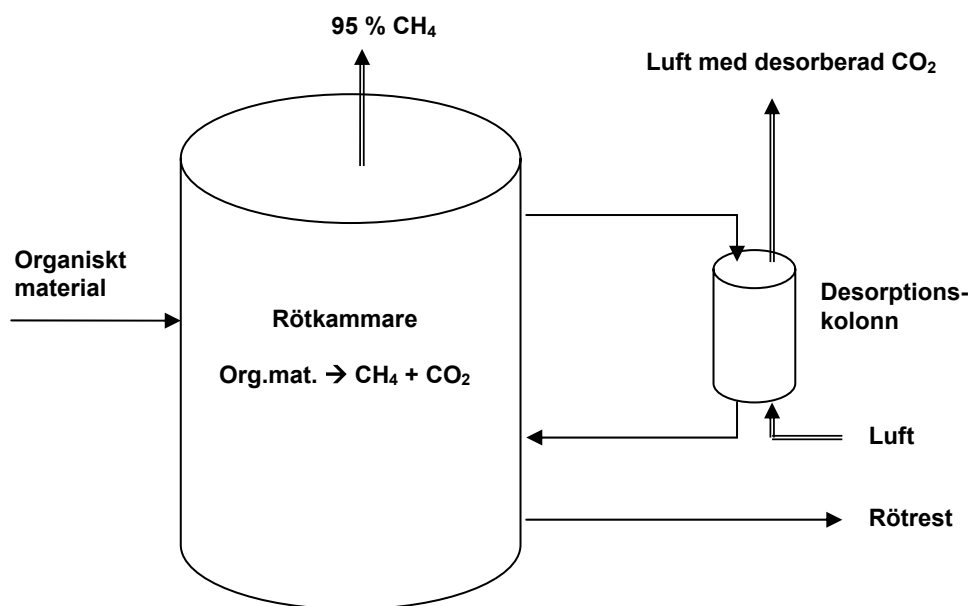
I detta kapitel kommer nyutvecklade uppgraderingstekniker att presenteras som är så nära en kommersialisering att uppskattade investerings- och driftskostnader finns tillhanda.

4.1 Processintern metananrikning

Processintern metananrikning har vid JTI, Institutet för jordbruks- och miljöteknik, studerats i pilotskala med en desorptionskolonn om $0,14 \text{ m}^3$ och en rötkammare om 23 m^3 . Målet med projektet har varit att undersöka förutsättningarna för att i fullskala höja metanhalten till 95 %. Testkörningar har gjorts från mars till november 2004 och vid det bästa testresultatet uppgraderades biogasen till 87 % metanhalt.

Beskrivning av teknik

Processintern metananrikning innebär att vid våtfasrötning av slam från reningsverk cirkulera rötkammarinnehållet över en desorptionskolonn där genomströmmande luft löser ut koldioxid från väte- och vätekarbonatjoner som finns lösta i slammet (figur 12). Uppehållstiden för slammet i desorptionskolonnen beräknas till under en timme och desorptionskolonnens volym är i storleksordningen en procent av rötkammarvolymen (Nordberg et al, 2005).



Figur 12. Principskiss för processintern metananrikning (bild avritad från Lindbergs rapport, 2003).

Med processintern metananrikning uppgraderas biogas genom att koldioxid drivs ut från slammet, till skillnad från övriga metoder där koldioxid avskiljs från den utgående biogasen. Förfarandet är möjligt då koldioxid till skillnad mot metan är mycket lösligt i vatten och enligt Lindberg (2003) löser sig koldioxid 40 gånger lättare i vatten än vad metan gör vid pH 7,0 och temperaturen 35°C .

Koldioxid har ett jämviktsförhållande till vatten enligt reaktionerna



Koldioxid löser således ut sig i vatten som väte- och vätekarbonatjoner med mellansteget kolsyra där pH, tryck och temperatur påverkar jämviktsförhållandet. Luft som blåses in från kolonnens nedre del sänker partialtrycket vilket löser ut väte och vätekarbonatjoner till koldioxid och vatten i enlighet med Henrys lag. Från röt-kammaren pumpas slam till den övre delen av desorptionskolonnen och slammet sjunker nedåt ända tills det förs ut från botten av kolonnen. På vägen ned genom kolonnen möts slammet av en uppåtriktad luftström och bild 13 visar principen för en tallriksluftare som är placerad långt ned i desorptionskolonnen. På sidorna av tallriksluftaren slinker slam emellan för att återföras till röt-kammaren.



Figur 13. Tallriksluftare (Nopon, 2005).

Skumning uppstår då luft blåses igenom slammet och ett system för att hantera skummet som uppstår i desorptionskolonnen behövs (Lindberg, 2003). Figur 14 är en bild från pilotanläggningen Kungsängen i Uppsala där bräddavloppet på desorptionskolonnens övre del leder bort skum. Skummet leds därefter till en mellanlagringsbehållare varifrån skum bildar flytande slam som kan pumpas tillbaka till röt-kammaren. Direktförsel av skum till röt-kammaren skulle innebära betydande syre- och kvävetillförsel vilket ska undvikas.



Figur 14. Avledning av skum (foto: Johan Benjaminsson).

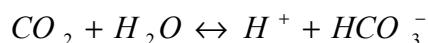
Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Det primära målet är enligt Nordberg att nå upp till en metanhalt av 95 % vilket simuleringsmodeller för en desorptionskolonn om 23 m³ stödjer. Dock erfordras kompletterande försök där simuleringsresultat, uppbyggda på data från dagens pilotanläggning, verifieras. En ansökan om vidareutveckling av processintern metananrikning kommer att lämnas till Energimyndigheten våren 2006.

JTI önskar att vidareutveckla tre saker:

Det första är att optimera desorptionskolonnens omfång för effektiv avdrivning av koldioxid gällande kolonnens höjd och diameter givet slamflödet 0,4 cm/s och luftflödet 0,8 m/s som redan optimerats i Lindbergs (2003) licentiatripp.

Den fysiska reaktionen och avdrivningen av koldioxid i kolonnen är välutredd medan förhållandet mellan pH och vätekarbonatjämvikten, där CO₂ bildas från HCO₃⁻, inte är helt klarlagda (Lindberg, 2003). Enligt Nordberg et al (2005) finns ett behov av att hitta balanser för pH och vätekarbonat för höga desorptionsgrader av koldioxid och under försöken har uppskattningsvis 25 % av den totala andelen koldioxid som kom till desorptionskolonnen desorberats från slammet. Man vill skapa en miljö där jämviktsreaktionen



i hög grad drivs till höger så att så mycket koldioxid som möjligt kan drivas ut med minsta möjliga metanförluster. Då även cirka 2 % metan finns löst bland slammet och försök visat att all metan desorberas av luften i desorptionskolonnen, är det fördelaktigt att driva igenom så lite slam som möjligt givet att en viss mängd koldioxid måste passera desorptionskolonnen. Enligt Lindbergs (2003) licentiatripp är optimala slamflödet 0,4 cm/s för ett luftflöde på 0,8 m/s.

Utförda tester är endast gjorda på slam från ett reningsverk men framöver vill JTI testa andra rötningsmaterial, exempelvis vallgröda. Ett förväntat kommande problem med mer grovkorrig rötmassa än slam är att mer luft kan stanna kvar som bubblor i rötmassan, därigenom tillsätts luft till rötreaktorn varvid kväve späder ut biogasen.

Utifrån att forskningsmedel anslås väntas enligt Nordberg processintern uppgradering av biogas från slam att vara färdigutvecklat inom något år. Det finns i dagsläget företag som är intresserade att saluföra tekniken och möjlighet till uppgradering av biogas från grödor spås vara färdigutredd inom fem år.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Under kapitel 3.2 beskrivs metoder för avskiljning av svavelväte och egenskaper för bakterien Thiobacillus. När luft blåses in i desorptionskolonnen kommer luft i kontakt med bakterierna varvid svavelväte faller ut. Nordberg menar att man kan komma ner till värden för svavelväte som klarar svensk standard.

Svavelväte har i experiment visat sig ha samma egenskaper för desorption med luft som koldioxid har. Således drivs även svavelväte bort i desorptionskolonnen av luftflödet (Lindberg, 2003).

Gaskvalitet

Den högsta metanhalt som uppnåddes med de tillgängliga resurserna var 87 % metan med metanförluster på 8 % och kvävgashalten 2 %. Simuleringsresultat visar att processintern metananrikning kan genomföras med metanförluster under 2 % och en uppgraderad gas med 95 % metanhalt fås ut (Nordberg et al, 2005).

Ekonomi

JTI har tagit fram en kalkyl baserad på ett kommunalt reningsverk som har en rötkammare med volymen 2000 m³ och som producerar rågasflödet 62,5 Nm³/h. Kalkylen och kostnaderna bygger på en desorptionskolonn om 23 m³.

Investeringen för att bygga en processintern metananrikningsanläggning vid ovan nämnda reningsverk beräknas till 1,84 Mkr. Uppgraderingskostnaden där även avsvavling ingår blir 0,13 kr/kWh eller ca 1,3 kr/Nm³ uppgraderad gas. Det bör påpekas att processintern metananrikning bara bedöms kunna komma upp till en metanhalt omkring 95 % vilket inte lever upp till SS 15 54 38 typ A. Uppskattningsvis 0,25 kWh/Nm³ renad gas åtgår enligt Nordberg et al (2005) till att driva desorptionskolonnen.

Intressenter och marknad

Processkonceptet är huvudsakligen avsett för mindre anläggningar med rågasflöden under 100 Nm³/h men tekniken är även gångbar för större anläggningar. Nordberg menar att tillämpningen i ett första steg är avsedd för reningsverk eftersom en stor andel av Sveriges biogasproduktion redan finns här men metoden kan också vidareutvecklas för att t.ex. tillämpas vid rötning på gårdsanläggningar.

Uppgraderingstekniken med processintern metananrikning har enligt Nordberg svårt att nå upp till fordonsgaskravet enligt svensk standard. Man kan istället se metoden som ett förbehandlingssteg med reducerade uppgraderingskostnader i ett nästa uppgraderingssteg, som med fördel kan vara PSA eftersom svavelväte reduceras kraftigt i desorptionskolonnen. Med ett europaperspektiv skulle man även kunna föra ut gasen på naturgasnätet, då de i t.ex. Holland har lägre metanhaltkrav på gasen.

Företag har hört av sig och enligt Nordberg kan tekniken för uppgradering vid våtfasrötning av slam komma att kommersialiseras inom en treårsperiod, medan det uppskattningsvis kommer att dröja fem år innan metoden kommersialiseras på gårdsnivå.

För- och nackdelar

Försöket med processintern metananrikning har genomförts med slam från ett kommunalt avloppsreningsverk med låg torrsubstanshalt och låg viskositet. Vid rötning av fiberrikt och partikulärt material, som t.ex. vid rötning av gödsel och vallgröda, är det rimligt att anta att den högre viskositeten i slammet medför att luft som drivs genom slammet inte hinner lämna slammet innan tillbakapumpning till rötkammaren. Detta kan medföra att biogasens kvävgashalt ökar.

Desorption med luft har inte visat sig ha någon negativ inverkan på den metanbildande aktiviteten.

Kontaktuppgifter

Projektet är utfört på JTI, Uppsala. Åke Nordberg har varit projektledare.
Telefon: 018 67 32 97.

4.2 Småskalig vattenskrubber

BIOREGA AB är ett tvåmansföretag som erbjuder en helhetslösning för uppgradering av biogas där även ett gaslager med tankningsutrustning ingår. Tekniken är en vattenskrubberteknik i liten skala som kan rena rågasflöden upp till 12 Nm³/h till fordonsgas. Det nya med tekniken är främst nedskalningen av vattenskrubbertekniken till små rågasflöden samt egna mindre detaljlösningar. Investeringskostnaden hålls bland annat nere genom att utrymmen för el och gas är separerade.

Beskrivning av teknik

Tekniken fungerar i princip som en traditionell vattenskrubber och biogas komprimeras till 6-7 bar innan gasen leds in till en absorptionskolonn. Absorptionskolonnen, figur 15, är en sex meter hög kolonn fylld med fyllkroppar för största möjliga överföringsyta mellan koldioxid och vatten. Som förklarats under kapitel 3.2.1 om vattenabsorption löser koldioxid ut sig i det motströmmande vattnet. Det recirkulerande vattnet kyls, innan absorptionskolonnen, med en kylanläggning vilket ökar koldioxids löslighet i vatten.



Figur 15. Absorptions- och flash-tank (foto: Johan Benjaminsson).

Metangas leds ut från absorptionskolonnens topp och en så kallad booster, det vill säga en kompressor som höjer trycket något, komprimerar gasen till 30 bar. Före högtryckskomprimering till lagringstrycket 200 bar torkas gasen med växelvis arbetande adsorptionstorkar till en daggpunkt som uppfyller svensk standard. Vattnet är recirkulerande och måste regenereras. Först leds vattnet till en flash-tank där trycket sänks något varvid främst metan men även koldioxid frigörs från vattnet och kan ledas tillbaka till inloppet för rå biogas.

Biorega desorberar koldioxiden från vattnet på ett okonventionellt sätt och istället för att driva igenom desorptionskolonnen med luft är desorptionskolonnen kopplad till en vakuumpump som skapar ett undertryck på 0,2 bar. Vatten sipprar ned i den fyllkroppsfyllda kolonnen och från den vattenfilm som bildas på fyllkropparna suger vakuumpumpens undertryck ut koldioxiden. Vakuumpumpen suger ut koldioxid från desorptionskolonnens topp medan regenererat vatten leds ut längst ned i desorptionskolonnen där vattennivån hålls på ungefär två decimeter.

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Tekniken byggdes som ett utvecklingsprojekt och stod klar på Öknaskolans biogasanläggning vid Nynäs slott 2004. Biorega anser att de nu har ett väl fungerande koncept för uppgradering och eventuellt ska nästa småskaliga vattenskrubber byggas på Plönningegymnasiet utanför Halmstad med en kapacitet att rena 12 Nm³ rågas per timme. Anläggningen på Nynäs slott kom tidigare ej upp till 97 % metanhalt men genom tillägg av en aktiv kylning av det recirkulerande vattnet med hjälp av värmeväxlare och värmepump uppnås numera kraven för fordonsgas enligt svensk standard.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Förutom att järnklorid tillsättning rekommenderas till rötreaktorn renas biogas från svavelväte eftersom svavelväte löser sig och regenereras i vatten på samma sätt som koldioxid. Dessutom avskiljer adsorptionstorkar bort vatten till en daggpunkt som uppfyller svensk standard.

Gaskvalitet

Med en ingående rågas som har reducerad svavelvätehalt kan biogas renas och uppgraderas till svensk standard typ A. Metanförlusterna är inte uppmätta men målet är metanförluster på max 2 %.

Ekonomi

Följande kostnader är baserade på en anläggning som renar ett rågasflöde om 12 Nm³/h till fordonsgas. Den totala kostnaden för koldioxidavskiljning, vatten- och svavelväteavskiljning är 0,42 kr/kWh. Uppgraderingsanläggningens investeringskostnad är 1,35 Mkr medan hela anläggningen med högtryckslager och dispenser kostar 1,8 Mkr.

Energiåtgången är uppskattningsvis 0,5 kWh el per uppgraderad Nm³ fordonsgas. Uppgraderingsanläggningen är placerad i en tvådelad container där riskällor som gaskompressor, gasrör och ventiler är i den gaskontaminerade delen medan större delen av den elektroniska utrustningen är i ett gasfritt utrymme. På så sätt behövs inte dyr explosionsklassad utrustning i så stor utsträckning.

Intressenter och marknad

Den småskaliga vattenskrubbertekniken är främst utvecklad för att minska investeringskostnaden för uppgradering vid rågasflöden under 50 Nm³/h. Tekniken lämpar sig för t.ex. biogasanläggningar på lantbruk.

Kontaktuppgifter

BIOREGA AB

Peter Karlsson

Telefon: 0706 451 754.

