



BIOMETAN REGIONER

Introduktion til produktion af biometan fra biogas

Indhold

1.	Introduktion til gasseparation	3
2.	Introduktion til og oversigt over opgraderings teknologi	4
3.1.	Generelt om gas opgradering	4
3.2.	Generelt om gassammensætning	5
3.	Teknologier til afsvovling af biogas	6
3.1.	Generelle forhold	6
3.2.	In-situ afsvovling: Sulfid udfældning ved kemisk binding	6
3.3.	Biologisk afsvovling: In situ og skrubning i filter	7
3.4.	Kemisk og oxidativ skrubning	8
3.5.	Optagelse på metaloxider eller aktivt kul	9
4.	Teknologier til produktion af biometan	10
4.1.	Generelle forhold	10
4.2.	Fysisk optagelse af kultveilte: Trykstyret vandskrubning	10
4.3.	Fysisk kemisk optagelse i organisk væske	11
4.4.	Fysisk kemisk optagelse med aminer	11
4.5.	Kemisk binding i fast masse: Tryksvingsoptagelse (PSA)	12
4.6.	Membranbaseret filtrering: Gasgennemtrængning	13
4.7.	Sammenligning af de beskrevne teknologier	14
4.8.	Fjernelse af sporkomponenter, vand, ammoniak, siloxaner og partikler	16
5.	Fjernelse af metan fra affaldsgas	17
6.	Kilder	17
7.	Emmertsbühl Biogas/Biometan anlæg, Tyskland	Fejl! Bogmærke er ikke defineret.
8.	ZALAVÍZ WATERWORKS COMPANY, UNGARN	Fejl! Bogmærke er ikke defineret.
9.	BRUCK/LEITHA BIOGASANLÆG, ØSTRIG	Fejl! Bogmærke er ikke defineret.

1. Introduktion til gasseparation

Omdannelsen af biogas til biometan vil tilbyde klare fordele og muligheder ved nogle anaerobe (AD) biogasanlæg - både eksisterende og foreslåede. Kernen i denne vejledning er en gennemgang af de nuværende let tilgængelige teknologier, der tager rå biogas og beriger det til det punkt, hvor det nærmer sig rent metan, således at den kan anvendes i køretøjer som alternativ til komprimeret naturgas eller trykkes ind i naturgasnettet. Dette indledende afsnit behandler de tilfælde, hvor biometan produktion kan være hensigtsmæssig.

Den væsentligste fordel ved at producere biometan som et alternativ til standardmodellen for el og varme-produktionen fra et kraftvarmeværk (CHP) er effektiviseringen af energianvendelsen. Der, hvor hele eller størstedelen af varmeproduktionen fra kraftvarmeværket anvendes effektivt, er argumentet for produktion af biometan væsentligt reduceret, fordi anvendelseseffektiviteten af energien i biogas her er høj. I tilfælde hvor lidt eller intet af varmen fra kraftvarmeværket kan afsættes, lige bortset fra varmebelastning på rådnetanken, er energianvendelsen kun mellem 30 og 40%. Til sammenligning har de mest moderne naturgas anlæg meget høje virkningsgrader, hvor der ved kondenserende drift på udstødsled kan nås en total effektivitet på næsten 100 %.

Mange AD-anlæg er placeret på steder fjernt fra større varmebrugere, og det er slet ikke usædvanligt, at det er upraktisk eller ekstremt dyrt at etablere fjernvarmevarme-hovedledningen til de nærmeste varmebrugere. Hvis disse brugere er beboelsesejendomme, udviser efterspørgslen efter varme ganske betydelig variation over året. Under sådanne omstændigheder bør muligheden for at konvertere hele eller dele af biogassen til biometan overvejes. At udnytte noget af den producerede biogas i en gasmotor til opvarmning af rådnetanken vil formentlig i de fleste tilfælde være fordelagtigt.

Der er dog væsentlige udfordringer i udviklingen af et gas-til-net-projekt, og disse bør indgå i meget tidlige overvejelser:

- Alle rensnings- og tilpumpnings-teknologier til gas-til-nettet er investerings- og driftstunge, og nogle omkostningselementer øges kun beskedent ved opskalering. Dette kan gøre mindre projekter uøkonomiske.
- Selv om rørføring af gas er betydeligt billigere i etablering end rørføring af fjernvarme, er der grænser for den økonomiske bæredygtighed med afstanden til gasnettet. Etableringsomkostningerne vil også afhænge af tilladelser til at krydse anden mands ejendom samt udnyttelsen af jorden og boniteten af jorden, der skal krydses. Fremføring langs veje vil være fordyrende med forøgede afstande og involvering af andre forsyningsselskaber.
- Gasnettet, gassen tilføres, skal kunne håndtere den givne mængde gas. Lavtryks gas net kan ligesom fjernvarmeanlæg have betydelige årstidsvariationer på forbrugssiden, og afsætningen kan ikke nødvendigvis tilpasses de produktion, der finder sted på biogasanlægget.

Brugen af "Biogas-biometan beregneren", udviklet under dette projekt, vil gøre det muligt at beregne de omtrentlige omkostninger i forbindelse med opgradering.

Placeringen, kapaciteten af og forbruget i det lokale gas net vil kunne fastlægges ved aftaler med relevante gas net udbydere.

Den følgende oversigt over teknologier er udført af projektpartneren Det Tekniske Universitet i Wien og giver en detaljeret vejledning om de nuværende teknologier.

2. Introduktion til og oversigt over opgraderings teknologi

3.1. Generelt om gas opgradering

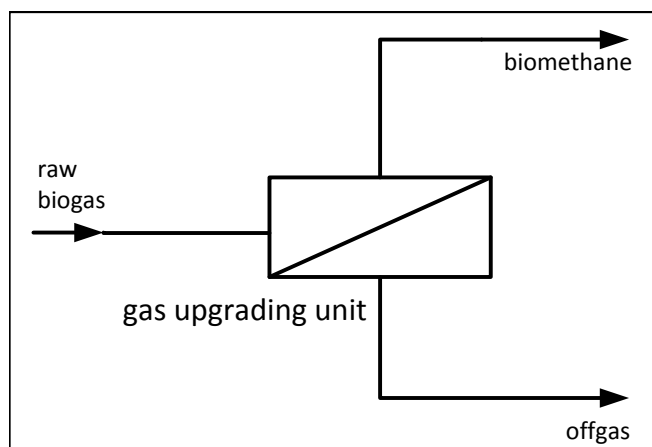
Biogas opgradering og produktion af biometan inkluderer avancerede processer til effektiv separation af de gasarter, biogas består af. Der findes i dag et større antal forskellige teknologier, der kan udskille metan af tilstrækkelig kvalitet til, at gassen kan udnyttes som brændstof til køretøjer eller kan tilpumpes naturgas-nettet. Heraf er adskillige kommercielt tilgængelige og har vist sig at være teknisk og økonomisk gennemførlige. Herunder fortsætter den intensive forskning med det formål at optimere og videreudvikle disse teknologier samt at udvikle nye, forventeligt mere teknisk og økonomisk optimale teknologier til biogas opgradering. De forskellige teknologier har deres specifikke fordele og ulemper, og disse søges beskrevet med denne gennemgang. Valget af den økonomisk optimale teknologi er stærkt afhængigt af:

- kvaliteten og mængden af den rå biogas, der skal opgraderes
- den ønskede biometan kvalitet ved den endelige anvendelse
- drift af AD anlægget
- typer, sammenhænge af og variation i de anvendte substrater
- lokale forhold ved og på afsætningssiden af anlægget.

