
Rapport SGC 153

Beräkning av dagpunkten för uppgraderad biogas

©Svenskt Gastekniskt Center – April 2005

Oskar Bengtsson & Lennart Svensson

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.

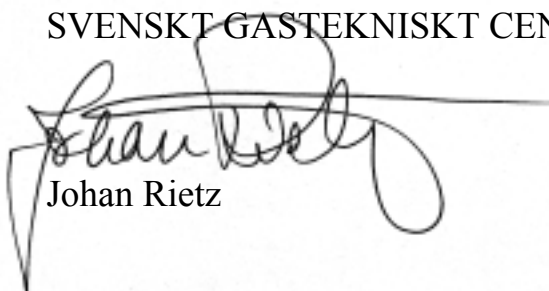
En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC's hemsida www.sgc.se.

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, Sydkraft Gas AB, Sydkraft AB, Lunds Energi AB, Göteborg Energi AB, och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Öresundskraft AB
Sydkraft Gas AB
Lunds Energi AB
Göteborg Energi AB
Nova Naturgas AB
AB Fortum Värme samägt med Stockholm Stad

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Johan Rietz

Sammanfattning

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Öresundskraft AB och syftar till att fastställa dagpunktskurva och därmed risken för kondensation, för olika biogasblandningar uppblandade med gasol (Propan 95). Då gasen används som fordonsgas är det viktigt att kondensation inte inträffar i gastankstationer eller under de förhållande som fordonen används. Syfte med inblandningen av gasol är att höja det effektiva värmevärdet för att biogasen skall kunna tillföras på naturgasnätet samt att den skall kunna tjäna som fordonsbränsle.

Arbetet är främst inriktad på att fastställa egenskaperna för en biogas som efter uppgradering innehåller 96 vol% metan och därefter har blivit uppblandad med gasol. Anledningen till att denna gas är av speciellt intresse är att biogasanläggningen från vilken Öresundskraft utvinner biogas kan anses leverera uppgraderad biogas med en lägsta metanhalt av 96 vol%, varpå denna gas kommer att bli föremål för den största andelen gasolinblandning. En större andel gasolinblandning medför att dagpunktskurva förskjuts mot högre temperaturer.

Rapporten visar även att risken för att få kondenserad biogas under de förhållande som kan anses råda i södra Sverige är minimal. Det krävs enligt rapporten ett tryck i förvaringstanken inom intervallet 35 till 85 bar och en temperatur lägre än -16°C för att den med gasol uppblandade biogasen skall börja kondensera. Att dessa betingelser skulle uppfyllas i tankstationen eller fordonstankar bedöms som liten. Skulle dessa betingelser uppnås i en fordonstank kommer endast en mycket liten del av gasen att övergå till vätskefas, ca 3 mol% (vid en temperatur på ca -20°C @ 60 bar), vilket inte torde ha en betydande påverkan på motorns prestanda.

Vad det beträffar tankstationer för fordon är det viktigt att ingen kondensation förekommer i kompressorerna. Rapporten visar att ingen kondensationsrisk finns i kompressorstegen då man komprimerar biogas som är uppblandad med gasol eftersom temperaturen är mycket över kondensationstemperaturen (-16°C). Kondensationsrisk kan däremot förekomma under vissa förhållanden i lågtryckslagret i en tankstation, varpå man riskerar att leverera gas med ett för lågt energiinnehåll. Däremot bedöms enligt rapporten inte kondensationen leda till några andra problem för tankstationen.

Nyckelord: Biogas som fordonsbränsle, Kolvätedagpunkt, Kondensering av kolväten, Gasolinblandning i biogas, Fordonsgas

Innehåll

1	Bakgrund.....	1
2	Naturgasnätet.....	2
3	Problembeskrivning.....	3
4	Teori bakom daggpunkt och bubbelpunkt.....	4
	4.1 Fasdiagram P,T.....	7
	4.2 Reala gasblandningar.....	8
	4.3 Om FlashCalc.....	9
5	Beräkning av den anrikade gasens sammansättning.....	10
	5.1 Beräkning av anrikad gas med ursprung från 96%-ig biogas.....	10
	5.2 Beräkning av anrikad gas med ursprung från 97%-ig biogas.....	11
6	Fasdiagrammet för anrikad biogas 96.....	12
7	Fasdiagrammet för anrikad biogas 97.....	17
8	Tillståndsmodeller.....	18
9	Tankstationer för fordonsgas.....	19
	9.1 Kompressor.....	20
10	Resultat och sammanfattning.....	21
	10.1 Angående risken för kondensation i fordonstankar.....	21
	10.2 Angående risken för kondensation i tankstationer för fordonsgas.....	22
	10.3 Slutord.....	22
11	Källhänvisning.....	23

Appendix

1. Sammansättning för naturgas levererad i Sverige
2. Sammansättning för Propan 95
3. Fasdiagram för uppgraderad biogas 96
4. Fasdiagram för uppgraderad biogas 97

1 Bakgrund

Öresundskraft AB är ett expansivt energiföretag med säte i Helsingborg som förser nästan 220 000 kunder med el, fjärrvärme, fjärrkyla, naturgas samt bredband. I samarbete med NSR¹ utvinns biogas vid Filbornas Avfallsanläggning i Helsingborg. Biogasen bildas genom anaerob nedbrytning av hushållsavfall och till viss del även annat avfall med hög halt av organiskt material. Den på detta sätt erhållna biogasen har en metangashalt på ca 50-60 vol% och resterande fraktioner är koldioxid samt en mindre mängd kvävgas.