4.3 Kryoteknik

Med kryoteknik avses metoder där man arbetar med låga temperaturer för att kondensera och sublimera gaser. För uppgradering av biogas utnyttjas att koldioxid kan skiljas av i fast eller flytande form medan metan fortfarande befinner sig i gasform. Efter att koldioxid kondenserats kan metan kylas ytterligare varvid LNG, Liquefied Natural Gas, bildas men då används mer energi än om endast koldioxid avskiljs. Även deponigas kan uppgraderas med kryoteknik men då erfordras kondensering av metan. Inom denna rapport har endast teknikbeskrivning och kostnadsberäkningar gått att erhålla från ett företag som uppgraderar biogas genom att kondensera koldioxid men inte får fram flytande metan.

4.3.1 Grundläggande teori om kryoteknik

Med kryogen uppgradering av biogas menas att koldioxid kan skiljas från metan genom att biogas kyles till en låg temperatur. Kokpunkter för koldioxid, metan, syre och kväve ges av tabellen nedan och eftersom koldioxid har en betydligt högre kokpunkt än metan kan de två gaserna separeras genom att exempelvis temperaturer under $-78,5\text{ °C}$ uppnås. För att med kryoteknik uppgradera kväve- och syrerik deponigas fordras att metan kondenseras i ett andra steg efter att koldioxid separerats varvid syre och kväve kan avledas i gasfas.

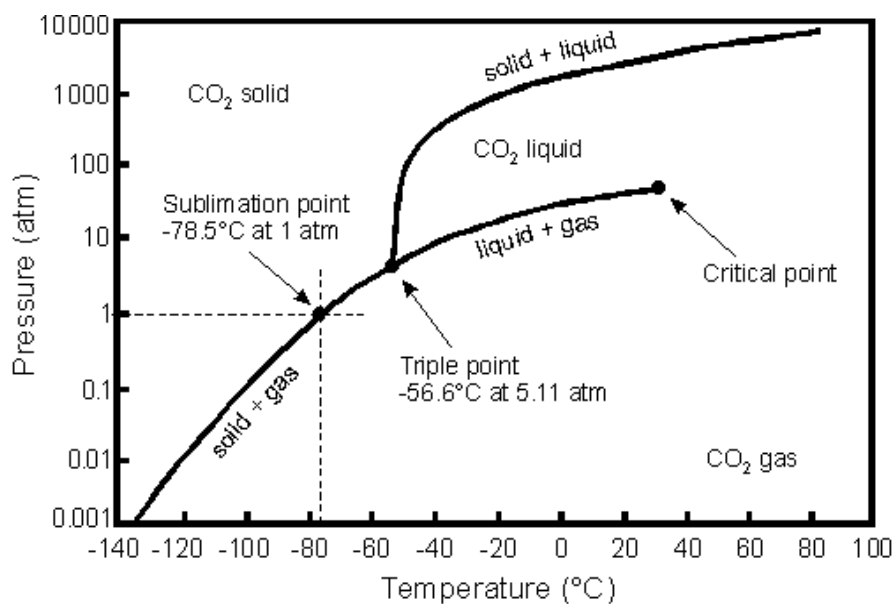
Kokpunkter vid atmosfärstryck.

Koldioxid	$-78,5\text{ °C}$
Metan	-161 °C
Syre	-183 °C
Kväve	-196 °C

Eftersom uppgradering av deponigas kräver kylning ned till -161 °C i jämförelse med rötgasens uppgradering som endast innebär nedkylning till lägre än $-78,5\text{ °C}$ är det mer energikrävande att uppgradera deponigas än rötgas. En fördel med att få fram flytande metan (LNG) är vid lagring och längre transport eftersom LNG har en 600 gånger högre densitet än vad metan har i gasfas vid atmosfärstryck och 0 °C .

Koldioxids egenskaper

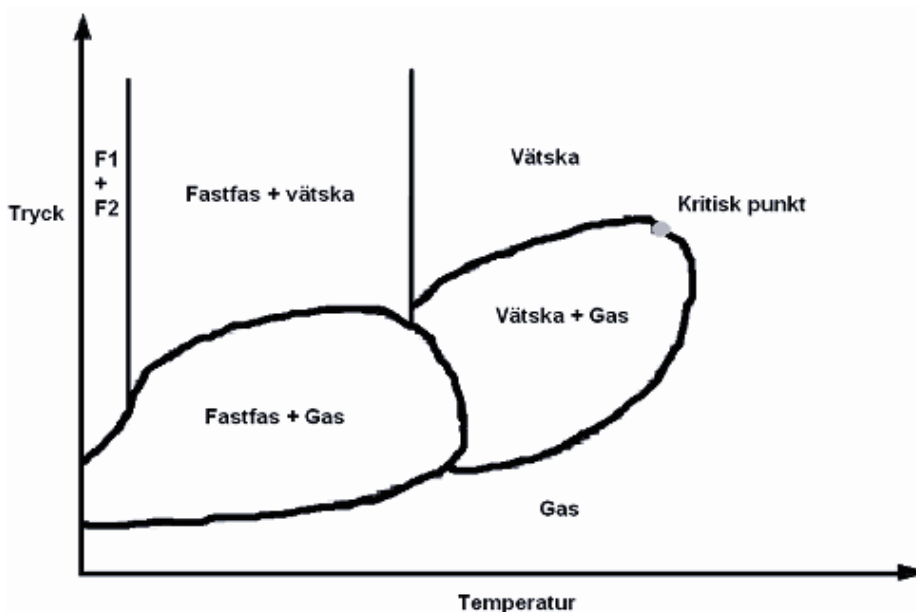
Koldioxid förekommer för olika tryck och temperaturer i gas-, flytande och fast form, se fasdiagrammet nedan. Koldioxid har egenskapen att vid atmosfärstryck gå direkt från gasform till fastfas från temperaturer under $-78,5\text{ °C}$ och någon flytande mellanform existerar således inte vid atmosfärstryck. Härav kommer benämningen torr-is då koldioxid går direkt från fast-fast till gasfas. Flytande koldioxid kan endast förekomma vid tryck från 5,2 bar och värden för tryck och temperaturer då ren koldioxid befinner sig i flytande form är inritat i fasdiagrammet som CO₂-liquid.



Pressure-Temperature phase diagram for CO₂.

Fasdiagram hämtat från Chemical of the week (2006).

Då koldioxid är uppblandad med 70 % metan får koldioxid något ändrade värden för när gasfasen övergår till fast eller flytande form. I princip krävs högre tryck och lägre temperatur för att få koldioxid i gasform att övergå till fast och flytande fas då koldioxid är uppblandad med metan. Ett principiellt fasdiagram för gasblandningen metan - koldioxid ges av figur 16 som visar i vilket tillstånd gaserna befinner sig i för olika temperaturer och tryck. Fastfasen som faller ut i fastfas-vätska området och i fastfas-gas området består av ren koldioxid. Vätskefasen innehåller dock en liten andel löst metan vilken med trycksänkning liknande en flash-tank kan återföras till biogasens inlopp (Lloyd et al, 1997). Enligt Flynn (2005) kondenseras koldioxid vid tryck och temperatur kring den kritiska punkten varvid gasfasen i huvudsak är metan medan vätskan är kondenserad koldioxid.



Figur 16. Fasdiagram för systemet metan-koldioxid (bild avritad från Lloyd et al, 1997).

Låga temperaturer genom expansion

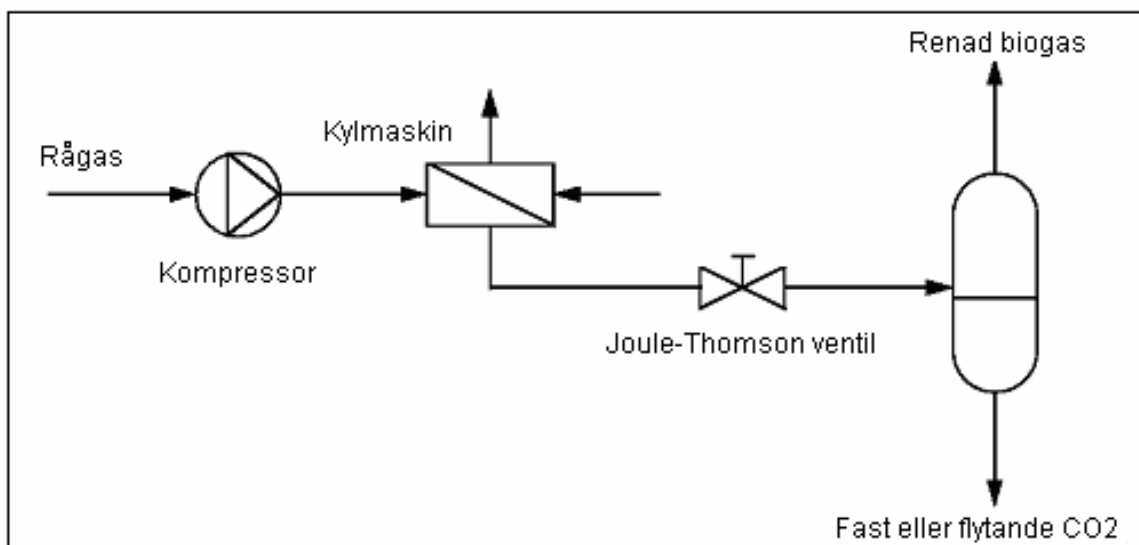
En gas kan uppnå låga temperaturer genom att gasen, under att den befinner sig under högt tryck, kyls och sedan expanderar genom en strypventil. Gasens reaktion ges av Joule-Thomsons koefficient som kan vara både negativ, positiv eller noll. Koefficienten är definierad enligt:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Joule-Thomsons koefficient ger värdet för hur temperaturen förändras med avseende på trycket, alltmedan processen idealt sker som en isokor process. För metan och koldioxid är koefficienten positiv vilket gör att dessa gaser kyls då trycket sänks (Flynn, 2005). Det inses genom att om exempelvis temperaturen sjunker, måste trycket också sjunka för att koefficienten ska vara positiv. Om temperaturen å andra sidan stiger så sker även en tryckhöjning för att koefficienten ska vara positiv.

Processen

Biogas kan kylas ned på flera sätt och ett alternativ är att använda kylskåpsprincipen där en kylmaskins kylmedie kyler ned biogasen genom värmeväxling. Koldioxid kan också kondensera genom en kombination av kylning följt av expansion och figur 17 visar rågas som komprimeras för att sedan kylas av en kylmaskin. Vid expansion i Joule-Thomson-ventilen sänks temperaturen hos biogasen och beroende på tryck och temperatur kan fast eller flytande koldioxid fås ut.



Figur 17. Separering av biogas där koldioxid kondenserar eller sublimerar (bild från Lloyd et al, 1997).

4.3.2 Gastreatment Services

Gastreatment Services är en ingenjörsfirma som startades 2004 och medarbetarna är avknoppade från ett holländskt energibolag. Företaget är lokaliserade i Bergambacht utanför Rotterdam och har utvecklat en kryogen metod för avskiljning av koldioxid. Företaget är distributör av ett reningssystem som arbetar med låga temperaturer och i kombination med den egenutvecklade uppgraderingsmodulen erbjuder en totallösning för rening och uppgradering av

Renings- och uppgraderingsanläggningen är utvecklad av en liten ingenjörsfirma med mindre än tio medarbetare. De har utvecklat tekniken med kryoteknik och köper in komponenter till uppgraderingsanläggningen från olika underleverantörer i Holland. Hopsättning görs av ett verkstadsföretag som ligger i direkt anslutning till GtS lokaler.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

GPP är en helhetslösning för uppgradering av biogas till fordonsgas enligt svensk standard. I princip skulle torkning och avsvavling kunna ske med någon annan metod än genom frysning och kondensering av förorenande ämnen, men det finns en fördel med att använda kylningstekniken för rening eftersom man då redan är nere på $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, vilket underlättar en ytterligare nedkylning till $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Den utgående gasen har dagpunkten $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ vid 10 bar vilket uppfyller svensk standard.

Gaskvalitet

Biogas renas till en kvalitet motsvarande svensk standard och den utgående gasen kan fås med ett tryck av minst 8 bar. Deponigas innehåller ofta höga kvävehalter och kväve avskiljs inte med kryotekniken vid temperaturer kring $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dock blir den uppgraderade gasen fri från halogenerade kolväten och siloxaner som avskiljs med TCR, en teknik som beskrivs i kapitel 6. Metanförlusterna anges till under 2 % och de uppstår genom att en viss andel metan löser ut sig i kondenserad koldioxid.

Ekonomi

Gastreatment Services har uppgett investeringskostnader för en renings- och uppgraderingsanläggning för rågasflödet $150\text{ Nm}^3/\text{h}$. För en turn-key anläggning levererad fritt från fabriken i Bergambacht, Holland, är investeringskostnaden 3,5 Mkr. Fyra gånger per år behöver anläggningen ses över av personal från Holland och en gång per år ska partikelfilter bytas ut samt kemikalien Soxsia som garanterar låga svavelväte- och siloxanhalter regenereras. 80 kg Soxsia uppges att gå åt per år vilket kostar 10 000 kr. Förutsatt att den kondenserade koldioxiden inte har något värde alls blir behandlingskostnaden från biogas- till fordonsgaskvalitet 0,12 kr/kWh. I beräkningarna ingår en uppskattad igångsättningskostnad på 1 Mkr för turn-key anläggningen. Energianvändningen är enligt GtS $0,42\text{ kWh/Nm}^3$ renad gas.

Uppgraderingskostnaden beror till stor del på vilken avsättning man har för koldioxid. Koldioxid används idag enligt Roger Andersson (marknadschef på AGA) främst till konservering och kylning av livsmedel samt kolsyrning av drycker. En annan tillämpning är som köldmedel till livsmedeltransporter. Enligt Roger Andersson är det hårda kvalitetskrav på koldioxid för livsmedelshantering och GtS ska under april 2006 ta fram analyser för kvaliteten på den koldioxid som bildas. Olika priser anges för koldioxid, enligt GtS är koldioxidspriset 0,5 kr/kg i Holland medan en tidigare SGC-studie använt intäkten 1,09 kr/kg. I beräkningar som här redovisas räknas med ett överskott från koldioxidförsäljning på 1 kr/kg. Med denna extra intäkt från koldioxid blir kostnaden för rening och uppgradering med GPP 0,05 kr/kWh eller $0,49\text{ kr/Nm}^3$ fordonsgas. Lönsamheten i att sälja flytande koldioxid beror bland annat på koldioxidens kvalitet samt hur stora mängder som produceras. Koldioxid kommer emellertid endast att säljas då de totala uppgraderingskostnaderna reduceras vilket gör att uppgraderingskostnaden i vart fall blir mindre än eller lika med 0,12 kr/kWh.

Intressenter och marknad

Alla typer av biogas kan uppgraderas med kryoteknik, dock kan inte Wobbeindex för svensk standard uppnås med deponigas då kväve inte avskiljs med metoden.

Uppgraderingskostnaden påverkas i hög grad av avsättningen för koldioxid och vilket pris man kan få. Om man kan finna en köpare av koldioxid där ett överskott på 1 kr/kg kan inbringas halveras uppgraderingskostnaden vid ett rågasflöde på 150 Nm³/h. Således är kryoteknik särskilt fördelaktigt för biogasanläggningar som har nära till kund av koldioxid.

För- och nackdelar

Sommaren och hösten 2006 kommer driftsdata från fem pilotanläggningar att samlas in och angivna driftsdata är ännu inte konfirmerade under drift i stor skala. En stor fördel med tekniken är möjligheten att ta tillvara koldioxid.

Andra aktörer

Cryostar SAS i Frankrike arbetar med kondensering av naturgas och hävdar att de är intresserade av att se på marknaden för uppgradering av biogas, även om de inte lämnat ifrån sig någon teknikbeskrivning eller kostnadsförslag för en uppgraderingsanläggning. Cryostar arbetar med expansionsturbiner där LNG fås fram och företaget har god kunskap om transport och distribution av flytande metan. De har även teknik för att omvandla LNG till CNG det vill säga förångningsstationer där fordonsgas vid 200 bar fås fram genom att LNG förångas. Cryostar kan uppgradera deponigas eftersom kväve och syre, som har lägre kondenseringspunkt än metan, kan ledas ut i gasfas då metan kondenserar.

Asco CO₂ Carbon Dioxide LTD är ett Schweiziskt företag som arbetar med kondensering av koldioxid. De ska under tredje kvartalet 2006 testköra en pilotanläggning som ska uppgradera biogas till naturgaskvalitet. Företaget anser att de inte kan börja leverera uppgraderingsanläggningar förrän under 2007 då testkörningar har gjorts på den planerade pilotanläggningen.