Valg af anlægstype skal foretages af planlægger og fremtidige ejer.

Denne rapport er udarbejdet som støtte og retningslinje i planlægningsfasen af et nyt biometan produktionsanlæg.

Biogas opgradering består i en separation af gasarter, hvor metan udskilles i en metan-rig produkt gasstrøm med en given specifikation. Afhængigt af sammensætningen af den rå biogas omfatter denne opgradering en udskillelse af kuldioxid, tørring af gassen, fjernelse af sporstoffer såsom ilt, kvælstof, svovlbrinte, ammoniak eller siloxaner samt kompression til det tryk, der er nødvendig for den videre gasanvendelse. Herved øges metankoncentration, brændværdi og Wobbe-indeks i den separerede metangas. Kravafhængigt kan der tilsættes lugtstoffer eller justeres til en given forlangt brændværdi, eksempelvis ved tilsats af propan. Figur 1 viser gasseparationen i enkel, skematisk form.



Figur 1: Grundlæggende driftsdiagram til biogas opgradering

Den rå biogas bliver grundlæggende opdelt i to gasstrømme: en metan-rig brændbar del og en kuldioxidrig affaldsgas del. Da separation ikke kan være perfekt, indeholder affaldsgas strømmen stadig en mindre mængde metan, afhængig af den anvendte teknologi. Håndteringen af affaldsgassen kan afhænge af:

- Hvorvidt det er lovligt at slippe denne gasstrøm ubehandlet ud i omgivelserne
- Koncentrationen af metan
- mængden af metan i affaldsgas i forhold til mængden af metan i den rå biogas
- anlæggets beliggenhed.

Der findes en række teknologier til behandling af affaldsgassen ved iltning, se kapitel 5.

3.2. Generelt om gassammensætning

Følgende tabel indeholder typiske gassammensætninger af biogas og skraldgas og disse værdier sammenlignet med dansk naturgas. Kvaliteten af naturgas fra Nordsøen er høj i forhold til eksempelvis Hollandsk og Russisk kvalitet.

Parameter	Biogas	Skraldgas	Naturgas (Dansk)
Metan [mængde %]	60-70	35-65	89
Andre karbonhydrider [mængde %]	0	0	9,4
Brint [mængde %]	0	0-3	0
Kuldioxid [mængde %]	30-40	15-50	0,67
Kvælstof [mængde %]	Op til 1	5-40	0,28
Ilt [mængde %]	Op til 0,5	0-5	0
Svovlbrinte [ppm. volumen]	0-4000	0-100	2,9
Ammoniak [ppm. volumen]	Op til 100	Op til 5	0
Laveste brændværdi [kWh/m ³ (Standard temperatur og -tryk)]	6,5	4,4	11,0

3. Teknologier til afsvovling af biogas

3.1. Generelle forhold

For affaldsgassen er kuldioxid den gasart, der er mest forurenende, da den typisk udgør 30 til 40 % af den producerede gasmængde. Svovlbrinte udgør typisk under 0,5 % af mængden, men effektiv fjernelse af svovlbrinte kan være af afgørende betydning for de teknologiske og økonomiske muligheder for opgraderingsanlæggets funktion. Svovlbrinte indholdet i biogas kan variere typisk fra ppm til promillekoncentrationer, og da det er en sur og ætsende gas, kræves den typisk fjernet fra rågassen forud for den egentlige gasseparation uanset metode og anvendelse af produktet.

Der findes en række velfungerende systemer til afsvovling af biogas. Valg af metode kan afhænge af:

- Udrådningssystemets konstruktion
- Krav til effektivitet
- Krav til teknisk stabilitet
- Økonomiske forhold.

De vigtigste metoder er præsenteret i det følgende afsnit. Det skal pointeres, at hvor biometan skal tilpumpes naturgasnet, er der høje krav til gassens renhed og energiindhold.

3.2. In-situ afsvovling: Sulfid udfældning ved kemisk binding

Tilsætningen af opløste metaller såsom jernklorid eller jernsulfat til reaktor eller udligningstank / blandedetank før udrådningen resulterer i en udfældning af biomassens svovlbrinteindhold i form af hovedsageligt tungt uopløseligt jernsulfid salt i biomassen. Sulfidsaltene passerer ud af reaktoren i blanding med biomassen. Endvidere er det fundet, at en reduktion af koncentrationen af fri svovlbrinte indholdet i biomassen kan forbedre miljøet for bakterierne således, at de er i stand til at omsætte en større del af det organiske stof til biogas, herunder metan.

Kemisk binding af sulfid er investeringslet men økonomisk driftstung. Eksisterende biogasanlæg kan uden videre etablere og drive sådanne anlæg, og metoden anvendes i mange sammenhænge som sikkerhedsfunktion for andre typer afsvovlingsanlæg.

Metoden bør under alle omstændigheder betragtes som grov, da den kræver en effektiv opblanding i og reaktion med svovlbrinte i biomassen. Egentlig regulering af rensning er næppe mulig. Teknikken anvendes typisk i rådnetanke, der leverer gas med høje svovlbrinte koncentrationer og som en første foranstaltning sammen med efterfølgende behandling eller i tilfælde, hvor kontrolbehovet er beskedent.

Det kan tilføjes, at der er gode erfaringer med anvendelse af jernslam fra vandværker til afsvovling. Denne masse er dog vanskelig at håndtere og reagerer betydeligt langsommere end jernklorid.

Desuden har der i nogle sammenhænge vist sig tegn på, at tilsats af jern til biogasanlæg kan have en processtabiliserende effekt og således formentlig medvirke til en forbedret biogasproduktion.

Det bør pointeres, at jernklorid er stærkt tærende, hvorfor der skal tages hensyn til beton- og sortstålkonstruktioner. Der har også været indikationer af, at lejer i pumper tager skade af jernklorid, formentlig af kloriderne. Endelig kan klorid i nogle sammenhænge substituere brint under dannelsen af metan, og halo-metaner er endog meget tærende.