Kontaktuppgifter

Gastreatment Services B.V., Nederländerna

Telefon: +31 182 62 18 92

Fax: +31 182 62 18 91

E-post: info@gastreatmentservices.com

Cryostar SAS, Frankrike

Hervé Mathiasin

Herve.mathiasin@cryostar.com

Telefon: +33 389 70 27 97

Fax: +33 389 70 28 88

Asco CO₂ Carbon Dioxide LTD

Th. Trachsel

Telefon: +41 71 466 80 80

Fax: +41 71 466 80 66

E-post: info@ascoco2.com

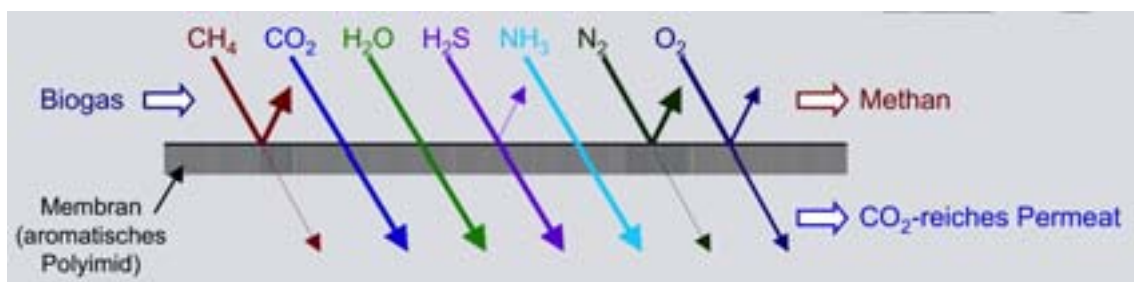
Hemsida: www.ascoco2.com

4.4 Membranteknik –torra membran

Tekniska universitet i Wien har i samarbete med processteknikföretaget Axiom och Wien Energie Gasnetz GmbH tagit fram polymera torrmembran, det vill säga membran gjorda av plast, som främst renar och uppgraderar biogas från vatten, ammoniak och koldioxid. Det nya med de patenterade membranerna är att de klarar att uppgradera biogasen till svensk standard, vilket enligt Harasek inte tidigare kunnat gjorts med torrmembran. En pilotanläggning om 1 Nm³/h har uppgraderat biogas till motsvarande svensk standard och till sommaren 2006 förväntas en uppgraderingsanläggning om 180 Nm³/h att börja byggas.

Beskrivning av teknik

Membranteknik för biogasbehandling innebär att man låter biogas passera i ett rör som är genomsläppligt för vissa ämnen men inte för andra. Figur 19 visar att det framtagna membranet främst är permeabelt för koldioxid, vatten och ammoniak (NH₃). Membranen släpper även igenom en viss andel metan, ca 1,5 %, samt svavelväte, kväve och syre. Biogas strömmar igenom membranet från vänster till höger vid ett tryck på mellan 6 till 10 bar och på sin väg genom membranet sipprar koldioxid ut genom membranväggen medan metanmolekyler stannar kvar. Fordonsgas erhålls på höger sida i figur 19 innanför membranet medan en koldioxidrik gas har kunnat passera ut genom membranet.



Figur 19. Ämnen som membranet släpper igenom (Harasek, 2006).

Genomsläppligheten hos ett membran för olika ämnen beror på membranets molekylstruktur och tjocklek, temperatur, gasens egenskaper samt tryckskillnaden utanför och innanför membranet. Enligt Harasek bestod en stor del av utvecklingsarbetet i utvecklingen av mjukvaran för regleringen av just gasflöde, tryckskillnad och temperatur.

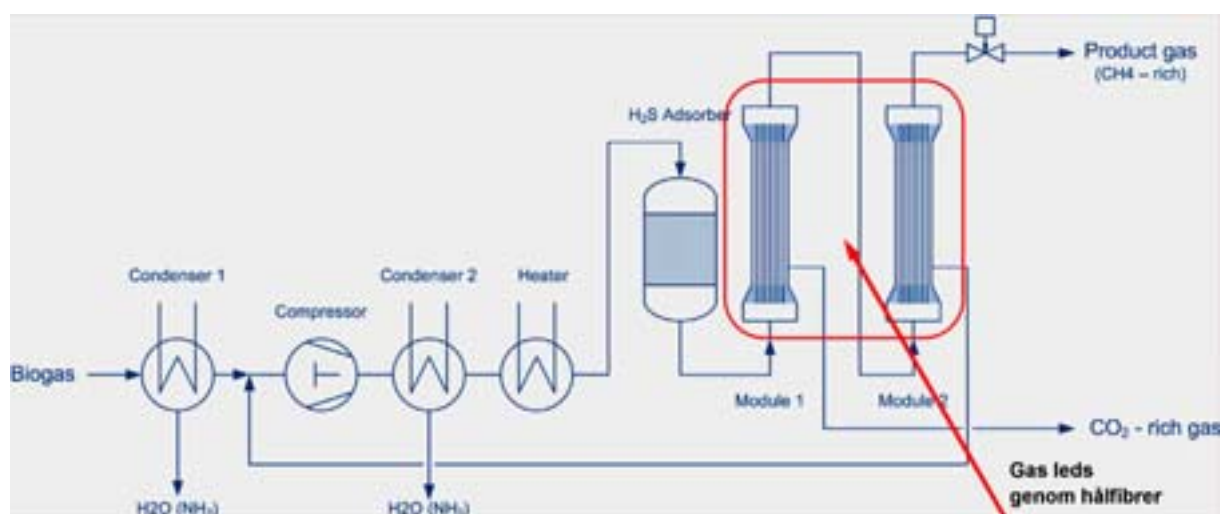
Ett polymert membran är en vägg som inte är helt tät för ämnen med små molekyler. För största möjliga kapacitet krävs en stor membranarea vilket erhålls genom att membranmaterialet tillverkas som tunna rör eller hålfibrer (AGA, 2006). Hålfibrer sätts ihop till ett knippe, även kallad modul, och biogas leds in till knippet och in till respektive hålfiber. På biogasens väg genom hålfibern sipprar främst koldioxid, vatten och ammoniak ut. Figur 20 är en bild från montering av hålfibrer eller plaströr till membranröret. Bilden visar ett metallrör fyllt med hålfibrer som använts för uppgradering av en normalkubikmeter rågas per timme och metallröret är i storleksordningen 2 cm brett och en meter långt.



Figur 20. Hålfibrer som biogas ska ledas in till (Harasek, 2006).

En pilotanläggning om 1 Nm³/h har körts under 2004-2005 i St. Martin, Österrike där biogas uppgraderats till österrikisk naturgaskvalitet. Anläggningsschema ges av figur 21 och daggpunkten sänks genom först kylning under atmosfärstryck och sedan vidare kylning efter komprimering. Membranen är känsliga för olja och kompressorn kan inte vara oljesmord. Tryck mellan 6 och 10 bar har visat sig ge god effektivitet hos membranen och det är lämpligt att använda ett tryck som är något högre än trycket i gasnätet. För att garantera att svavelväte kommer ned till nivåer enligt svensk standard tillhör en avsvavlingsenhet med järn- och zinkoxid anläggningen och för bra effektivitet hos järnoxiden förvärms gasen innan avsvavling sker. Membranens permeabilitet påverkas av gasens temperatur och Harasek vill inte avslöja vilken temperatur gasen har hos membranen.

Beroende av rågasflödet används ett antal moduler parallellt och för en kommande större anläggning om 180 Nm³/h uppges tre moduler behövas, dock illustrerar figur 21 dagens pilotanläggning med två moduler. Från det första membranet leds en koldioxidrik restgas ut till omgivningen medan den metanrika gasen leds till en likadan modul. Efter gasens passage av membran nummer två fås fordonsgas ut från hålfibrernas mynningar, restgasen eller permeatet leds i det här sista steget tillbaka för passage genom anläggningen en gång till, detta för att minska metanförlusterna.



Figur 21. Processchema för rening och uppgradering med membrantechnik (Harasek, 2006).

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Hittills har en pilotanläggning byggts med goda testresultat och sommaren 2006 projekteras en uppgraderingsanläggning för att rena rågasflödet $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ där ett österrikiskt energibolag kommer att vara finansiär. Tester kommer att utföras för att verifiera att tekniken även fungerar för stora flöden. En viktig fråga är membranens livslängd och den förväntas vara mellan två och fem år.

Harasek menar att en uppskalning av membranen som testats är möjlig och möjligheten att både kunna göra längre och bredare metallrör som innehåller hålfibrer gör att tekniken kommer att lämpa sig till både större och mindre biogasanläggningar. I framtiden kommer förmodligen Axiom att ansvara för produktionen av uppgraderingsanläggningar med den utvecklade membrantechniken.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Membranen är i huvudsak genomsläppliga för koldioxid, vatten och ammoniak. Figur 19 visar att även en stor andel svavelväte släpps igenom men en föravskiljning är ändå erforderlig för att garantera värden motsvarande svensk standard. Processchemat i figur 21 åskådliggör en totallösning för rening och uppgradering av biogas.

Gaskvalitet

Förutsatt ett avsvavlingssteg innan uppgradering och torkning i membranen kommer gasen upp till en kvalitet motsvarande svensk standard typ A. Med en uppsättning av flera metallrör innehållande hålfibrer uppsatta parallellt kan ett godtyckligt stort gasflöde renas och för rågasflödet $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beräknas tre moduler behövas. Metanförlusterna är uppmätta till under 1,5 %.

Ekonomi

Den projekterade totala investeringskostnaden till pilotanläggningen om $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ är 4,2 Mkr. Uppskattningsvis behöver membranen bytas ut vart tredje år för en kostnad som enligt Harasek är i storleksordningen 20 % av investeringskostnaden. Därutöver tillkommer främst komprimeringskostnader av gas. Den totala renings- och uppgraderingskostnaden för polymera membran är i storleksordningen 0,14 kr/kWh eller 1,4 kr/ Nm^3 fordonsgas. Energi-användningen för processen har uppskattats till 0,27 kWh/ Nm^3 renad gas.

Intressenter och marknad

Membrantechniken är en lämplig uppgraderingsmetod till biogas som har grödor och gödsel som råmaterial eftersom rågasen där ofta har en låg svavelhalt. Ett föravskiljningssteg från svavelväte innebär då ingen större merkostnad. Wiens universitet är öppna för samarbete om en uppgraderingsanläggning med membrantechnik i Sverige. Genom att koppla metallrör innehållande hålfibrer parallellt är tekniken mycket flexibel för olika anläggningsstorlekar.

För- och nackdelar

En nackdel är att man i dagsläget inte provkört membranen tillräckligt mycket och länge för att kunna säkerställa deras livslängd. Livslängden är uppskattad till tre år men den kan hamna kring både två och fem år. En fördel med tekniken är att inget vatten eller betydande kemikalietillsats krävs. Anläggningen är en turn-key anläggning som byggs i en container.

Kontaktuppgifter

Michael Harasek, Technische Universität Wien,
Michael.harasek@tuwien.ac.at
Axiom Angewandte Prozesstechnik Ges M.B.H
Telefon: +43 1 480 76 77

5 Uppgraderingstekniker med utvecklingspotential

I kapitlet redogörs för två uppgraderingstekniker. Uppgradering med ekologisk lunga har visat sig fungera i laborationsmiljö och tester för att binda koldioxid från avgaser har utförts med goda resultat av ett kanadensiskt företag. Metananrikning med slingpump är en idé om hur en slingpump tros kunna ersätta en absorptionskolonn. För ingen av teknikerna finns kostnadsuppskattningar att tillgå.

5.1 Ekologisk lunga

För uppgradering av biogas kan enzymer användas och tekniken har visat sig fungera bra i laborationsskala. Både ett svenskt forskningsprojekt i Lund och ett kanadensiskt bioteknikföretag har undersökt enzyms förmåga att lösa ut koldioxid i vatten och skillnaden mellan forskningsprojekten ligger i olika sätt att hantera enzymerna samt olika regenereringssätt för den recirkulerande vattenlösningen. Det kanadensiska företaget har under flera år forskat för enzymets industriella tillämpning och har framgångsrikt avskilt koldioxid från förbränningsgaser vid en sopförbränningsanläggning i Quebec. Avdelningen för bioteknik på Lunds universitet har än så länge bara undersökt enzymets förmåga att lösa ut koldioxid i vatten i laborationsskala med en reaktor om en liter innehållande enzymer som löser ut koldioxid i vatten.

5.1.1 Grundläggande teori

Då ett biogasflöde passerar en lösning innehållande enzymet karboanhydras löses den koldioxid som finns i biogasen ut i lösningen. Enzymet karboanhydras katalyserar då den reversibla reaktionen $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ från höger till vänster (CO₂ Solution, 2006). Karboanhydras som finns hos både växter och djur är viktig för att koldioxid som bildats i kroppen under cellernas metabolism ska kunna föras bort. Blodets röda blodkroppar som innehåller enzymet karboanhydras omvandlar då koldioxid till väte- och vätekarbonatjoner. Den lösta koldioxiden följer med blodet till lungorna där karboanhydras kan katalysera den motsatta reaktionen så att väte- och vätekarbonatjoner blir till fri koldioxid som kan andas ut.

Enligt Mattiasson fungerar den ekologiska lunga som ska rena biogas precis tvärtom som den lunga vi människor har. Den framställda ”lungan” löser ut koldioxid i vatten till skillnad från människolungan som bildar koldioxid från väte- och vätekarbonatjoner. En positiv egenskap med enzymet karboanhydras är dess höga aktivitet och karboanhydras klarar att omvandla en miljon koldioxidmolekyler från väte- och vätekarbonat per sekund (Thorslund-Falkbring, 1970). För uppgradering av biogas används enzymet i dess immobiliserade form som har egenskapen av att inte vara mobilt, det vill säga det sitter fast på en bärare. Enzymet karboanhydras kan immobiliseras på flera sätt men både CO₂ Solution och Lunds universitet binder enzymet till olika sorters gelkuler som enzymerna fastnar på.

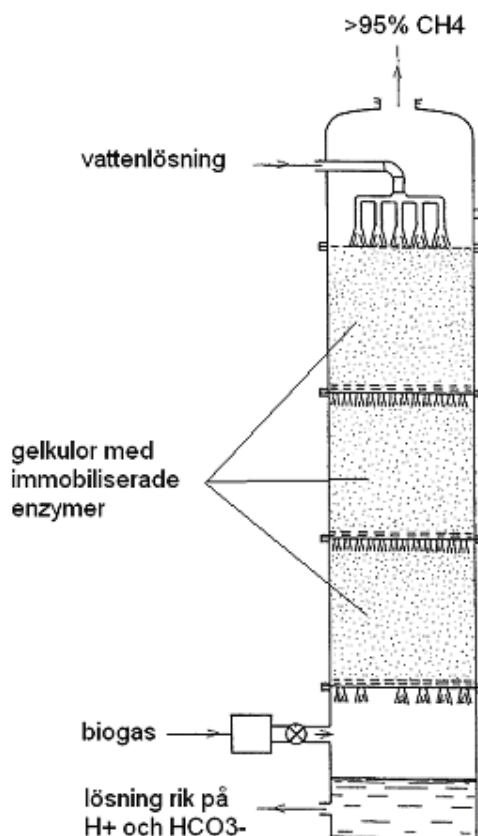
5.1.2 CO₂ Solution

CO₂ Solution är ett kanadensiskt bioteknikföretag som forskat om enzymet karboanhydras industriella tillämpning och som idag både kan framställa enzymer i stor skala samt immobilisera enzymet karboanhydras. Forskningen är inte enbart inriktad på att avskilja koldioxid från biogas utan även exempelvis hur koldioxid i ventilationssystem kan avskiljas. Företaget innehar ett patent om en bioreaktor, som är en kolonn där enzymer löser ut koldioxid i en motströmmande vattenlösning, och söker nu efter ett företag som kan tillverka en sådan bioreak-

tor. Dessutom finns en patentansökan inlämnad om hur den recirkulerande vattenlösningen ska regenereras.

Beskrivning av teknik

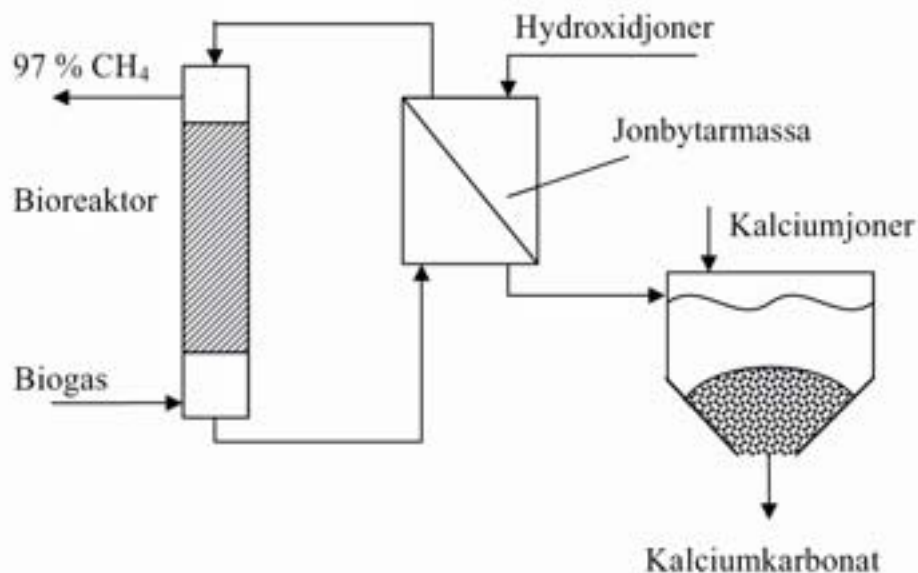
CO₂ Solution bioreaktor är en behållare där immobiliserade enzymer löser ut koldioxid i en recirkulerande vattenlösning. Figur 22 visar principen för bioreaktorn där biogas leds in i bioreaktorns nedre del medan en metanrik gas kan föras ut från bioreaktorns övre del. En vattenlösning leds in högt uppe i bioreaktorn och en vattenlösning rik på väte- och vätekarbonatjoner kan ledas ut från bioreaktorns nedre del. Bioreaktorn har tre kammare fyllda med enzymer som immobiliserats på gelkulor vilka katalyserar att koldioxid löser ut sig i vattenlösningen. För att öka den gas- vätskeöverförande ytan är kamrarna fyllda med så kallade fyllkroppar. En fyllkropp kan ha formen av en liten turbin med fem centimeters diameter. På botten av vardera kammaren finns en sil som är genomsläpplig för både den nedåtströmmande vattenlösningen samt för den uppåtströmmande gasen. Gelkulorna släpps emellertid inte igenom silen utan stannar i respektive kammare (Patent No.: US 6,524,843, 2003).



Figur 22. Bioreaktor (Patent No.: US 6,524,843, 2003).

Figur 23 visar uppgraderingen schematiskt. Biogas leds till botten av en bioreaktor och möts av en motriktad vattenlösning. Avsikten är inte att skapa stor turbulens i bioreaktorn utan vattnet cirkulerar lugnt. Inuti bioreaktorn finns immobiliserade enzymer som hela tiden katalyserar att koldioxid löser sig i vattnet. En gas anrikad på metan leds ut överst i bioreaktorn. Regenerering av den recirkulerande vattenlösningen sker genom att vätekarbonatjoner adsorberas på en jonbytarmassa. Enligt Slater (1991) besitter en jonbytarmassa egenskapen att kunna växla mellan joner av samma laddning, så att t.ex. negativt laddade joner från den ena sidan av lösningen kan gå över till andra sidans lösning. Negativt laddade vätekarbonatjoner

byts således ut mot tillsatta negativt laddade hydroxidjoner. Hydroxidjoner reagerar därefter med vätejoner och vatten bildas. En regenererad vattenlösning kan efter jonbytet med jonbytarmassan föras tillbaka till bioreaktorn för att på nytt ta upp väte- och vätekarbonatjoner. Vätekarbonatjoner faller ut till kalciumkarbonat genom tillsats av kalciumjoner och kalciumkarbonat kan exempelvis användas som vägfyllning (United States Patent Application No. 10/353,171, 2003).



Figur 23. Principskiss för ekologisk lunga (bild inspirerad av patentansökan US No 10/353,171).

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

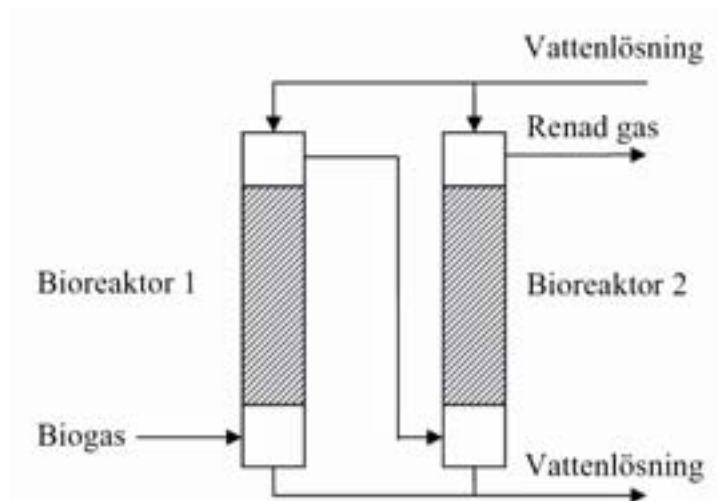
CO₂ Solution har under en sjuårsperiod satsat elva miljoner dollar för att utveckla tekniken samt patentera och adaptera den för dess tillämpningar. Möjliga användningsområden är förutom uppgradering av biogas t.ex. rening av inomhusluft och luft inom instängda rymder på exempelvis u-båtar. Det som företaget behöver för en lansering av en färdig uppgraderingsanläggning är en tillverkare av bioreaktorer samt en partner som kan finansiera ett projekt med biogasuppgradering.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Processutformningen i figur 23 avskiljer endast koldioxid.

Gaskvalitet

I en process enligt figur 23 kan en gas med strax över 95 % metanhalt nås. Genom att köra igenom gasen i två seriekopplade bioreaktorer, figur 24, kan mycket hög metanhalt uppnås (United States Patent Application No. 10/353,171, 2003).



Figur 24. Två seriekopplade bioreaktorer (patentansökan nr 10/353,171).

Ekonomi

Inga siffror tillgängliga för investerings- och driftskostnader.

Intressenter och marknad

CO₂ Solution uppger att uppgradering av biogas är en tillämpning medan tekniken även kan användas för att rena ventilationsluft. Särskilt i instängda utrymmen som u-båtar förväntas tekniken finna sin tillämpning.

För- och nackdelar

En stor fördel med tekniken är att processen äger rum under atmosfärstryck och i rumstemperatur. Det medför både att energikrävande komprimering eller upphettning inte är nödvändig samt att metan endast löser ut sig i liten utsträckning i det recirkulerande vattnet vilket ger låga metanförluster. Lösningsmedlet regenereras och vattenåtgången är därmed låg. Gasen behöver inte någon förbehandling innan den leds igenom systemet (United States Patent Application No. 10/353,171, 2003).

Kontaktuppgifter

CO₂ Solution, Kanada

Annik C Brosseau

E-post: annik.brosseau@co2solution.com

Hemsida: www.co2solution.com

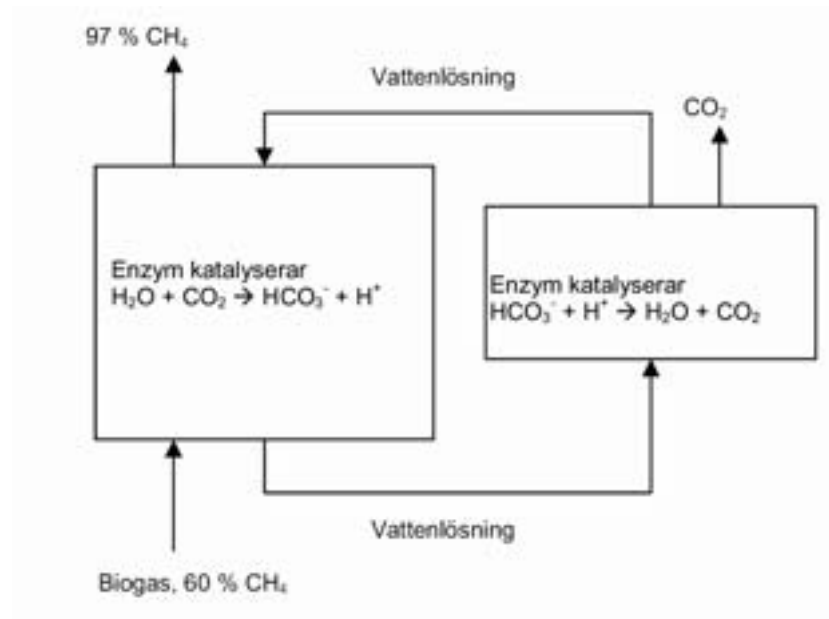
5.1.3 Avdelningen för bioteknik, Lunds Universitet

Med delfinansiering från Energimyndigheten har avdelningen för bioteknik på Lunds universitet tagit fram immobiliserade enzymer och lyckats att rena biogas upp till 99 % metanhalt i laborationsskala med en bioreaktor om en liter. I princip önskar de utveckla en teknik som påminner om CO₂ Solution men det finns skillnader i hur enzymer immobiliseras och vattenlösningen regenereras.

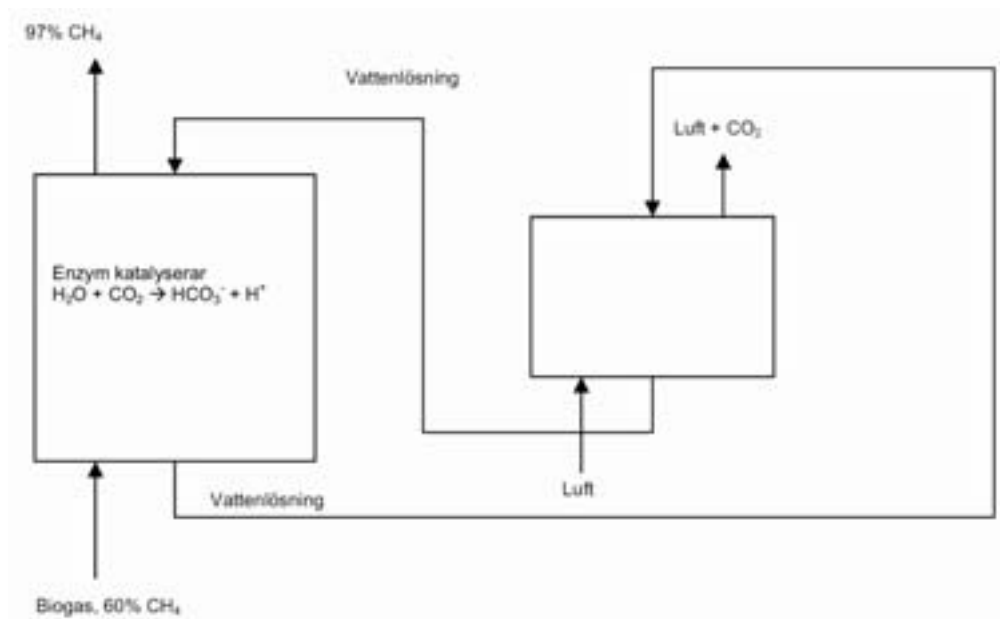
Beskrivning av teknik

Projektet "Ekologisk Lunga" som utfördes under 2004 och 2005 var från början tänkt att utföras i större skala men problem med att få fram många och billiga enzymer begränsade projektets omfattning och biogas uppgraderades endast i liten skala. Förutsatt att ytterligare forskningsmedel beviljas önskar man att bygga en pilotanläggning där karboanhydras löser ut koldioxid i en bioreaktor, där löst koldioxid transporteras av en vattenlösning från bioreaktorn till ett regenereringssteg. I bioreaktorn stannar enligt Murto de immobiliserade enzymerna kvar trots att vattnet cirkulerar i en regenereringsprocess. Detta eftersom vattenflödet inte är särskilt turbulent och för att gelkulekomplexet är tungt nog att inte följa med vattenflödet.

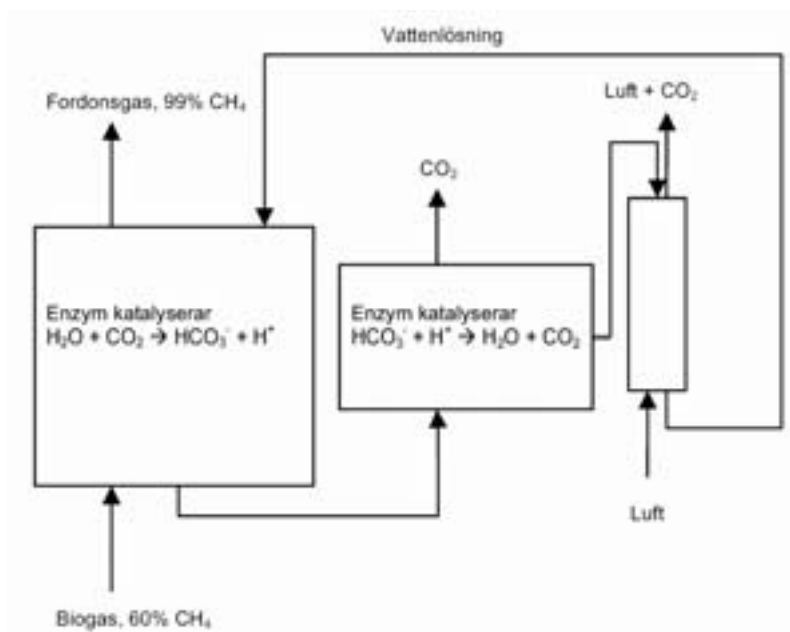
Murto menar att man ännu inte definitivt bestämt hur pilotanläggningen ska se ut gällande vattenlösningens regenerering och dessutom vill man enligt Mattiasson (2005) titta på bioreaktorns utformning. Nedan finns tre möjliga principiella processscheman för pilotanläggningar där alla tre alternativ har samma bioreaktor där koldioxid löses ut till en recirkulerande vattenlösning medan vattenlösningens regenerering skiljer sig åt. Den första varianten regenererar vattenlösningen genom att karboanhydras katalyserar reaktionen $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ varvid fritt koldioxid bubblar upp ur vattnet. Variant nummer två regenererar vattenlösningen på samma sätt som desorptionskolonnen gör i en vattenskrubber. Alternativ tre är en kombination för avskiljning av koldioxid med först en enzymreaktion och därefter drivs återstående koldioxid ut med luft. Luften i variant två och tre driver även med en del svavelväte.



Figur 25. Variant 1.



Figur 26. Variant 2.



Figur 27. Variant 3.

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Enligt Mattiasson kan tekniken vara färdigutredd i pilotskala inom en tvåårsperiod och för vidare kommersialisering finns redan i dagsläget företag som är intresserade av att kommersialisera den ekologiska lungan. Sammantaget bedömer Mattiasson att tekniken kan vara kommersialiserad inom tre år. Avdelningen har ansökt om ytterligare anslag för utveckling av tekniken där man vill bygga en pilotanläggning men man anger inte hos vem man sökt pengar.

Forskning och utveckling som hittills bedrivits har varit inriktad på att få fram bra fungerande immobiliserade enzymer och för att gå vidare med projektet diskuteras hur enzymer kan fås i stor skala. Beträffande vattenlösningens regenerering är det enligt Murto inte bestämt vilket processchema som kan bli aktuellt vid en vidareutveckling.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Luft som driver ut koldioxid driver även med sig en del svavelväte.

Ekonomi

Det finns inga tillgängliga uppskattningar om kostnader.

Gaskvalitet

Enligt Mattiasson (2005) kan biogas uppgraderas med enzymer till 99 % metanhalt.

Intressenter och marknad

Den teknik som utvecklas bör kunna utnyttjas i både större och mindre anläggningar. Enligt Mattiasson ligger fokus på att få fram en kommersiellt gångbar anläggning för mindre biogas-anläggningar som t.ex. mindre reningsverk eller gårdsanläggningar.

För- och nackdelar

Endast inledande försök i laborationsmiljö har utförts och tester hur tekniken fungerar i större skala är ännu inte utförda.