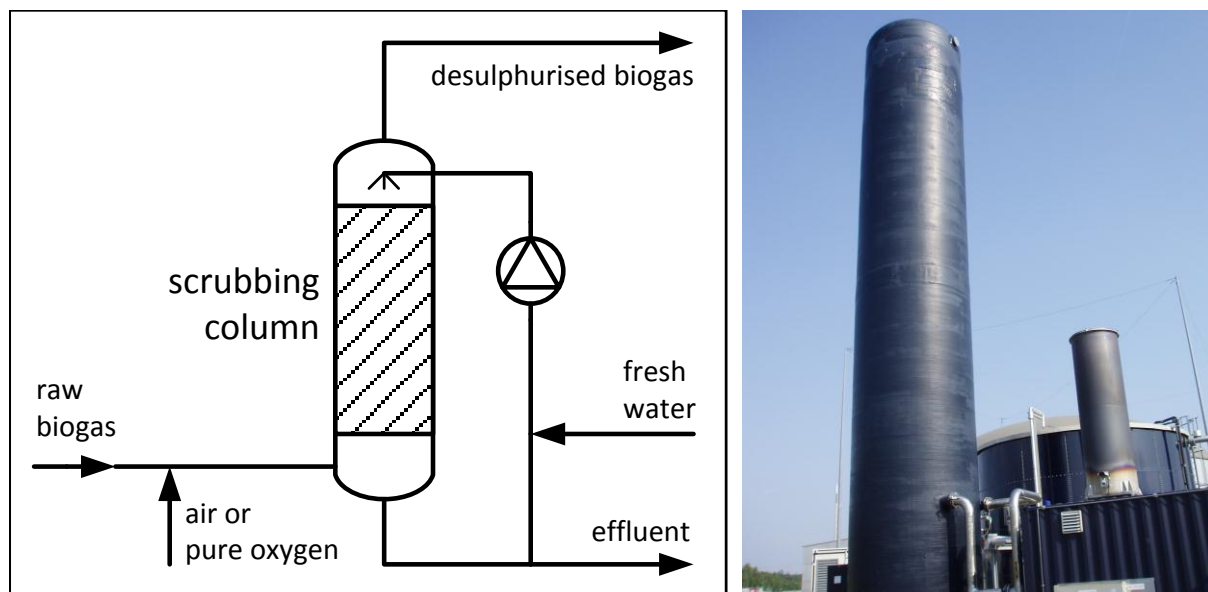
3.3. Biologisk afsvovling: In situ og skrubning i filter

Svovlbrinte kan fjernes ved iltning med kemo-autotrofe mikroorganismer af slægterne Thiobacillus og Sulfolobus. Denne iltning kræver en vis mængde ilt, der tilsættes den biologiske afsvovling med en tilsvarende mængde luft. Svovlbrinte reduktionen finder sted ved iltning af svovlbrinte til krystallinsk svovl, der ikke kan reduceres til svovlbrinte.

Processen kan finde sted i rådnetanken ved bakterier, der allerede findes naturligt i substrat, og selve processen finder da sted i gasfasen over det gærende substrat, gerne i væskeoverflade med lidt svømmelag og på tankvæg. Opbygningen af anlægget er simpel, da der blot skal blæses en given mængde luft ind i rådnetankens gasfase, hvorefter bakterierne ilter svovlbrinte, hovedsagelig til elementært svovl, S_8 . Er der overskud af ilt, kan elementært svovl iltes videre til svovlsyring og / eller svovlsyre, der imidlertid kan reduceres til svovlbrinte i væsken i rådnetanken. Iltningsprodukterne svovlsyring og svovlsyre er stærkt tærende, også under iltfrie forhold, hvorfor gassen fra sådan et anlæg ikke bør komme i berøring med beton eller sort stål.

Alternativt anvendes en gasskrubber som et behandlingstrin på gasnettet, typisk placeret mellem rådnetank(e) og gaslager. Gasskrubberen er udformet som et biologisk filter, et lodretstående tankanlæg med et plastfilter i. Nederst i filteret er en væskesump og øverst et system af spraydyser. Sumpen tilføres kunstgødning eller filtreret, udrådnet masse fra biogasanlægget for at tilføre bakterierne de nødvendige næringssalte samt vand for at undgå hæmmende koncentrationer af stoffer i væsken. Der pumpes løbende væske fra sumpen via dyserne over filteret for at nære bakterierne. På filteret gror bakterier i en såkaldt biofilm, der typisk podes på filteret ved en mindre mængde filtreret, udrådnet gylle. Foran filteret blandes biogas med luft. Bandingen føres ind i bunden af filteret og modstrøms vaskevand op gennem filteret. Bakterierne på filteret ilter svovlbrinte med molekylært ilt under dannelse af hovedsagelig elementært svovl, S_8 . Er der overskud af ilt, kan elementært svovl iltes videre til svovlsyring og / eller svovlsyre, der imidlertid kan reduceres til svovlbrinte i anlægget. Svovlprodukterne tømmes løbende ud af filterets sump i blanding med væske fra sumpen.

Investeringsbehovet til biologiske skrubbere er moderat, og driftsomkostningerne er lave. Denne teknologi er vidt udbredt, og anlæggets tilgængelighed er høj.



Figur 2: Arbejdsdiagram af et biologisk skrubbeanlæg til afsvovling af rå biogas; billede af den biologiske skrubber på biogasanlægget Bruck / Leitha, Østrig med en rå biogas kapacitet på 800m³ / h (Kilde: Wiens Tekniske Universitet, Biogas Bruck GmbH)

Biologiske skrubberer er teknisk simple anlæg, fungerer effektivt og processen er stabil. Kemikaliebehovet begrænser sig til tilsats af næringssalte og spormetaller. Typisk renses til et niveau for svovlbrinte på 100 til 200 ppm, da rensning til lavere koncentrationer kan medvirke til dannelse af de nævnte syrer, der har tendens til at udfælde på filteret som metalsalte. Der er eksempler på, at sådanne filtre sætter til eller bryder ned under vægten af metalsaltene.

Imidlertid har langtidserfaringer på et biogas opgraderingsanlæg i Østrig vist, at metoden ikke er tilstrækkelig til at sikre den nødvendige gaskvalitet for tilpumpning til naturgas nettet. Det biologiske system er i stand til at fjerne selv meget store mængder af svovlbrinte fra biogas, men systemet reagerer langsomt på skiftende koncentrationer af svovlbrinte i gassen. Teknologien kan derfor ikke stå alene, hvis den producerede biogas udviser store udsving i svovlbrinte koncentrationen.