Kontaktuppgifter

Avdelningen för Bioteknik, Lunds Universitet

Bo Mattiasson

Telefon: 046 222 96 59

5.2 Metananrikning med slingpump

Göran Grönhammars Process och Energiteknik AB har tillsammans med slingpumpstillverkararen JTM Invest AB utvecklat ett idékoncept där en slingpump används för att driva en reningsprocess som påminner om vattenskrubberprocessen. Slingpumpen har kapacitet att pumpa 6 m³/h vatten och lika många kubikmeter biogas.

Beskrivning av teknik

Slingpumpar bygger på ett 20 år gammalt patent där man använder en cylinder tätt omlindad av en slang. Cylindern ska vara halvt nedsänkt i vätska varpå slingpumpen tar in vätska halva varvet och luft ovan ytan. Bilden nedan visar en sektion av en slingpump och pumpens rotation medför att vätska och gas skruvas in i slingan varvid trycket stiger och gasen komprimeras. Egentligen visar figur 28 en Weholite-vägrumma, vars uppbyggnad gör att den även kan användas som en slingpump.



Figur 28. Sektion av slingpump (bild från KWH-pipe).

Användningsområdet idag för slingpumpar är i u-länder där vatten kan pumpas från ett vattendrag och användas för bevattning längre upp. Den pumpade vattenmängden ges av följande ekvation:

$$Q_p = \pi \frac{D+d}{2} * \pi \frac{d^2 N}{4}$$

där

Q_p = vattenmängd

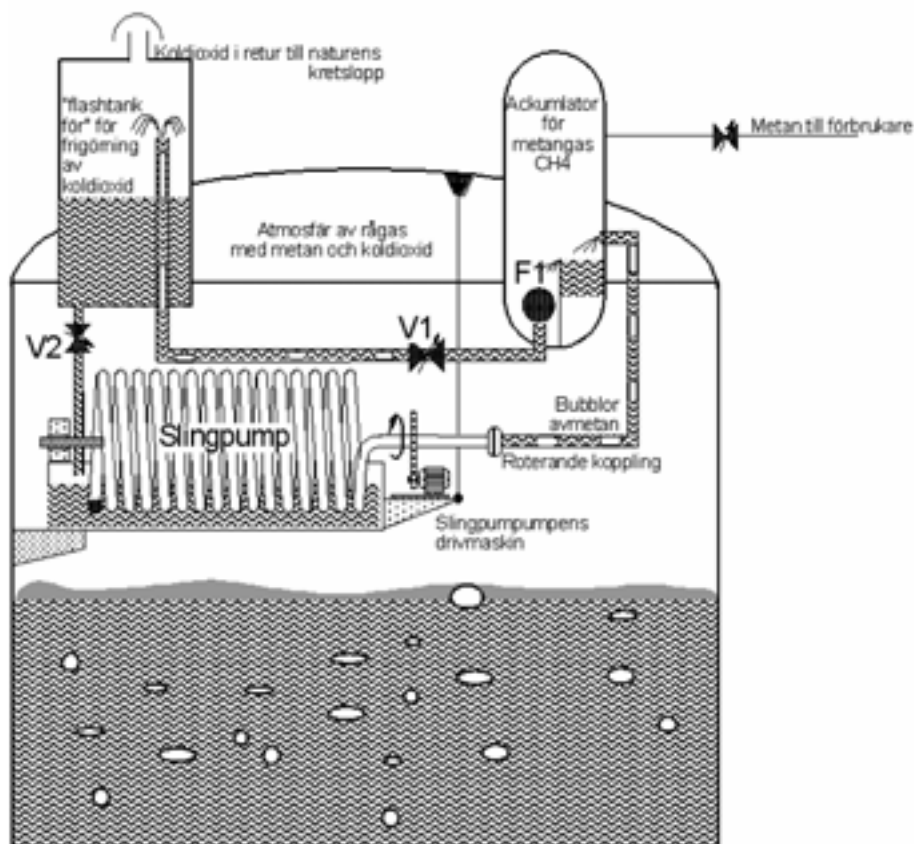
D = cylinderns diameter

d = slangens diameter

N = antal varv som slangens är lindad kring cylindern

Enligt JTM Invest AB kan man komma upp till ett tryck omkring 8 bar i slingpumpen.

Figur 29 visar principen för metananrikning ur biogas genom fysikalisk absorption. Uppgraderingsanordningen i bilden är integrerad i rötkammaren men uppgraderingen skulle även kunna ske externt i en gasklocka. En slingpump bestående av en cylindriskt lindad slang drivs av en elmotor. Slingpumpen är till hälften nedsänkt i ett tråg av absorptionsvätska och då slangens cirkulerar tar mynningen under ena hälften av varvet upp vätska och under nästa halva slangvarv fylls slangens med biogas. Slingpumpens rotation medför att vätska och gas skruvas in i slangens varvid trycket stiger och gasen komprimeras. Beroende på slingpumpens dimensioner förväntas man komma upp till ett tryck omkring 8 bar.



Figur 29. Uppgradering med slingpump (Grönhammar, 2005).

Till absorptionsvätska används dimetyletertetraenglykol, salufört under namnet Selexol, som har en hög löslighet för koldioxid.

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Innan metoden kan bli kommersialiserad krävs omfattande forskning och uppfinnare Göran Grönhammar tillsammans med slingpumpstillverkaren JTM Invest AB letar efter partners till projektet. Den största frågan är om det skapas tillräckligt stor vätske-gasöverförande yta inom slingpumpen. Göran Grönhammar menar att om forskningsanslag skulle beviljas är det prioriterat att utföra försök i vilken utsträckning koldioxid löser sig i Selexol inuti den lindade slangen. Slangen har en diameter mellan 12 och 15 mm.

Skissen enligt figur 29 är inte sanningsenlig eftersom gasen måste renas från svavelväte och vatten före kontakt med Selexol. Svavelväte regenereras enbart genom kraftig upphettning av Selexol, dessutom löser sig vatten i Selexol vilket leder till snabb utspädning av Selexolen.

Rening från övriga ämnen än koldioxid

Selexol absorberar både svavelväte, vatten och koldioxid. Regenereringsprocessens begränsningar medför dock att endast koldioxid avskiljs från biogas.

Gaskvalitet och kapacitet

Inga tester gjorda.

Tillgängliga slingpumpar som pumpar vatten har en maxkapacitet att pumpa $0,75 \text{ m}^3$ vatten per timme men försök har gjorts i Jukkasjärvi där man lyckats pumpa 6 m^3 vatten per timme. Slingpumpen väntas kunna pumpa lika mycket vatten som gas.

Ekonomi

Inga kostnadskalkyler är gjorda. Slingpumpens funktion är i princip densamma som absorptionskolonnen hos en Selexolanläggning. Eventuella kostnadsbesparingar kan förväntas ligga i en billigare konstruktion för slingpumpen än för en absorptionskolonn samt att pumpning av biogas och lösningsmedel inte behöver ske med två separata system.

Intressenter och marknad

Enligt Grönhammar skulle rågasflöden upp till $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kunna renas. Tanken är att utveckla en kostnadseffektiv uppgraderingsteknik i liten skala som kan användas så att exempelvis en gård kan bli självförsörjande på bränsle.

För- och nackdelar

Uppgradering med slingpump är hittills bara ett idékoncept och en stor fråga är om den vätske-gasöverförande ytan är tillräckligt stor i slingpumpen för att koldioxid ska lösa ut sig bland Selexolen i tillräckligt stor omfattning.

Kontaktuppgifter

Göran Grönhammars Process och Energiteknik AB

Telefon: 0491 321 10

E-post: g.gronhammar@ebox.tninet.se

JTM Invest AB

Telefon: 0980 23 000

E-post: info@jtminvest.se

6 Rening av biogas

Biogas innehåller flera föroreningar som med fördel kan avskiljas innan gasen används i en gasmotor. För biogas som kommer från anaerob rötning i en biogasreaktor är det främst svavelväte-, vatten och ammoniakhalten som det kan vara aktuellt att reducera. För deponigas tillkommer siloxaner och halogenerade kolväten som ger beläggningar i motorn respektive inverkar korrosivt. I kapitel 6 beskrivs två reningsmetoder där huvudsyftet med metoderna är att avskilja siloxaner. Därefter presenteras ett modifierat biologiskt filter för avsvavling av biogas.

6.1 Rening av deponigas

I Sverige produceras varje år ca 500 GWh deponigas varav mer än 80 % används till värme och endast 26 GWh alstrar el (RVF Statistik, 2003). Den låga andelen producerad el beror på både låga elpriser och deponigasens innehåll av skadliga komponenter. Ett av de främsta problemen med att använda deponigas som bränsle till elektricitetsproducerande gasturbiner är vita beläggningar orsakade av siloxaner i brännkammaren samt halogenerade kolväten som bildar korrosiva förbränningsprodukter.

6.1.1 Gastreatment Services

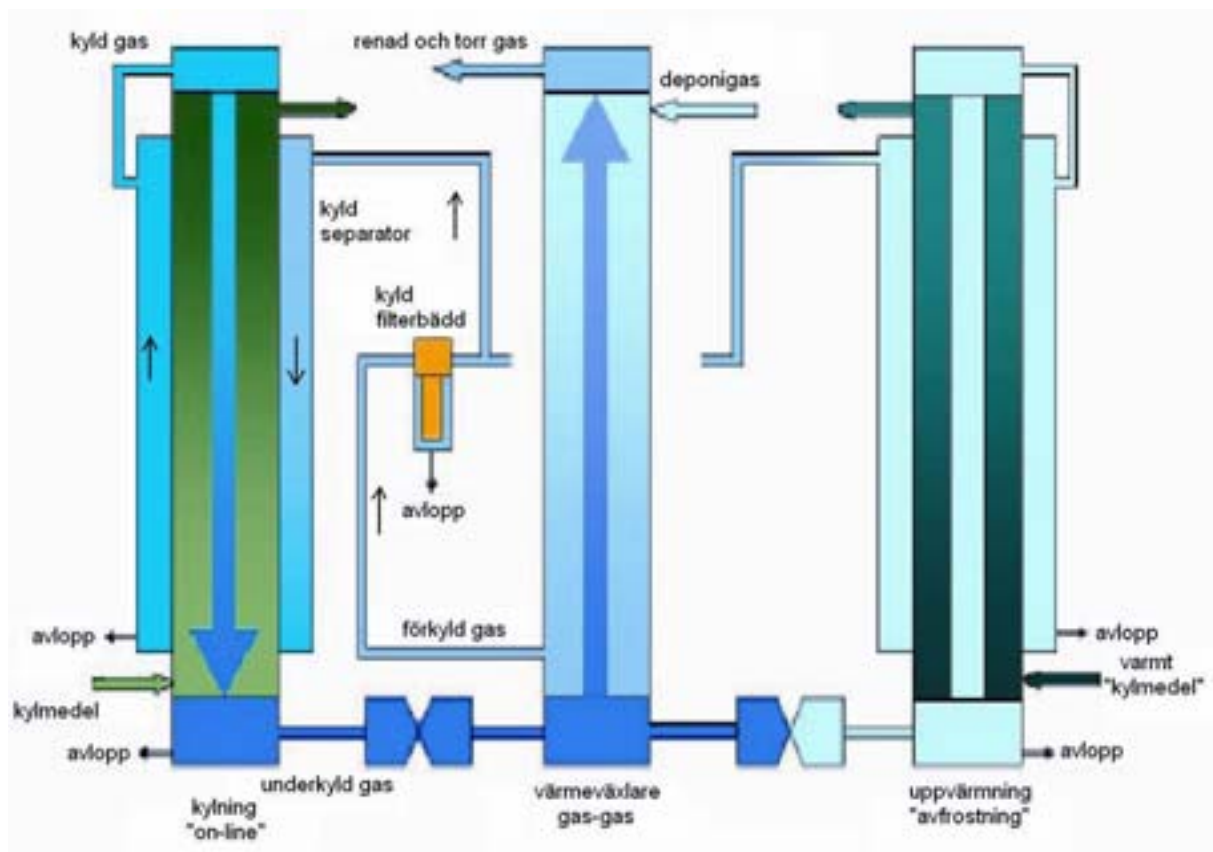
Gastreatment Services är en ingenjörskfirma som startades för två år sedan. Utöver den egenutvecklade produkten GPP som beskrivits under avsnittet om kryoteknik marknadsför de en reningsanläggning som bland annat renar deponigas från siloxaner och halogenerade kolväten. Produkten kallas TCR, Total Contaminant Removal, och är utvecklad av det amerikanska företaget Pioneer Air Systems, Inc.

Beskrivning av teknik

TCR, Total Contaminant Removal, är som namnet antyder en teknik för att rena gasen från alla föroreningar förutom kväve och syre. Det innefattar utöver siloxaner ämnen som vatten, olika kolväten, ammoniak, svavelväte och halogenerade kolväten. Dessutom filtreras partiklar bort med ett filter. Metoden bygger på att siloxaner och andra föroreningar fastnar i iskristaller som bildas när gasen kyls till omkring $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. När isen därefter med uppvärmning kan kondensera, finns föroreningarna kvar i vattnet och följer med ut.

En principskiss av TCR visar figur 30. Kolonnen i mitten är en värmeväxlare medan kolonnerna på vardera sidan om värmeväxlaren är behållare där den största andelen av gasen renas genom att föroreningar binder sig till bildade iskristaller. De båda behållarna fungerar på exakt samma sätt och arbetar växelvis med kylning för isbildning samt uppvärmning för att kondensera den föroreningsinnehållande isen. Gas leds in i den övre delen av värmeväxlaren varmed gasen kyls till omkring $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Den inkommande gasen hade 100 % mättad ånga och en viss mängd vatten kondenserar redan vid detta steg. Med syfte att rena bort partiklar och damm leds gasen till en kyld filterbädd där gasen kyls till omkring $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, partiklar fastnar i filtret och flera föroreningar följer med vattnet som kondenserar vid temperaturminskningen. Man söker här att få en temperatur nära noll, dock inte under noll eftersom man här inte vill ha någon isbildning.

Efter att partiklar filtrerats bort leds gasen till en kolonn för nedkylning där temperaturer ned till $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ uppnås. Gasen leds fram enligt pilarna och kyls i flera steg i kontakt med kylmedlet. Företaget hävdar att hemligheten ligger i hur man hanterar isbildningen och de vill inte explicit förklara hur isen bildas och leds bort. När gasen har renats leds den tillbaka för värmewäxling mot inkommande gas. Ett avfrostningssteg där värme leds in, skildrat i den högra kolonnen, kan ta vid och kolonnen värms upp till $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ varvid den föroreningsinnehållande isen smälter och kan ledas bort. I Holland har vattnet med föroreningar letts till närbelägna reningsverk. Utgående renad gas har temperaturen $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figur 30. Total Contaminant Removal från Gastreatment Services.

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

TCR används redan idag vid ett tiotal deponier i USA och finns installerad vid ett reningsverk och en soptipp utanför Amsterdam. Företaget uppger att tekniken fungerar väl.

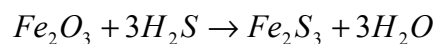
Ämnen som tekniken renar gasen ifrån

Med TCR renas gasen från föroreningar till svensk standard, med undantag för kväve som finns i deponigasen. Siloxanhalt är baserad på en ånga-vätskejämvtikt som ger en siloxanhalt omkring 5 mg/Nm^3 och därmed garanteras en gas som inte är skadlig för gasmotorer. För att kunna garantera att siloxanhalt verkligen kommer ned till ett maximivärde av 5 mg/Nm^3 krävs ett sista steg där gasen leds genom ett Soxsia-filter. Soxsia är en kemikalie som adsorberar återstående innehåll av siloxaner och svavelväte. Kemikalien behöver bytas ut en gång om året och för att inte störa produktionen vid byte finns två behållare som ses i figur 31.

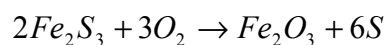


Figur 31. Soxsia-behållare som garanterar siloxanhalten till högst 5 mg/Nm³.