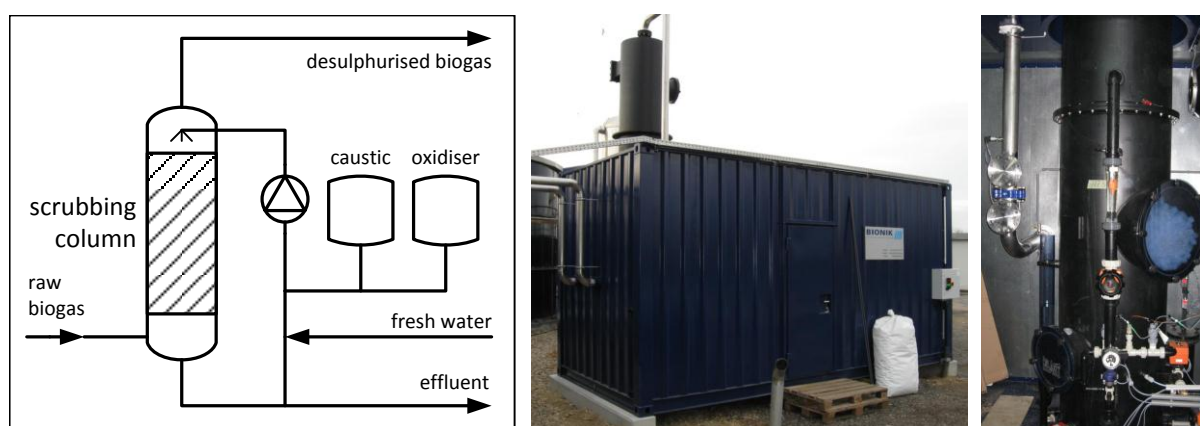
3.4. Kemisk og oxidativ skrubning

Optagelse af svovlbrinte i basiske væsker er en af de ældste metoder til gas afsvovling. Vaskerne har typisk samme principielle konstruktion som ovennævnte biologiske vasker. Typisk anvendes natrium hydroxid, NaOH som kemikalium til at forøge pH værdien i væsken i vaskeren, således at svovlbrinte i gassen ioniseres under dannelse af HS⁻ og S²⁻, der optages i væsken. Ved processen optages desuden meget store mængder CO₂, gerne adskillige gange mere CO₂ end H₂S. For at sikre effektiv funktion skal pH-værdien styres omhyggeligt ved løbende tilsats af NaOH.

For at minimere optagelsen af CO₂ kan reduceres ved at tilsætte et iltningmiddel, der ilter HS⁻ og S²⁻ til elementært svovl, svovlsyring og eller svovlsyre. Ved iltning til syrerne kræves imidlertid tilsats af yderligere base for at holde pH høj. Hermed behøver den CO₂ mættede væske mindre tilsats af base, hvorfor den kan anvendes igennem længere tid og således optage svovlbrinte selektivt. Normalt anvendes brintoverilte som iltmiddel. Denne teknik viser en gunstig kontrolmulighed og stabil drift, selv under store udsving i

svovlbrinte koncentrationen og -mængden i den rå biogas. Et indhold af svovlbrinten så lavt som 5 ppm kan nås i en stabil drift. Normalt er den mest økonomiske drift at kontrollere indholdet af den rensede gas til at være omkring 50 ppm; den resterende svovlbrinte fjernes ved hjælp af optagelse på metaloxider.

Teknologien kræver omfattende processtyring og viden om håndtering af de anvendte kemiske stoffer. Det er blevet rapporteret, at de specifikke omkostninger i denne teknologi er yderst konkurrencedygtige sammenlignet med andre eksisterende afsvovlingsteknologier. Denne teknologi bør tages i betragtning, hvis der forventes høje eller stærkt svingende svovlbrinteindhold i den producerede biogas. Imidlertid er det også erfaret, at vask med base uden brug af iltningsmiddel giver et meget højt baseforbrug på grund af optagelse af CO₂, hvorfor driftsomkostningerne bliver meget høje.



Figur 3: Arbejdsdiagram af et kemisk-oxidativ skrubningsanlæg til rå biogas afsvovling; billeder af den kemisk-oxidative skrubber på biogasanlægget Bruck / Leitha, Østrig med en rå biogas kapacitet på 300m³ / h (Kilde: Vienna University of Technology, Biogas Bruck GmbH)

3.5. Optagelse på metaloxider eller aktivt kul

Svovlbrinte kan optages på overfladen af metaloxider såsom jernoxid, zinkoxid og kobberoxid eller på aktivt kul og effektivt fjernes fra biogassen.

Anlæggene består typisk af et antal parallelle filtersektioner med metaloxid eller aktivt kul, hvor biogassen ledes igennem. Det er vist, at filteret med fordel kan holdes fugtigt.

Svovlbrinte reagerer kemisk med det iltede metal, dels under dannelse af metalsulfid dels ved en katalytisk reaktion, hvor svovlbrinte iltes til forskellige svovlkomponenter samtidig med at metallet reduceres. Ved processen ender brint fra svovlbrinten som vand. Når filteret er mættet med svovlbelægninger og / eller metaloxiderne er reduceret, udskiftes filteret. Filteret vil typisk blive regenereret ved en iltningsproces, hvor svovl iltes til svovlsyring og / eller svovlsyre, udvaskes og filteret kan benyttes igen.

Optagelse af svovlbrinte på aktivt kul udføres sædvanligvis med en lille tilsætning af ilt med henblik på at ilte den optagede svovlbrinte til elementært svovl med videre og dermed binde den stærkere til overfladen. Hvis ilt dosering ikke er acceptabelt, benyttes gerne en speciel imprægneret aktivt kul.

Denne afsvovlingsteknik er yderst effektiv med deraf følgende koncentrationer på mindre end 1 ppm. Selv om investeringsomkostningerne er relativt lave ved denne teknologi, så er de samlede specifikke omkostninger meget høje med det resultat, at denne metode typisk kun anvendes til afsluttende behandling ved en slutpolering, og da typisk med et svovlbrinteindhold mindre end 150 ppm svovlbrinte på tilgangssiden.

4. Teknologier til produktion af biometan

4.1. Generelle forhold

Der findes i dag en række kommercielle teknologier til opgradering af biogas. Opgradering kan inkludere:

- tørring af den rå biogas
- fjernelse af kuldioxid
- fjernelse af sporgasser.

Herved forøges metankoncentrationen og dermed brændværdien i produktgassen, mens kuldioxid og sporgasser passerer videre som affaldsgas, se kapitel 4.8.

Gasseparationen kan finde sted i:

- en skrubber over en væskefase, der absorberer de reaktive gasarter
- ved reaktion på en fast masse
- gennem et filter, der tilbageholder tunge gasarter.

Det bør noteres, at metan ikke er reaktiv samt at kultveilde og svovlbrinte er reaktive og sure gasarter.