Avsvavlingen med Soxsia sker med järnoxid, Fe_2O_3 efter reaktionen:



Regenereringen av järnoxid sker genom att man var tredje månad luftar behållaren varmed svavel fälls ut enligt:



Gaskvalitet

Med TCR renas deponigasen till en gaskvalitet som inte är skadlig för gasmotorer, gasen som renats har en daggpunkt på -25 °C (vid atmosfärstryck) och innehåller efter rening metan, koldioxid, syre och kväve. Det bör påpekas att den renade gasen då varken uppfyller kravet på daggpunkt eller metanhalt enligt svensk standard för fordonsgas utan kompletterande torkning och uppgradering är erforderligt för att få fram fordonsgas enligt svensk standard.

Ekonomi och kapacitet

Gastreatment Services har angivit investeringskostnad och maximal effektförbrukning för rågasflödena 100, 250 och 600 Nm³/h. Utöver energikostnader tillkommer en kostnad för kemikalien Soxsia. GtS uppger att vid rågasflödet 150 Nm³/h behövs en behållare med Soxsia bytas ut varje halvår och en sådan behållare om 40 kg kostar 5 000 kr. Förutsatt att deponigasen innehåller 50 % metan faller kostnaderna ut enligt tabell 6.

Tabell 6. Kostnader för TCR.

Maxkapacitet [Nm ³ /h]	100	250	600
Investeringskostnad [kr]	1 448 000	1 739 000	2 369 000
Energiåtgång, kylning & komprimering [kW]	6,0	14,2	27,3
Total reningskostnad [kr/kWh]	0,02	0,01	0,006

Intressenter och marknad

Metoden innebär en helhetslösning för rening av biogas och är särskilt lämpad för gas innehållande siloxaner, det vill säga deponigas och biogas från reningsverk. TCR är intressant som förbehandling av deponigas innan förbränning i en strömalstrande gasmotor sker.

För- och nackdelar

Deponigasrening med TCR avlägsnar t.ex. siloxaner vilket ökar livslängden för gasmotorer.

Tekniken har visat sig fungera väl för deponigas i Holland.

Kontaktuppgifter

Gastreatment Services bv

Timmerfabriekstraat 12

2861 GV Bergambacht, Nederländerna

Telefon: +31 182 621890

E-post: info@gastreatmentservices.com

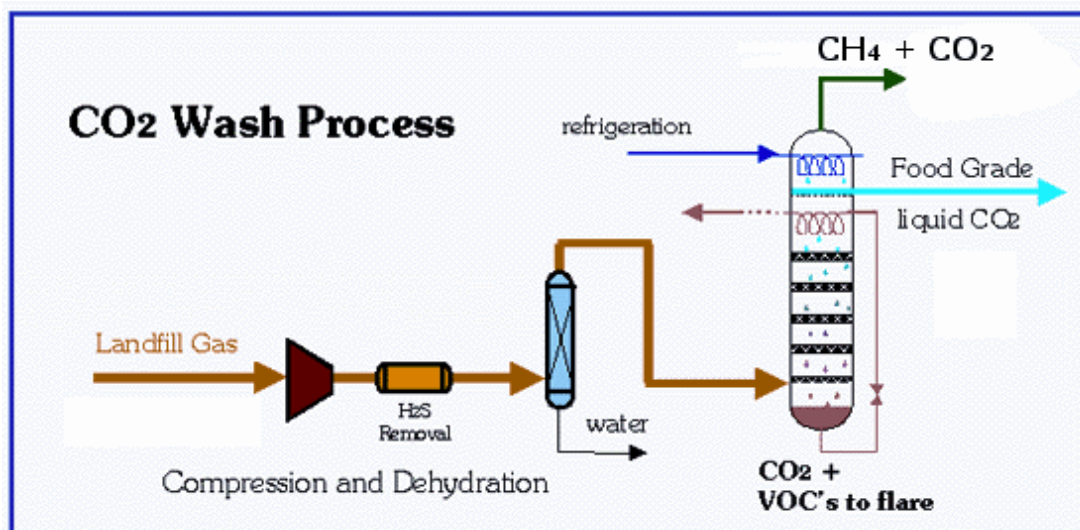
Hemsida: www.gastreatmentservices.com

6.1.2 FirmGreen

Acrion har sedan tio år tillbaka utvecklat och patenterat ett CO₂ Wash system där deponigas renas från skadliga föroreningar med kondenserad koldioxid. FirmGreen® Energy arbetar med förnyelsebara bränslen och innehar patenträtten till tekniken som Acrion utvecklat. Våren 2006 byggs en anläggning på en deponi i Ohio där fordonsgas ska framställas från deponigas vilket är möjligt eftersom LNG bildas och kväve därmed kan separeras från metan. I samarbete med Mack Trucks har Acrion i ett pilotprojekt levererat LNG från deponigas till två lastbilar med goda körresultat.

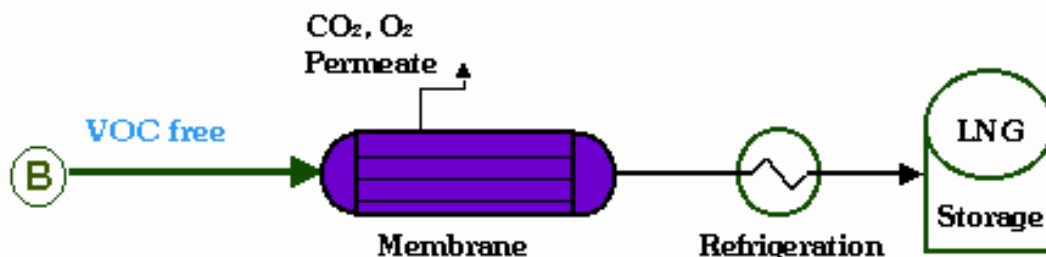
Beskrivning av teknik

Deponigas renas i flera steg med Acrions CO₂ Wash teknik. Figur 32 visar att deponigasen kräver två förbehandlingssteg i form av vedertagna metoder för avsvavling och torkning av deponigasen. Därefter leds gasen in i en kondenseringskolonn för koldioxid där en del av den kondenserade koldioxiden fångar upp halogenerade kolväten och siloxaner (som i figuren benämns VOC dvs. Volatile Organic Compounds). Deponigasen förs in i kolonnens nedre del varvid koldioxid kondenserar på vägen upp genom kolonnen. Överst i kolonnen kan renad metan, syre, kväve och koldioxid ledas ut till ett nästa steg med kondensering av metan medan flytande koldioxid som kan säljas som exempelvis kylmedel leds ut lite längre ned i kolonnen. I botten av kolonnen kan en enligt företaget liten ström av flytande koldioxid med föroreningar ledas bort till förbränning.



Figur 32. Kondenserad koldioxid fångar in föroreningar (Acrion, 2006).

Den renade metan-, kväve-, syre- och koldioxidströmmen kan användas till både gasturbiner för el-alstring eller som bränsle till exempelvis fordon. Metan och koldioxid som renats med Acrions teknik uppgraderas till naturgaskvalitet med ett membran från Air Liquide som är genomsläppligt för koldioxid och syre, figur 33 visar förloppet. Flytande kväve används sedan för att kondensera metan till LNG. Den inkommande gasen till kondenseringen bestod till ca 13 % av kväve men med metans kondensering till LNG kan kväve avskiljas då kväve kondenserar vid -196 °C, medan metan redan kondenserar vid -160 °C.



Figur 33. Metod för att kondensera renad metan (Acrion, 2006).

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Under första kvartalet 2006 ska CO₂ Wash sättas igång på en soptipp i Ohio, USA, där fordonsgas ska produceras till sopbilar och skolbussar. Man planerar även att använda den renade gasen till en elproduktion på 820 kW med mikroturbiner samt biodieselproduktion. Som biprodukt i processen beräknas kondenserad 99,9 % CO₂ att fås ut.

Dennis Meinert på FirmGreen uppger att ett tjugotal deponier i USA just nu är i förhandlingar om produktion av fordonsgas, el och metanol från deponigas.

Under 2005 kom testresultat där ett pilotprojekt med Mack Trucks visade på goda körresultat med LNG från deponigas.

Reining från övriga ämnen

FirmGreen har ett koncept för att rena deponigas från alla föroreningar samt en anslutande teknik för att uppgradera deponigasen till fordonsgas enligt svensk standard.

Ekonomi

Investerings- och driftskostnader har inte fått fram. Säljbara produkter är metan i olika former och flytande koldioxid.

Gaskvalitet

LNG har mycket hög metanhalt och enligt Acrion fås ren flytande metan ut.

Intressenter och marknad

Uppgradering av deponigas med kryoteknik är intressant för större deponier i Sverige. Framställd LNG kan användas till egna sopbilar, säljas till närlägen tankstation eller föras in på naturgasnätet. Avsättning för den rena flytande koldioxiden förbättrar ekonomin och FirmGreen är intresserade att diskutera projekt i Sverige.

För- och nackdelar

Mack Trucks goda testresultat från körning med den renade och uppgraderade gasen är positivt. Dessutom tillsätts inte kemikalier utan föroreningar avskiljs med kondenserad koldioxid. Ett frågetecken ställs till hur mycket energi som används och priset på flytande kväve som används för att kondensera metan.

Kontaktuppgifter

FirmGreenSM Energy, Inc.

www.firmgreen.com

Dennis Meinert

Telefon: +1 949 554 4670

6.2 Reining från svavelväte, H₂S

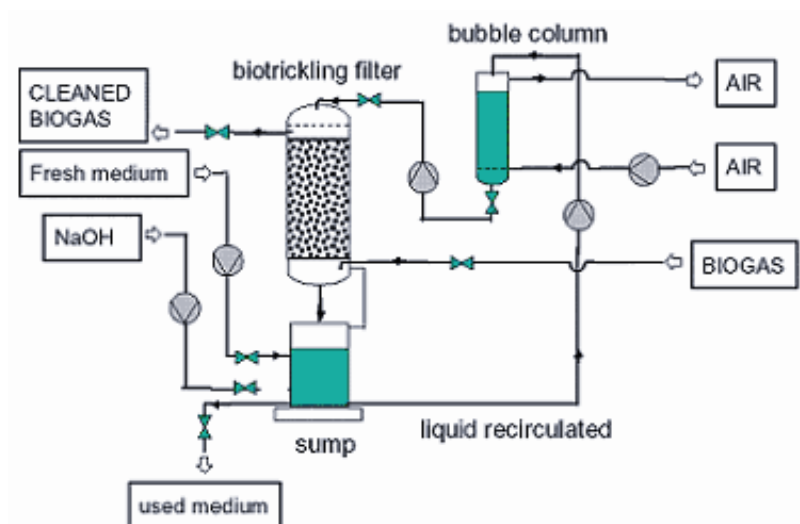
Svavelväte förekommer alltid i biogas med värden från några enstaka ppm i biogas från reningsverk upp till 2000 ppm som exempelvis kan vara i biogas som rötats på slakteriavfall. Det finns flera kommersiella metoder för att avskilja svavelväte och för t.ex. koldioxid-avskiljning med vattenskrubber avskiljs samtidigt svavelväte.

6.2.1 Profactor

Profactor arbetar med tillämpad forskning och har vidareutvecklat ett biofilter där bakterien Thiobacillus katalyserar att svavelväte löser ut sig i vatten. Förbättringen av biofiltret består i att Profactor patenterat en bubbelkolonn där luftens syre löser sig i vattnet medan kväve nästan inte alls löser sig i vattnet. Härmed har man löst problemet med att biogasen tunnas ut med kväve vid lufttillsats.

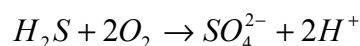
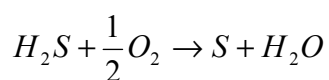
Beskrivning av teknik

Det centrala med avsvavlingsmetoden är ett biofilter som består av en kolonn fylld med fyllkroppar för maximal överföringsyta. Fyllkropparna är illustrerade som små prickar i figur 34 och ovanpå dem sitter bakterien Thiobacillus som katalyserar att svavel löser ut sig i vatten.

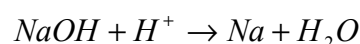


Figur 34. Biofilter med syretillförsel genom vatten (Profactor, 2005).

Överst i biofiltret tillsätts vatten som fördelas och sipprar ned över fyllkropparna. Vattnet har dessförinnan passerat en bubbelkolonn där luft tillsätts i botten av kolonnen varmed luftens syre löser ut sig i vattnet medan kväve har en låg löslighet i vatten. På så sätt för vattnet med sig syre till de aerobt arbetande bakterierna utan att biogasen behöver tunnas ut med kväve. Bakterierna som sitter likt en biofilm på fyllkropparna producerar ett enzym som katalyserar reaktionerna nedan. Båda reaktionerna äger rum där den översta reaktionen sker då syre förekommer sparsamt medan den nedre reaktionen löser ut svavel vid god tillgång på syre.



För att neutralisera vätejonerna tillsätts en lösning av natriumhydroxid. Figur 35 visar två tillsatsbehållare med en natriumhydroxidlösning för neutralisering av vätejoner samt en näringslösning som energitillskott för bakterierna. Natriumhydroxid balanserar pH-halten enligt



Figur 35. Tillsats av näringslösning och natriumhydroxid (foto: Johan Benjaminsson).

För att balansera det cirkulerande vattnets svavelhalt leds hela tiden en mindre mängd vatten bort som rinner ut till brunnen för rötrest. Avsvavling med biofilter är en biologisk process och bakterierna är känsliga för stora svängningar i biogasflödet. För att garantera en låg svavelhalt leds gasen efter rening igenom ett filter med aktivt kol.

Behov av fortsatt utveckling och tid till kommersialisering

Profactor har tillsammans med Schmack Biogas AG i Tyskland byggt en avsvavlingsanläggning i Pucking utanför Linz i Österrike. Biofiltret är en pilotanläggning och man har renat ett rågasflöde om 10 Nm³/h för vidare uppgradering med PSA och injektion till naturgasnätet.

I nuläget söker Profactor efter intressenter som vill investera i tekniken i större skala och Schmack är tänkta att leverera anläggningen om beställningar för större anläggningar kommer in. En test i större skala skulle ses som ett utvecklingsprojekt och med bekräftade driftsdata från en större anläggning skulle tekniken kunna vara kommersialiserad inom en tvåårsperiod.

Rening från övriga ämnen än svavelväte

Tekniken renar endast biogasen från svavelväte.

Gaskvalitet

Gasen renas till under 10 ppm H₂S vilket motsvarar 15,4 mg/Nm³ vilket väl lever upp till kraven enligt svensk standard. Metanförluster är inte uppmätta men företaget uppger att det inte handlar om några märkbara förluster eftersom processen inte är trycksatt.

Ekonomi

För en gasreningsanläggning om 100 Nm³/h anger Profactor en investeringskostnad på 865 000 kr vilket med driftskostnader ger en avsvavlingskostnad 23 öre/Nm³. Näringslösning och natriumhydroxid är enligt Johann Bergmair billiga tillsatser om man jämför med priset på aktivt kol. Dock går det åt energi till pumpning av vatten och luft.

Intressenter och marknad

Främst biogas från rötningsanläggningar förväntas bli framtida kunder. Vid pilotanläggningen och på flera anläggningar i Schweiz används PSA som uppgraderingsteknik och här krävs föravskiljning av svavelväte. Biofilter kan användas där vattentillgången är begränsad och vatten-skrubbermetoden således inte är möjlig.

För- och nackdelar

En nackdel är att bakterier är känsliga för stora svängningar i rågasflödet. För att hela tiden kunna förse bakterierna med syre är biofiltret indelat i tre nivåer där vatten leds in separat till varje nivå, gasen strömmar emellertid nedifrån och upp genom filtret.



Figur 36. Biofilter som är indelad i tre nivåer (foto: Johan Benjaminsson).

På flera ställen i Europa används biofilter där luft släpps in för att lösa ut svavlet. Fördelen med Profactors metod är deras patenterade metod att föra in syre i biofiltret varvid kväve inte tillsätts gasen. För länder som t.ex. Sverige där kvävgas, koldioxid och syre inte får ha en högre andel än 4 % av biogasen är metoden ett alternativ.