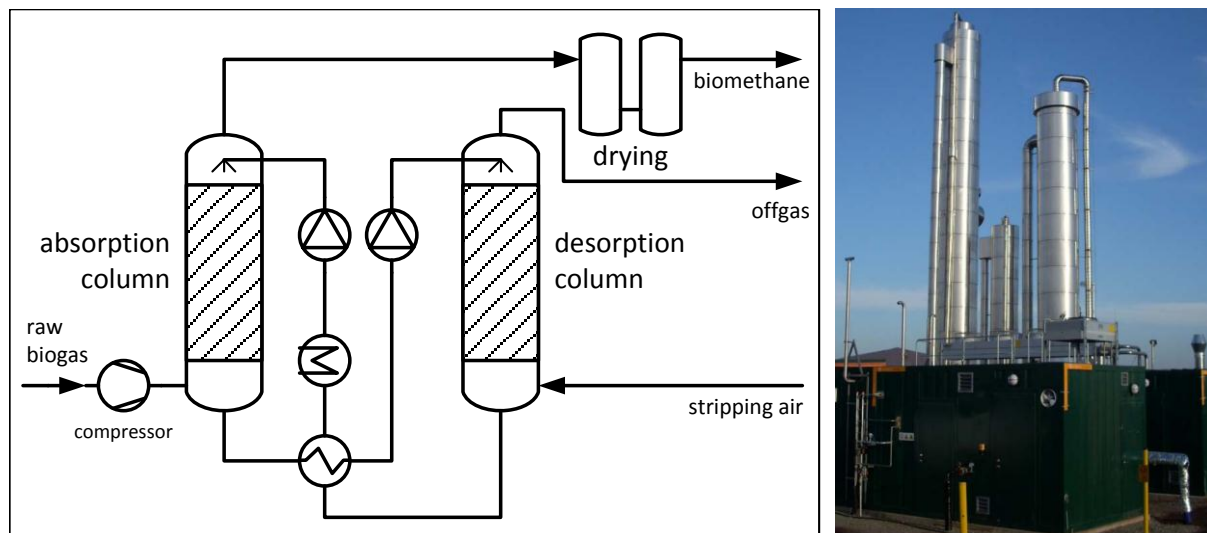
4.2. Fysisk optagelse af kultveilde: Trykstyret vandskrubning

Trykvandsskrubberen består af et tryksat kammer udformet som en skrubber i lighed med ovenfor omtalte skrubbere. Biogassen trykkes ind i bunden af skrubberen og aflastes løbende i toppen som rensat gas. Sidestillet med trykvandsskrubberen er et regenereringsanlæg til stripping af de gasarter, der er optaget i vandet i trykvandsskrubberen. I denne vasker udluftes de optagne gasarter, hvorved vandet regenereres og kan trykkes tilbage i skrubberen.

De optagede gasarter, kultveilde og svovlbrinte er fysisk bundet til vandvæsken. Kuldioxid har en helt betragteligt højere opløselighed i vand end metan specielt ved lavere temperaturer og højere tryk. Foruden kuldioxid kan svovlbrinte og ammoniak også optages i trykvandet. Vandet fra skrubberen recirkuleres løbende over stripperen, hvor trykket reduceres og hvor der tilledes betydelige mængder luft, og herved bliver størstedelen gassen, der er opløst i vandet, frigivet. Da den frigivne gas hovedsagelig indeholder kuldioxid, men dog også en beskedne mængde metan samt eventuelt svovlbrinte, kan der være behov for yderligere rensning / iltning af gassen.

Ulempen ved denne fremgangsmåde er, at luft-komponenterne ilt og kvælstof opløses i vandet under regenereringen i stripperen, transporteres ind i trykvandsskrubberen, hvor en del passerer til den opgraderede biometan gasstrøm. Derfor indeholder biometan produceret med denne teknik altid ilt og kvælstof. Da

den producerede biogas strøm er mættet med vand, er det sidste trin i opgraderingen typisk gastørring, for eksempel ved anvendelse af glykol skrubning.



Figur 4: Arbejdsdiagram af en typisk biogas opgraderingsenhed, som anvender trykvandsskrubning. Billedet viser opgraderingsanlægget Könnern, Tyskland med en behandlingskapacitet på 1250m³ / h (Kilde: Malmberg)

4.3. Fysisk kemisk optagelse i organisk væske

Meget lig trykvandsskrubning benytter denne teknologi en organisk væske, for eksempel polyethylen glykol, i stedet for vand. Kuldioxid har større opløselighed i sådan en væske end i vand. Som følge heraf kan der med denne teknologi opnås meget høj behandlingskapacitet, alt andet lige. Eksempler på kommercielle produkter, som benytter fysisk kemisk skrubning med organiske væsker er Genosorb[®], Selexol[®], Sepasolv[®], Rektisol[®] and Purisol[®].

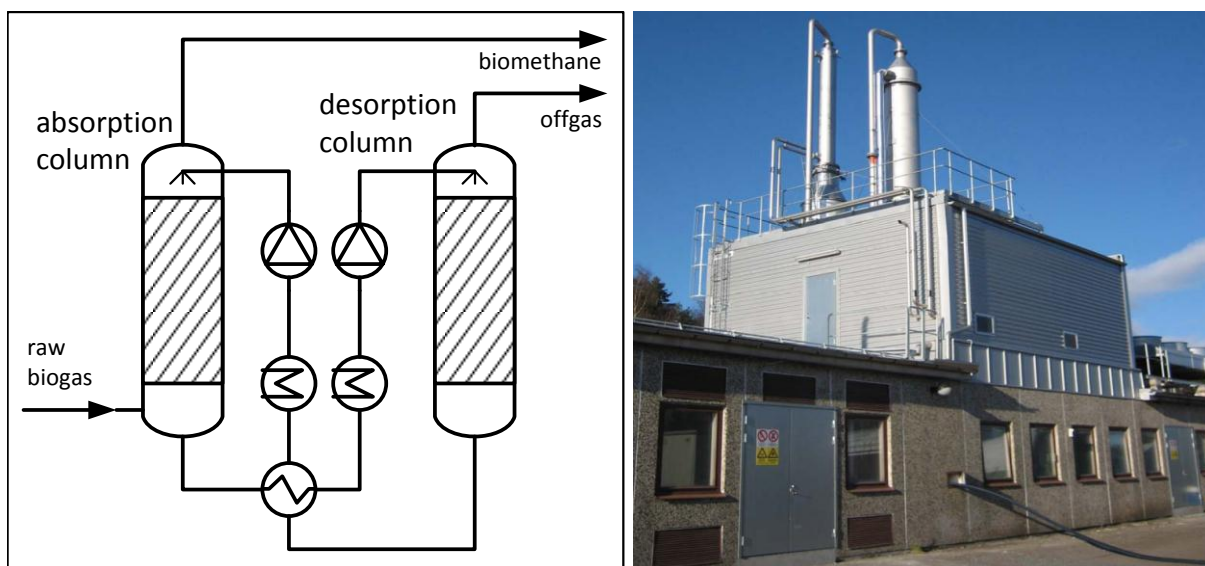
4.4. Fysisk kemisk optagelse med aminer

Denne type anlæg svarer i hovedtryk til ovennævnte tryksatte vaskerianlæg i sin konstruktion, altså med en vaskerisektion og en regenereringssektion. Fysisk kemisk optagelse med aminer er kendetegnet ved en fysisk optagelse af reaktive gasarter i en væskefase efterfulgt af en kemisk reaktion mellem væskefasens komponenter og den optagede gas. Hermed opnås en høj kapacitet i væskefasen, og gassernes binding til væskefasen er betydeligt mere stabil. Herved forøges anlæggets effektivitet alt andet lige. Der benyttes typisk vandige opløsninger af Monoethanolamin MEA, Diethanolamin DEA og Methyldiethanolamin MDEA i sådanne anlæg.

Den kemiske reaktion er stærkt selektiv, og mængden af metan, der optages i væsken, er også meget lav. Hermed opnås et helt beskedent metanspild. På grund af den høje reaktivitet af især kuldioxid på aminerne, kan driftstrykket af amin skrubberes holdes væsentligt lavere end på ovennævnte skrubbersystemer.

Amin skrubberianlæg drives normalt på trykket i den tilførte biogas, og således er et kompressortrin unødvendig. Den effektive binding af gas til amin-opløsningen modsvarer i sagens natur af en vanskelig afgivelse af gassen i den sektion, hvor amin-opløsningen regenereres. Skrubbevæsker kræver opvarmning for at afgi-

ve de bundne gasarter, og væsken opvarmes til op mod 160°C under regenereringen, dog afhængigt af den valgte teknik. Herved frigives kuldioxid, der aflastes fra regenereringsanlægget, normalt som en næsten ren kultveilde. Der er løbende behov for tilsats af vand og amin, da der tabes væske til opgraderet metan og under regenereringen. Rester af svovlbrinte i den tilførte gas vil også blive optaget, men er vanskeligere at drive af i regenereringen. Derfor er det tilrådeligt at fjerne denne komponent effektivt foran amin skrubberen.

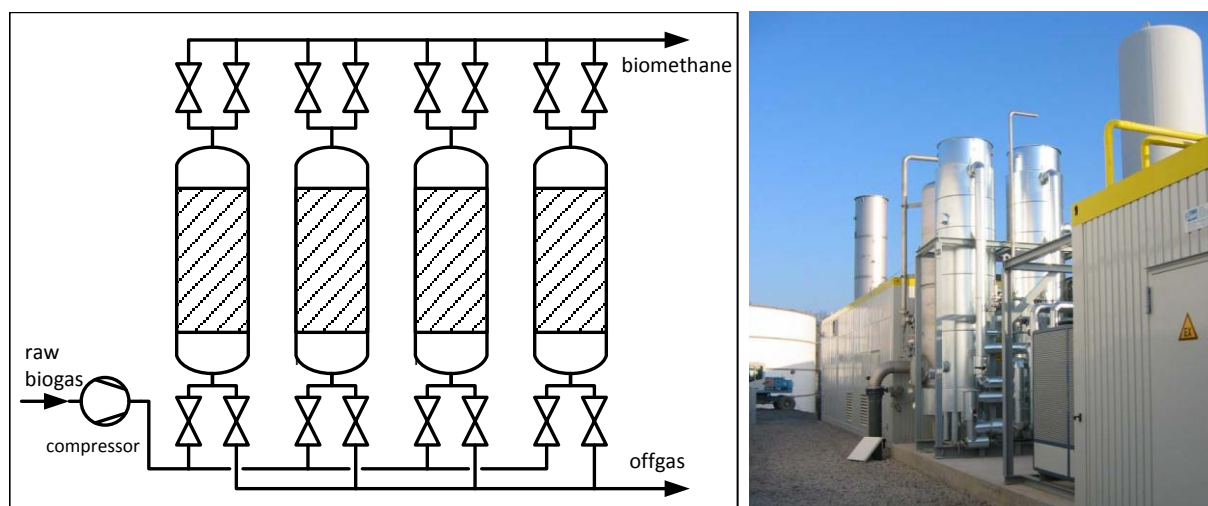


Figur 5: Arbejdsdiagram af en typisk biogas opgraderingsenhed, som anvenderaminskrubning; billede af opgraderingsanlægget Göteborg, Sverige med en gaskapacitet 1.600m³ / h (Kilde: Cirmac)

4.5. Kemisk binding i fast masse: Tryksvingsoptagelse (PSA)

Separation af gas ved hjælp af optagelse i en fast masse er baseret på de forskellige gaskomponenters forskellige adsorptionsegenskaber i den faste masse under forhøjet tryk. Anlæggene er gerne udformet som et kompressoranlæg, der faseforskudt trykker den forbehandlede biogas til et antal parallelle adsorptionskolonner, hvorfra opgraderet biometan henholdsvis affaldsgas forlader kolonnerne i adskilte rørføringer. Anlæg kan være opbygget således, at affaldsgas behandles i et sekundært sæt adsorptionskolonner for at forøge genvindingen af metan.

Sædvanligvis anvendes kolonner af forskellige typer af aktivt kul eller molekylsigter / zeolitter som adsorberende materiale. Disse materialer adsorberer under tryk selektivt kuldioxid og efterlader forøgede koncentrationer af metan i gasfasen. Efter adsorptionen ved højt tryk aflastes først den metanholdige gasfase og dernæst den adsorberede gas med styret reduktion af trykket i kolonnen. Kolonnen regenereres ved vask med skylning med samme gas, som tilføres anlægget. Herefter tilføres igen komprimeret gas og forløbet gentager sig. Affaldsgas kan ledes til en behandlingsenhed for affaldsgas eller ledes direkte ud i atmosfæren afhængigt af lokale krav. Vand og svovlbrinteindholdet i gassen skader den adsorberende masse og skal fjernes effektivt foran kolonnerne.



Figur 6: Arbejdsdiagram af en typisk biogas opgraderingsenhed som benytter tryksvingsoptagelse; billede af opgraderingsanlægget Mühlacker, Tyskland med en gaskapacitet på 1.000m³ / time (Kilde: Schmack CARBOTECH)

4.6. Membranteknologi: Gasfiltrering

Membraner til biogas opgradering drives ved etablering af et tryk på gassens tilgangsside, der driver givne gasarter igennem membranen. Membranen er lavet af materialer, der udviser én af følgende to funktioner:

- Har en porestørrelse, der kun tillader molekyler under en given størrelse at trænge igennem, større molekyler tilbageholdes
- Har en membran-kemisk funktion, der binder givne molekyler på membranfladen, hvorefter disse så at sige springer fra bindingssted til bindingssted gennem membranen for at blive frigivet på membranens anden side

Nedenfor beskrives sidstnævnte. Til orientering er forskellen mellem de 2 typer alene et spørgsmål om, hvorvidt det er metan eller kulveilt, svovlbrinte og vand, der tilbageholdes af membranen.