Kontaktuppgifter

Johann Bergmair

Profactor Produktionsforschung GmbH, Im Stadtgut A2,
A-4407 Steyr-Gleink, Österrike

Telefon: +43 7252 885 403,

Hemsida: www.profactor.at

7 Diskussion

Examensarbetets mål har varit att sammanställa status för forskning och utveckling som bedrivs i Sverige och internationellt kring nyutvecklade uppgraderingsmetoder för biogas. Utgångspunkten har varit ett behov att finna mer kostnadseffektiva renings- och uppgraderingstekniker för både små och stora biogasanläggningar under förutsättning att respektive gasbehandlingsmetod ska klara de krav som ställs på gasen. En viktig aspekt har även varit att söka efter uppgraderingstekniker med låga metanförluster.

Uppgraderingstekniker nära kommersialisering

Av undersökta uppgraderingstekniker bedöms fyra stycken stå inför en relativt snar kommersialisering och de är processintern metananrikning, småskalig vattenskrubber, kryoteknik och membranteknik.

Processintern metananrikning är främst utvecklad för våtfasrötning av slam eftersom koldioxid har en hög löslighet i rötmassa med låg torrsustanshalt samtidigt som inte kväve och syre stannar kvar och förs tillbaka till rötkammaren i en lättflyktig rötmassa. Den enkla tekniken att driva ut koldioxid från rötmassan ger en låg investeringskostnad och tekniken borde finna sin tillämpning för reningsverk, särskilt vid mindre anläggningar där uppgradering inte är ekonomiskt intressant idag. Med processintern metananrikning beräknas biogas kunna uppgraderas till metanhalt 95 % och kompletterande uppgradering är erforderlig för att komma upp till 97 % metan. Eftersom svavelväte både drivs ut samt även faller ut sig som svavel i desorptionskolonnen skulle exempelvis PSA kunna användas för en sista höjning av metanhalt. Vidare utveckling som behövs för processintern metananrikning är att en större desorptionskolonn byggs som klarar en beräknad högsta metanhalt på 95 %, med dagens pilotanläggning har en metanhalt omkring 87 % uppnåtts.

Bioregas småskaliga vattenskrubber fungerar i princip som en konventionell vattenskrubber med undantag för vissa egenutvecklade detaljer. Exempelvis regenereras vatten i en desorptionskolonn där en vakuumpump skapar ett undertryck som driver ut koldioxiden.

En vattenskrubber för små rågasflöden får en relativt hög total uppgraderingskostnad men det alternativa priset på andra energislag kan ändå göra det lönsamt att uppgradera biogas i liten skala. Styrkan med Bioregas vattenskrubber är att den är gjord för små biogasflöden upp till 12 Nm³/h vilket möjliggör att till exempel lantbruk kan bli självförsörjande på drivmedel.

Dock behövs mer avsättning för fordonsgasen än enbart till traktorer eftersom rågasflödet 12 Nm³/h ger motsvarande 200 liter diesel per dygn. Den småskaliga vattenskrubbern har redan byggts vid en biogasanläggning vid Nynäs slott men enligt företaget skulle de behöva bygga ett par anläggningar till innan konceptet är väl intrimmat.

Kryoteknik har länge använts för separering av gaser men för uppgradering av biogas är teknikens tillämpning ny. I Nordamerika arbetar ett par företag med kryoteknik för uppgradering av deponigas och i Europa planerar just nu Asco Carbon Dioxide Ltd, Cryostar SAS och Gastreatment Services B.V. var och en att sätta upp pilotanläggningar. Det tål att påpekas att kryoteknik inte nödvändigtvis innebär att flytande metan bildas utan biogas kan uppgraderas genom att temperaturer under -80 °C uppnås under tryck över 5,2 bar och koldioxid därmed kondenserar och kan avskiljas. Kvar finns då metan som under atmosfärstryck först kondenserar vid -161 °C. Att enbart kondensera koldioxid och på så sätt uppgradera biogas är naturligtvis mindre energikrävande än ett vidare kondenseringssteg av metan. En fördel med att få

fram flytande metan är emellertid att kondenserad metan har 600 gånger högre densitet än vad metan i gasform under atmosfärstryck och 0 °C har. Av de undersökta företagen uppgraderar Asco CO₂ och GtS biogasen genom att kondensera koldioxiden medan Cryostar dessutom kondenserar metan samt erbjuder en lösning för distribution av flytande metan. Kondensering av metan är ett sätt att skilja mellan metan, kväve och syre eftersom både syre och kväve har ännu lägre kondenseringspunkt än metan. Det innebär att kväverik deponigas kan uppgraderas med kryoteknik genom kondensering av metan, en teknik som exempelvis Cryostar erbjuder. En vanlig uppfattning är att kryoteknik är mycket energikrävande men för uppgradering av rötgas utan vidare kondensering av metan används med Gastreatment Services kryoteknik 0,42 kWh/Nm³ renad gas vilket kan jämföras med en studie av Persson (2003) där vattenskrubbar uppges ha ett energibehov omkring 0,5 kWh/Nm³ renad gas. Utvecklingsbehovet skiljer sig åt mellan olika leverantörer av kryoteknik och medan Cryostar levererat expansionsturbiner till väl fungerande uppgraderingsanläggningar i USA ska GtS under april 2006 göra drifttester på deras första kryogena uppgraderingsanläggning.

Polymera torrmembran har länge använts för uppgradering av naturgas och Cirmac, Air Liquide och Cogas är företag som arbetar med membranteknik. Det skulle ha varit bra att grundligt ha undersökt vilka prestanda konventionella tekniker för separering av koldioxid och metan har men det har inte funnits tidsutrymme för det inom utförd studie. Inom examensarbetet har ett forskningsprojekt på tekniska universitetet i Wien undersökts och projektledaren Harasek menar att det nya med membranen som Axiom och Wiens tekniska universitet utvecklat är membranens förmåga att uppgradera biogas till svensk standard. Tidigare har det varit svårt att nå upp till svensk standard med membranteknik. Hålfibrer vars väggar kan passeras av koldioxid är möjliga att sätta i större antal parallellt och en uppskalning från dagens pilotanläggning om 1 Nm³/h uppges vara möjlig, dels genom större metallrör innehållande hålfibrer, dels genom att sätta flera hålfiberinnehållande metallrör parallellt. Metoden förväntas således bli intressant för både större och mindre biogasanläggningar men då föravskiljning från svavelväte behövs är det lämpligt att uppgradera biogas som inte har alltför höga halter av svavelväte, exempelvis biogas som rötats på grödor eller från reningsverk. En osäkerhetsfaktor som behöver utredas med längre tester är membranens livslängd. Harasek uppger en livslängd mellan två till fem år vilket ska undersökas i den pilotanläggning om 180 Nm³/h som börjar byggas sommaren 2006. Målet med projektet är att det ska gå lika bra att uppgradera rågasflödet 1 Nm³/h som 180 Nm³/h och vid positivt utfall ska ingenjörsfirman Axiom med hjälp av tillverkningslicenser sälja kompakta turn-key anläggningar inrymda i containrar.

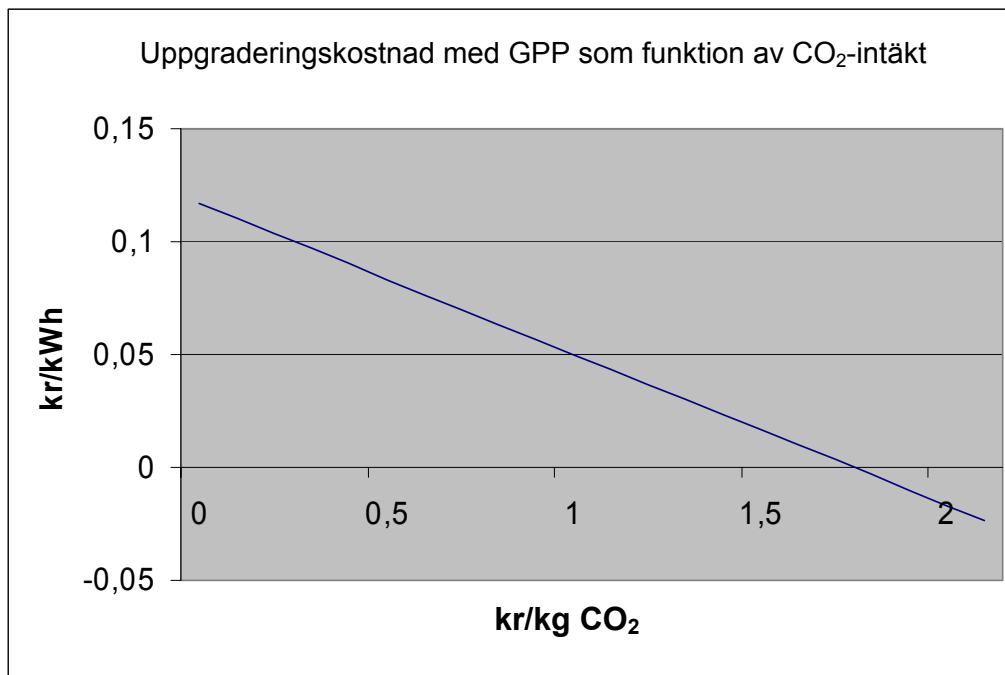
För uppgraderingsmetoderna är de totala uppgraderingskostnaderna angivna i tabell 7 vilka bygger på uppgifter för investeringar, underhåll och drift hämtade från respektive forskningsprojekt eller leverantör. Om specifika kostnadsuppgifter inte funnits att tillgå har uppskattningar gjorts. Osäkerheten i siffrorna ligger i eventuellt felaktigt angivna investerings- och driftskostnader samt oriktiga uppskattningar av exempelvis tillsynskostnader. För uträkning av totala uppgraderingskostnader har inom denna rapport elpriset 0,7 kr/kWh, avskrivningstiden 10 år för maskiner och 20 år för byggnader, kalkylräntan 6 % samt drifttiden 85 % använts. För att se hur respektive variabel påverkar den totala uppgraderingskostnaden har elpriset, avskrivningstiden, kalkylräntan och drifttiden ändrats under att allt annat är lika i tabell 7. Enligt känslighetsanalysen ändras inte det inbördes förhållandet mellan uppgraderingsteknikerna vid förändrade variabler. Dock ses tydligt att avskrivningstiden 15 år för samtliga uppgraderingsmetoder ger en betydligt lägre total uppgraderingskostnad jämfört med kalkyldata för avskrivningstiden 10 år, särskilt för småskalig vattenskrubbar. Uppgraderingsmetodernas totala kostnader är baserade på olika rågasflöden vilket gör en jämförelse mellan metoderna något orättvis.

Tabell 7. Känslighetsanalys.

	Processintern metananrikning	Småskalig vattenskrubber	Kryoteknik utan CO ₂ -fsg	Membranteknik
Kalkylbaserat rågasflöde [Nm ³ /h]	62,5	12	150	180
	kr/kWh	kr/kWh	kr/kWh	kr/kWh
EI 0,7 kr/kWh, avskrivningstid maskiner 10 år, kalkylränta 6 %, drifttid 85 %	0,13	0,42	0,12	0,14
Förändrade parametrar, allt annat lika:				
Elpris: 1,4 kr/kWh	0,15	0,46	0,15	0,16
Avskrivningstid maskiner: 15 år	0,12	0,34	0,1	0,12
Kalkylränta: 4 %	0,13	0,39	0,11	0,13
Drifttid: 95 %	0,12	0,38	0,11	0,13

De kalkylerade totala uppgraderingskostnaderna i tabell 7 kan jämföras med dagens kommersiella uppgraderingstekniker, exempelvis vattenskrubber och PSA. Båda metoderna präglas av att de kräver relativt stora investeringar och ungefärliga totala kostnader för uppgradering är 0,30-0,40 kr/kWh för biogasanläggningar under 100 Nm³/h, anläggningar om 100-200 Nm³/h har en uppgraderingskostnad omkring 0,15-0,30 kr/kWh medan anläggningar större än 200 Nm³/h har en total uppgraderingskostnad omkring 0,10-0,15 kr/kWh. Innan några kommentarer och slutsatser från det gjorda examensarbetet kan göras bör dagens förhållanden för biogasproduktion kommenteras. Idag subventioneras nästan alla rötreaktorer och gasreningsanläggningar med ett investeringsstöd från staten på 30 % av totala investeringskostnaden vilket kan snedvrider kostnadsbilden och driva upp priser för gasrening. Dessutom har det varit lite av ett nytt projekt var gång en uppgraderingsanläggning ska levereras då det idag endast finns ett trettiotal uppgraderingsenheter för biogas i landet, dock börjar nu mer standardiserade anläggningar för uppgradering att komma. Sammantaget kan man förvänta sig att de väl beprövade kommersiella metoderna har möjlighet att bli billigare framöver men det skadar inte att nya uppstickare skyndar på den utvecklingen.

Beträffande uppgraderingskostnader med kryoteknik finns en möjlighet att även sälja den kondenserade koldioxiden. Flytande koldioxid används idag exempelvis som kolsyra till läsk, konservering av livsmedel samt till kylning av livsmedeltransporter. För att använda flytande koldioxid i nära kontakt med livsmedel måste en hög renhet uppnås och kvaliteten från uppgraderingsanläggningen avgör vilka användningsområden som är möjliga. Det behöver utredas från vilken produktionsvolym av koldioxid som det är lönsamt att skaffa utrustning för transport och hantering av flytande koldioxid. Figur 37 visar emellertid hur den totala uppgraderingskostnaden från Gastreatment Services uppgraderingsanläggning påverkas av ett överskott i kr/kg från koldioxidförsäljning.



Figur 37. Total uppgraderingskostnad med GPP som funktion av CO₂-intäkt.

Uppgraderingsmetoder med utvecklingspotential

Ekologisk lunga kan vara ett kostnadseffektivt sätt att uppgradera biogas förutsatt att produktion och immobilisering av enzymer kan ske till ett rimligt pris. Metoden kräver inga trycksatta kärl och energiåtgången för förfarandet är lågt. Medan avdelningen för bioteknik på Lunds universitet undersökt förutsättningarna för att uppgradera biogas med enzymer i laborations-skala har det kanadensiska företaget CO₂ Solution redan en färdig pilotanläggning där de med goda testresultat avskilt koldioxid i avgaser från en förbränningspanna av sopor.

CO₂ Solution uppger sig både kunna producera och immobilisera enzymet karboanhydras och haken ligger i att de inte har någon serietillverkare av bioreaktorer där de immobiliserade enzymerna löser ut koldioxid till en recirkulerande vattenström. Både enzyms immobilisering och vattnets regenerering kan ske på flera olika sätt och det är också vad som skiljer Lunds universitet och CO₂ Solution. Det som CO₂ Solution behöver vidareutveckla är hur bioreaktorer kan serieproduceras. Lunds universitet behöver både utveckla ett förfarande att få fram enzymer i stor skala samt hitta en lösning för hur det recirkulerande vattnet ska regenereras.

Uppgradering av biogas med en slingpump som ersätter en absorptionskolonn enligt idéskissen i kapitel 5.2 kräver till att börja med inledande testförsök för att undersöka om tillräckligt mycket koldioxid löser sig bland Selexol på sin väg genom slingpumpen. Traditionellt används en absorptionskolonn med fyllkroppar för att skapa en stor överföringsyta och en viktig fråga är om tillräckligt stor överförande yta mellan vätska och gas bildas i slingpumpen.

Dessutom behöver det utredas om det räcker med att Selexol regenereras genom en flash-tank eller om en separat desorptionskolonn med luftavdrivning för koldioxid behövs. Enligt Anders Dahl som arbetar med biogas på företaget BioMil AB är slingpumpen en billig kompressor och skulle kunna användas för att föra in trycksatt gas och vätska till en konventionell absorptionskolonn.

Nyutvecklade reningsmetoder

I dag används nästan all deponigas i Sverige till uppvärmning men det finns ett förädlingsvärde i att driva en gasmotor som alstrar elenergi. Total Contaminant Removal är redan en kommersiell reningsmetod utomlands och distribueras av ett holländskt företag. Anläggningen renar från föroreningar som finns i deponigas till halter som inte är skadliga för gasmotorer och därmed kan underhållskostnader för gasmotorer drivna med deponigas minska. FirmGreen är distributör av Acrions utvecklade CO₂ WashTM metod där kondenserad koldioxid fångar upp siloxaner och halogenerade kolväten till halter som inte är skadliga för gasmotorer. Företagets teknik testas våren 2006 vid en pilotanläggning i USA och förhandlingar pågår med ett tjugotal deponier i USA där tekniken eventuellt ska tillämpas.

Profactors modifikation av ett biofilter för avsvavling har en kostnad på 0,23 kr/Nm³ vilket motsvarar kommersiella avsvavlingsmetoders kostnader men med fördelen att mycket lite kväve tillsätts eftersom syretillförsel sker genom löst syre i vatten. Ett biofilter är en biologisk avsvavlingsmetod som är känslig för stora rågasvariationer och Profactor vill undersöka vidare om metoden lämpar sig för stora flöden. Svavelhalter ned till svensk standard kan inte heller garanteras utan gasen måste ledas igenom en kompletterande behållare med exempelvis järnoxid. Ett biologiskt avsvavlingsfilter kan mycket väl vara intressant för biogas innehållande höga halter av svavelväte, exempelvis biogas som rötats från slakteriavfall, men för biogas från jordbruksgrödor eller reningsverk med låga svavelvätehalter torde dagens kommersiella metoder vara bättre.

8 Slutsatser

Under 2005 producerades 0,16 GWh fordonsgas i Sverige vilket endast motsvarar ca 11 % av landets totala biogasproduktion. Med mer kostnadseffektiva uppgraderingsmetoder skulle en större andel av biogasen kunna uppgraderas till drivmedelskvalitet enligt svensk standard. Om Sverige får en liknande utveckling som biogasföregångaren Tyskland kan tillväxtpotentialen för biogasproduktion förväntas vara hos mindre gårdsanläggningar där gödsel och grödor rötas. Det är således viktigt att uppgraderingsanläggningar kommer fram som är lönsamma även för mindre biogasanläggningar och samtidigt klarar de kvalitetskrav som ställs på gasen och uppgraderingsprocessen. Tabell 8 är en sammanställning med förväntade data över nyutvecklade uppgraderingstekniker vilka bedöms bli kommersialiserade relativt snart.

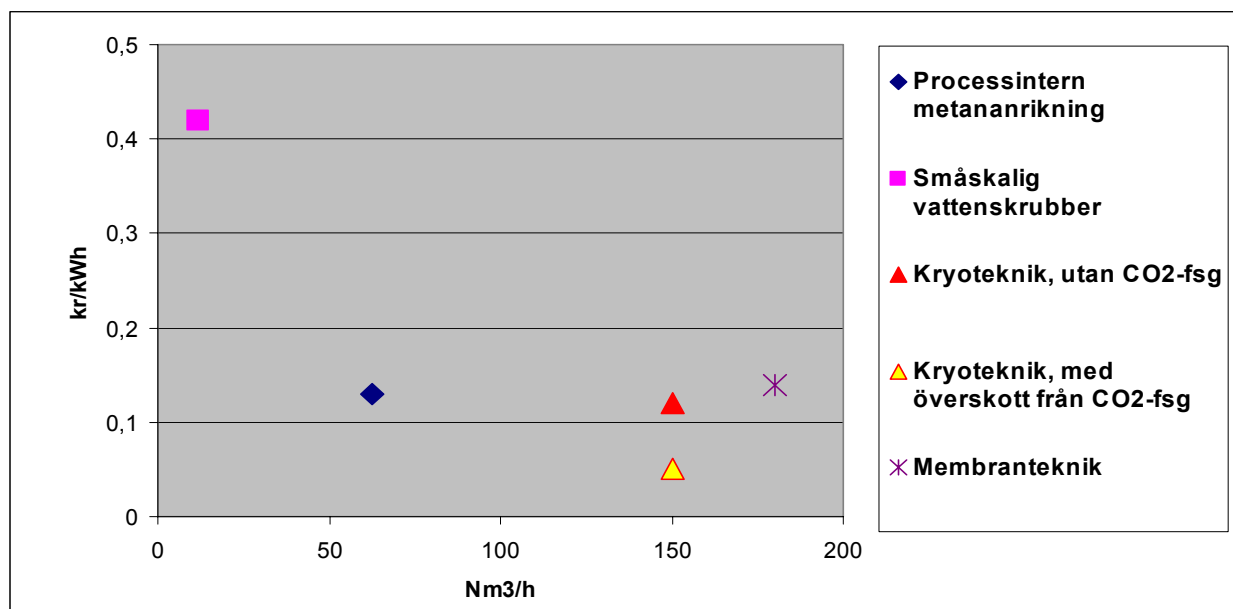
Tabell 8. Sammanställning av nyutvecklade uppgraderingstekniker för biogas.

Egenskap	Processintern metananrikning	Småskalig vatten-skrubber	Kryoteknik, utan CO ₂ -fsg	Kryoteknik, med CO ₂ -fsg	Membranteknik
Kalkylgrundande rågasflöde [Nm ³ /h]	62,5	12	150	150	180
Totalkostnad för uppgradering och rening [kr/kWh]	0,13	0,42	0,12	< 0,12	0,14
Investeringskostnad inkl byggnader [Mkr]	1,84	1,44	4,3	4,3	4,23
Energibehov kWh/Nm ³ renad gas	0,25	0,5	0,42	0,42	0,27
Målgrupp	reningsverk	små anläggningar	alla anläggningar	anläggningar med närhet till kund av flytande CO ₂	främst för biogas med låg svavelhalt
Maxkapacitet	obegränsad, flera kolonner kan byggas	främst <50 Nm ³ /h	obegränsad	obegränsad	obegränsad, parallellkoppling möjlig
Användning av kemikalier	nej	järnklorid till röt-kammare	nej	nej	något för H ₂ S
Metanhalt [%]	95	97	97	97	97
Metanförluster [%]	2	2	<2	<2	<1,5
Kommersiell - år	2008	2006	2006	2006	2008
Klarar SS typ A	nej	ja	ja	ja	ja
Största fördel	enkel teknik, låg investeringskostnad	anpassad till små rågasflöden	låg total renings- och uppgraderingskostnad	avsättning för koldioxid	flexibel i storlek
Största nackdel	kan ej uppnå svensk standard typ A	hög totalkostnad	ännu ej helt testad i drift	ännu ej helt testad i drift	osäkerhet i membranens livslängd
Potential att kommersialiseras i Sverige	ja	ja	ja	ja	ja
Utvecklingsbehov	utforma desorptionskolonn som klarar 95 % CH ₄	intrimning av koncept med fler anläggningar	drifttester som-maren 2006	drifttester som-maren 2006	undersöka membranens livslängd

Samtliga undersökta uppgraderingsmetoder förutom processintern metananrikning förväntas rena och uppgradera biogas till svensk standard typ A och för sina tänkta målgrupper har de alla potential att bli kommersialiserade. Uppgraderingsmetoderna representerar fyra olika sätt att avskilja koldioxid från biogas:

- Processintern metananrikning uppgraderar biogas genom att luft driver ut koldioxid från rötmassan i en desorptionskolonn.
- Småskalig vattenskrubber absorberar koldioxid i vatten under förhöjt tryck.
- Med kryoteknik uppgraderas biogas genom att koldioxid kondenseras vid ett tryck över 5,2 bar och en temperatur lägre än -85 °C.
- Membranteknik uppgraderar biogas genom att koldioxid passerar genomsläppliga plastväggar som metanmolekylerna inte kan passera.

Utifrån uppgifter för rågaskapacitet samt investerings- och driftskostnad från utvecklare av respektive ovan nämnd uppgraderingsteknik har kostnadsuppskattningar gjorts vilka är inritade i figur 38 nedan.



Figur 38. Totala uppgraderingskostnader.

Vattenskrubber i liten skala utmärker sig i ovanstående diagram genom att ha en relativt hög uppgraderingskostnad men ett högt alternativt drivmedelspris kan ändå göra tekniken intressant när små biogasflöden ska uppgraderas. Processintern metananrikning som är avsedd som uppgraderingsmetod vid våtfasrötning av slam har en låg uppgraderingskostnad och kan bli ett intressant alternativ för främst mindre reningsverk. Dock kan högst 95 % metanhalt uppnås hos uppgraderad biogas med processintern metananrikning. Kryoteknik har enligt utförd kostnadsuppskattning en låg total uppgraderingskostnad och vid ett eventuellt överskott från koldioxidförsäljning kan uppgraderingskostnaden sjunka drastiskt. I diagrammet ovan räknas med ett överskott på 1 kr/kg. Eftersom koldioxid endast kommer att säljas då ett överskott kan fås ut kommer en eventuell koldioxidförsäljning i vart fall att sänka totala uppgraderingskostnaden för kryoteknik. En fördel med membrantekniken är att den kan förväntas bli tillämpbar

och kostnadseffektiv för både små och stora anläggningar eftersom de så kallade hålfibrerna både kan sättas ihop till olika stora knippen samt sättas i flera enheter parallellt.

Två uppgraderingstekniker vars koncept ännu inte är testade i någon större omfattning har utvärderats inom examensarbetet. Ekologisk lunga innebär att enzymer uppgraderar biogas genom att lösa ut koldioxid i vatten och då processen inte kräver trycksatta kärl kan driftskostnaden förväntas låg. En slingpump kan sannolikt inte användas på samma sätt som en absorptionskolonn men en möjlig användning vore som kompressor till att trycksätta Selexol och biogas som leds in till en absorptionskolonn.

Deponigas som bildas idag används huvudsakligen till uppvärmning och delvis till elalstring. För att minska underhållsbehovet av gasmotorer kan deponigas renas och två metoder som avskiljer både halogenerade kolväten samt siloxaner har undersökts. Tabell 9 ger en översikt för rening av deponigas med TCR och CO₂ Wash. För CO₂ Wash antas efterföljande teknik för uppgradering till fordonsgas.

Tabell 9. Rening av deponigas, för CO₂ Wash ingår även uppgradering.

Egenskap	TCR	CO₂ Wash
Kalkylgrundande rågasflöde [Nm ³ /h]	250	-
Totalkostnad för rening [kr/kWh]	0,01	-
Investeringskostnad, inkl byggnader [Mkr]	1,7	-
Målgrupp	deponigas för elalstring	deponier
Kapacitet	hög	hög
Användning av kemikalier	ja, för att kunna garantera låga föroreningshalter	nej
Metanhalt [%]	avskiljer ej CO ₂	hög
Metanförluster [%]	små	-
Kommersialiseringsår	2006	2007
Metoden renar och uppgraderar till SS typ A	nej	ja
Största fördel	siloxaner avskiljs från deponigas	deponigas kan uppgraderas
Största nackdel	kemikaliebyte en gång per år	energiförbrukning och kostnader?
Potential att kommersialiseras i Sverige	ja	ja, för större deponier

Inom examensarbetet har även ett modifierat biologiskt filter för avsvavling undersökts. Tekniken kräver mycket tillsyn och bakterierna är känsliga för stora variationer i rågasflödet vilket medför att tekniken inte innebär någon större fördel jämfört med redan etablerade avsvavlingsmetoder.

Ett viktigt resultat av examensarbetet är att processintern metananrikning kommer att bli ett intressant alternativ för mindre reningsverk men att metoden kräver kompletterande uppgradering för att komma upp till 97 % metanhalt. Den viktigaste slutsatsen är att kryoteknik och membranteknik båda förväntas klara svensk standard samt har lägre metanförluster än två procent vilket ger förutsättningar för framtida etablering i Sverige.

Kostnadsuppskattningar har visat att kryogen uppgradering och membranteknik har relativt låga totala uppgraderingskostnader vilket öppnar upp en möjlighet att pressa dagens kostnader förknippade med uppgradering, inte minst för mindre biogasanläggningar.

9 Referenser

Acrion (2006), information om CO₂ Wash hämtad från www.acrion.com

AGA (2006), energiekvivalenter, hämtad från Internet
www.aga.se/international/web/lg/se/likelgagase.nsf/docbyalias/biogas_moreinfo

AGA (2006), membranteknik, hämtad från Internet
www.aga.com/Web/web2000/se/WPP.nsf/pages/Membran den 28 februari 2006

Berglund, Börjesson (2006), *Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production*, Biomass & Bioenergy, Vol. 30, No. 3, pp 254--266

Shakhashiri (2006), Chemical of the week, information hämtad den 3 april 2006, från
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/CO2/CO2.html>

CO₂ Solution (2006), information om ekologisk lunga hämtad från www.co2solution.com

Dahl, Anders (2003), *System för kvalitetssäkring av uppgraderad biogas*, Svenskt Gastekniskt Center AB, rapport SGC 138, Malmö.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2005). *Basisdaten Biogas Deutschland, Gülzhow, Tyskland*.

FirmGreen (2006), information hämtad från www.firmgreen.com

Flynn, Thomas (2005), *Cryogenic Engineering*, Louisville, Colorado, USA.

Svenskt Gastekniskt Center AB, rapport SGC 086, Malmö.

Gastreatment Services (2006), information om GPP, TCR och Soxsia till viss del hämtad från www.gastreatmentservices.com

Grönhammar, Göran (2005), *Anrikning av metan ur rötgas genom fysikalisk absorption*.

GWA (2/2006), *Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz*, artikel.

Hagen, Martin, Polman, Erik, Jensen, Jan K, Myken, Asger, Jönsson, Owe, Dahl, Anders (2001), *Adding gas from biomass to the gas grid*, Svenskt Gastekniskt Center AB, rapport SGC 118, Malmö.

Hornbachner, Hutter, Moor (2005), *Biogas-Netzeinspeisung*, BMVIT och Energiesysteme der Zukunft, Wien.

IEA Bioenergy, *Task 24: Energy from biological conversion of organic waste, Biogas upgrading and utilization*.

Karlsson, Per-Olof (1987), *Patent för slingpump*, publiceringsnummer 452 640.

Lindberg, Anna (2003), *Development of in-situ methane enrichment as a method for upgrading biogas to vehicle fuel standard*, Licentiate thesis, KTH Chemical Engineering and Technology, Stockholm.

Lloyd, Ola & Nilsson, Johan (1997), *Uppgradering av biogas –praktiska försök med kondenseringsmetoden*, Svenskt Gastekniskt Center AB, rapport SGC 086, Malmö.

Mattiasson, Bo (2005), *Ekologisk lunga för biogasuppgradering*, Avdelningen för Bioteknik, Lunds universitet.

McMurry, John, Fay, Robert C. (1998), *Chemistry*, New Jersey USA

Nopon (2005), tallriksluftarbild tagen på Internet www.nopon.fi den 6 december 2005.

Nordberg, Åke, Edström, Mats, Uusi-Penttillä, Marketta, Rasmuson, Åke (2004). *Processin-tern metananrikning*, Institutet för jordbruks- och miljöteknik, Uppsala.

Persson, Margareta (2003), *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*, Svenskt Gastekniskt Center AB, rapport SGC 142, Malmö.

RVF statistik (2003), *Deponier med gasanläggningar*.

RVF utveckling (2005), *Metoder att mäta och reducera emissioner från system med rötning och uppgradering av biogas*.

RVF utveckling (2005), *Utvärdering av storskaliga system för kompostering och rötning av källsorterat bioavfall*.

Svenska Biogasföreningen (2006), information hämtad från www.sbgf.org/default.asp?sida=42&sub=25

Sydgas AB (1981), *Naturgas Handbok*, Thorslund-Falkbring, Agneta (1943), *Studier av struktur och aktivitet hos enzymet karboanhydras*.

US Patent & Trademark Office (2006), *United States Patent Application No. 10/353,171*.

US Patent & Trademark Office (2006), *United States Patent No. 6,524,843*.

Wannholt, Leif (1998), *Biologisk behandling av hushållsavfall i slutna anläggningar i Europa*, RVF rapport 98:6.

Warfvinge (2001), *Vattenkemi*, Lunds universitet.

Studiebesök Teknik	Kontaktperson	Plats	Datum
Biogasrötning	Lina Vallin	Linköping	31/10 -05
Småskalig vattenskrubber	Magnus Karlsson	Nynäs slott	14/11 -05
Processintern metananrikning	Anders Ringmar	Uppsala	2/12 -05
Ekologisk Lunga	Bo Mattiasson och Maria Murto	Lund	13/12 -05
Biofilter, Profactor	Johann Bergmair	Linz	1/2 -06
Membranteknik, TU Wien	Michael Harasek	Wien	3/2 -06
Kryoteknik, GtS	Jeroen de Pater	Bergambacht	6/2 -06



Scheelegatan 3, 212 28 Malmö • Tel 040-680 07 60 • Fax 040-680 07 69
www.sgc.se • info@sgc.se