Kemisk membranbaseret gasseparation medvirker til følgende detailfunktion:

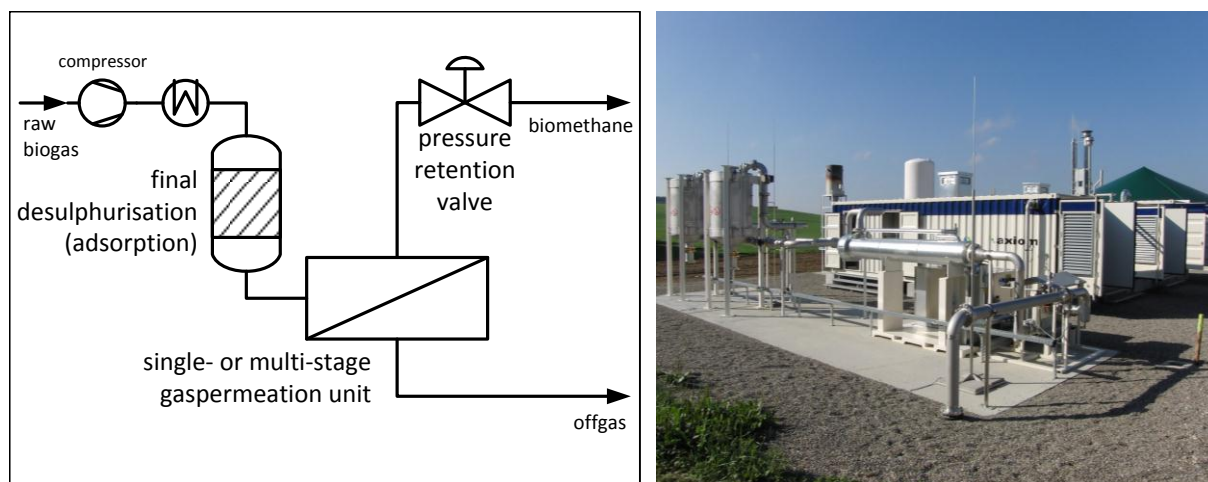
- kuldioxid, vand og ammoniak trænger let igennem membranen
- svovlbrinte, ilt og kvælstof trænger til en vis grad gennem membranen
- metan trænger kun i meget ringe udstrækning igennem membranen

Typiske kemiske membraner er fremstillet af polymere materialer såsom polysulfon, polyimid eller polydimethylsiloxan. Disse materialer udviser netop en gunstig udskillelsesgrad for metan / kuldioxid kombineret med en rimelig robusthed overfor sporgasser i den tilførte gas.

Anlæggene består generelt af kompressoranlæg, køle-tørresektion, opvarmnings- og svovlrensesektion med metaloxider samt filtersektion. Filtersektionen kan være opbygget med flere sektioner i serie for at maksimere metan-tilbageholdelsen. For at opnå et kompakt design benyttes typisk et antal parallelle mo-

duler samt membraner i form af hule fibre, der har en meget beskeden diameter og et højt overfladevolumen forhold.

Anlæggets kompressorfunktion styres normalt ved et konstant driftstryk på tryksiden af membranerne, hvilket medvirker til at opnå en fast passagetid igennem anlægget. Herved sikres et givet krav til separation af gassen.



Figur 7: Arbejdsdiagram af en typisk biogas opgraderingsenhed, der anvender membranteknologi gas gennemtrængning; billede af opgraderingsanlægget Kisslegg, Tyskland med en gaskapacitet på 500 m³ / time (Kilde: AXIOM Angewandte Prozesstechnik)

Moderne opgraderingsanlæg med mere komplekse designs giver mulighed for meget høje metan genvindingsrater og relativt lavt energiforbrug. Der er bygget common-rail systemer, der har vist sig at være økonomisk fordelagtige.

4.7. Sammenligning af de beskrevne teknologier

Valget af separationsteknologi er afhængigt af en række faktorer, hvoraf følgende betragtes som særligt vigtige:

- Gasmængde
- Gassammensætning
- Kvalitetskrav til den koncentrerede bio-metan, herunder eventuelle myndighedskrav
- Genvindingsgrad for metan / tab af metan til affaldsgas
- Anlægsøkonomi
- Driftsøkonomi

Der kan næppe gives entydige svar på, hvornår en given teknologi bør foretrækkes. For at komme valget nærmere, er der i denne projektsammenhæng udviklet værktøjet "BiomethaneCalculator", der vil blive opdateret hvert år. Dette værktøj indeholder alle relevante opgraderingsteknologier, herunder opgraderingstrin og bringer en kvalificeret vurdering anlægsøkonomien.

Nedenstående tabel opsummerer de vigtigste parametre for de beskrevne teknologier på basis af den indledningsvist skitserede biogassammensætning. Værdier af visse parametre repræsenterer et gennemsnit af realiserede homologe anlægsdesigns eller verificerede data fra litteraturen. Det anvendte prisgrundlag er marts 2012.

Membranteknologi giver mulighed for bredt at tilpasse anlæggets udseende til de lokale forhold ved anvendelse af forskellige membrankonfigurationer, flere membrantrin og flere kompressor-varianter. Derfor er variationsbredden for de fleste parametre angivet. Første værdi svarer altid til det simple anlægsdesign, altså billigt anlæg og med lav metan genindvinding, medens det andet tal svarer til et anlæg med en effektiv metan-genvinding.

Parameter	Vand-skrubning	Organisk fysisk skrubning	Amin skrubning	PSA	Membran-teknologi
Forventet metan indhold i biometan [vol%]	95-99	95-99	>99	95-99	95-99
Effektiv indvinding af metan [%]	98	96	99.96	98	80-99,5
Metan tab [%]	2,0	4,0	0,04	2,0	20-0,5
Typisk aflastningstryk [bar(g)]	4-8	4-8	0	4-7	4-7
El kraftforbrug [kWh el/m ³ biometan]	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43
Varmeforbrug og tempera-tur niveau	-	medium 70-80°C	høj 120-160°C	-	-
Krav til afsvovling	Afhængig af processen	Ja	Ja	Ja	ja
Kemikaliebehov	Antibegro-nings-middel, tørrings-middel	Organisk opløs-ningsmiddel (ikke-farligt)	Amin op-løsning (farligt, ætsende)	Aktivt kul (ikke-farligt affald)	
Belastning [%]	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105
Antal referenceanlæg	Højt	Lavt	medium	Højt	Lavt
Gennemsnitlige investe-ringsomkostninger [€/ (m ³ /time) biometan]					
for 100m ³ /time biometan	10.100	9.500	9.500	10.400	7.300-7.600
for 250m ³ /time biometan	5.500	5.000	5.000	5.400	4.700-4.900
for 500m ³ /time biometan	3.500	3.500	3.500	3.700	3.500-3.700
Gns. driftsomkostninger [€ct/m ³ biometan]					
for 100m ³ /time biometan	14	13,8	14,4	12,8	10,8-15,8

for 250m ³ /time biometan	10,3	10,2	12	10,1	7,7-11,6
for 500m ³ /time biometan	9,1	9,0	11,2	9,2	6,5-10,1

4.8. Fjernelse af sporkomponenter, vand, ammoniak, siloxaner og partikler

4.8.1.GENERELLE FORHOLD

Biogas er mættet med vanddamp og vandopløselige gasarter og har et vist indhold af partikler og salte, når den forlader rådnetanken. Vanddampen vil typisk kondensere undervejs igennem gassystemet, da temperaturen i rådnetanken oftest er højere end omgivelsernes temperatur. Tilførsel af atmosfærisk luft til rensning for svovlbrinte kan medvirke til, at der er svovloxider i kondensatet. Disse er stærkt korrosive.

4.8.2.UDSKILLELSE AF VAND

Vand udskilles / kondenseres typisk ved en eller en kombination af følgende forhold / teknologier:

- forøget gastryk
- reduceret temperaturen ved omgivelsernes temperatur eller eksempelvis isvandskøling
- blæserkøling eller kompressorbaseret køling
- skrubning med glykol
- adsorbering på silikater, aktivt kul eller molekylære sigter (zeolitter).

Sidstnævnte metode vil normalt ikke benyttes, da kolonnemassen kan tage skade vand.

4.8.3.REDUKTION AF AMMONIAK

Ammoniak udskilles normalt, når biogassen tørres ved afkøling på grund af høj vandopløselighed. Desuden vil de fleste teknologier til fjernelse af kuldioxid også fjerne ammoniak. Separate anlæg til ammoniakfjernelse er derfor normalt unødvendige.

4.8.4.REDUKTION AF SILOXAN

Siloxaner findes i produkter såsom deodoranter og shampooer og kan derfor findes i biogas fra rådnetanke på rensningsanlæg samt fra skraldgas. Disse stoffer er stærkt korrosive og kan skabe alvorlige problemer på stål, i gasmotorer og kedelanlæg. Siloxaner kan fjernes ved:

- Gaskøling
- Adsorption på aktivt kul, aktiveret aluminium eller kiselgel
- Optagelse i flydende blandinger af kulbrinte.

Kun undtagelsesvist ses anlæg til rensning for siloxan på biogasproducerende anlæg.

4.8.5. REDUKTION AF PARTIKELINDHOLD

Biogas indeholder som nævnt partikler, vanddamp og små dråber af kondenseret vand. I forbindelse med temperaturtab vil der ske kondensdannelse i gassen, og dette kondensat vil medvirke til reduktion af partikelindholdet i gassen.

Normalt passerer produceret gas igennem et separat gaslager, før den opgraderes eller udnyttes på anden vis, og i sådanne lagre sker der normalt også en betydelig kondensering, naturligvis klimaafhængigt.

Partikler i gas kan forårsage mekanisk slid i gas-motorer, turbiner og rørledninger. Gasrampen foran sådanne anlæg er derfor normalt forsynet med et gasfilter med en porestørrelse på 0.01µm - 1 µm.

Vanddråber kan forårsage trykstigninger i gasmotorers cylindre, og kan i værste fald medvirke til havari.

5. Fjernelse af metan fra affaldsgas

Som nævnt ovenfor indeholder den affaldsgas, der blev produceret under biogas opgraderingen, stadig en vis mængde metan afhængigt af effektiviteten med den givne teknologi. Da metan er en stærk drivhusgas, er det af vital betydning for den overordnede bæredygtighed i biometan produktionskæden at minimere udledningen af metan i atmosfæren. Herunder har en lang række lande fastsat krav til metanindhold i affaldsgas. Desuden er tab af metan med affaldsgas i nogen udstrækning medvirkende til at reducere indtægtsgrundlaget ved salg, hvilket alt andet lige reducerer rentabiliteten.

Det er givet, at krav til en høj effektivitet også hænger sammen med øgede investerings- og driftsomkostninger uanset valg af opgraderingsteknologi. Som følge heraf er det ofte ikke rentabelt at sikre en maksimal metanmængde til produktgas, hvorfor der normalt vil ses en mindre mængde, dog en lav koncentration af metan i affaldsgassen. Dette kan medvirke til krav til behandling af affaldsgassen før den ledes ud i omgivelserne.

Normalt er koncentrationen af metan i affaldsgassen så lavt, at gassen ikke er brændbar. Derfor er den mest almindelige teknik til fjernelse af metan indhold i affaldsgas en katalytisk iltning / forbrænding, hvorved der dannes varme. Varmemængden er normalt beskedent; dog kan den udnyttes til opvarmning af rådnnetank eller i forbindelse med produktion af fjernvarme.

Der er kommerciel teknologi på dette område, der kan levere en stabil katalytisk forbrænding, selv ved et metan indhold så lavt som 3% i luftblanding. Tyndere affaldsgas og affaldsgas med relativt højt indhold af kultveilde kræver støttebrændsel. Effektiv koncentration af metan kan således medvirke til, at der er behov for at tilføre støttebrændsel til katalytisk behandling af affaldsgas.

Integrationen af opgraderingsanlægget til biometan i biogas produktionsanlægget, drift og vedligehold af opgraderingsanlæg samt anlægsøkonomi vil altid være de vigtigste størrelser ved etablering af denne type anlæg. Kun de mest effektive opgraderingsanlæg kan give en affaldsgas, der kan ledes direkte ud i omgivelserne.

6. Kilder

"Abschlussbericht Verbundprojekt Biogaseinspeisung, Band 4"

Fraunhofer-Institut fuer Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Urban, Lohmann, Girod; Germany, 2009
www.umsicht.fraunhofer.de

"Biogas upgrading technologies - developments and innovations"
IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Peterson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2009
www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection"
IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Persson, Jönsson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006
www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading and utilisation"
IEA Bioenergy Task 24 - Energy from biological conversion of organic waste
Lindberg, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006
www.iea-biogas.net

"Techniques for transformation of biogas to biomethane"
Biomass and Bioenergy 35 (2011) 1633-1645
Ryckebosch, Drouillon, Vervaeren; 2011
www.journals.elsevier.com/biomass-and-bioenergy

"Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute"
Separation and Purification Technology 74 (2010) 83–92
Makaruk, Miltner, Harasek; 2010
www.journals.elsevier.com/separation-and-purification-technology

"Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics"
Water Science and Technology (2012) to be published
Miltner, Makaruk, Krischan, Harasek; 2012
www.iwaponline.com/wst/default.htm