Då biogas inte anses ge upphov till något nettoutsläpp av CO₂ vid förbränning samt att den efter uppgradering kan tillföras naturgasnätet för vidare distribution, lämpar den sig väl som drivmedel för fordon under de flesta betingelser. De tillstånd, m.a.p. tryck och temperatur, för gasen som inte är fördelaktiga utreds senare i rapporten

Naturgasen har dock ett högre effektivt värmevärde än den uppgraderade biogasen varför det är nödvändigt att anrika² biogasen med högenergigasler för att nå samma effektiva värmevärde innan den kan ledas in på naturgasnätet eller användas som drivmedel för fordon.

Biogasen från Filbornas Avfallsanläggning som är föremål för gasolinblandning håller efter uppgradering en metangashalt av 97 ± 1 vol% (kan även i vissa fall uppgå till 99 vol%). Resterande volymprocent kan anses vara koldioxid. För att nå samma effektiva värmevärde som för naturgasen tillsätts Propan 95.

Problemet som uppstår då man tillsätter Propan 95 är att kolvätedaggpunkten för gasen ändras och man kan riskera träda in i tvåfasområdet för gasen vid vissa förhållanden. Detta kan leda till problem vid användandet av den anrikade gasen som drivmedel för fordon då man ev. riskerar kondensation i lagringstankar och vätskeslag i kompressorer vid tankstationer. Rapporten syftar således till att utreda hur daggpunktskurva ser ut för den anrikade biogasen som levereras från biogasanläggningen vid Filborna.

¹ Nordvästra Skånes Renhållning

² Med anrikning menas i denna rapport tillsats av Propan 95

2 Naturgasnätet

Nova Naturgas äger och förvaltar stamledningen för naturgas som löper från Dragör i Danmark till Göteborg i Sverige. Gasen kommer från det Danska Tyrafältet i Nordsjön och Nova Naturgas kunder äger transmissionsledningen och andra företag distribuerar och säljer gas, däribland Öresundskraft AB.

Trycket i stamnätet är ca 60 bar och det reduceras till ca 4 bar i de lokala näten. Nova Naturgas årliga import av naturgas uppgår till ca 900 miljoner m³ vilket motsvarar cirka 10.3 TWh. Detta kan ställas i proportion till Sveriges totala energibehov om totalt cirka 500 TWh/år.

Öresundskrafts naturgasnät är ca 23 mil långt och ansluts till stamnätet vid tre mät- och reglerstationer belägna i Mörarp, Bårslöv samt Hasslarp. Det byggs för närvarande en busstop på Våla Södra (se Fleninge/Ödåkra i figur 1) där ett 60-tal stadsbussar skall kunna tanka biogas/naturgas. Denna depå skall stå klar sommaren 2005. De aktuella stadsbussarna har tankar för natur/biogas och dessa tankar håller ett maximalt tryck av 300 bar då de är fulltankade. Eftersom det är möjligt att bussarna kan få enbart anrikad biogas från depån är det viktigt att utreda i vilket tillstånd denna gas kommer att befinna sig i vid olika betingelser.

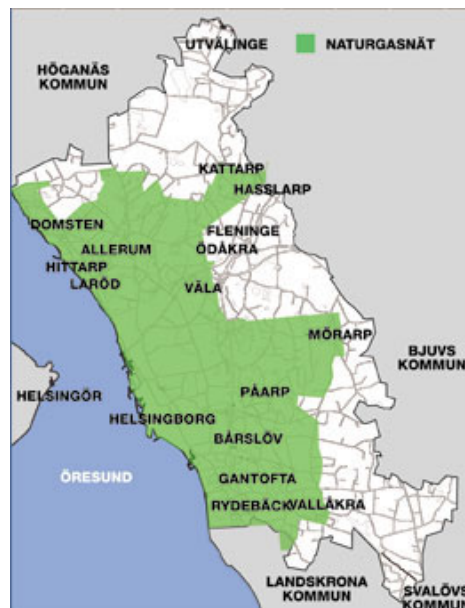


Fig.1. Naturgasnätet i Helsingborg.

3 Problembeskrivning

Om daggpunkten nås för anrikad biogas i en gastank kommer det att bildas en vätskefas och en gasfas. Den gasfas som är närvarande då systemet befinner sig i tvåfasområdet kommer att ha en annan sammanställning än den anrikade biogasen. Vidare kommer den i tvåfasområdet bildade vätskefasen att övergå till gasfas om tillståndet för systemet ändras, d.v.s. om trycket och/eller temperaturen ändras tillräckligt. *Problemet kan således sammanfattas till att om daggpunkten för den aktuella gasblandningen nås så kan detta, beroende på var det inträffar, skapa problem för kompressorer och lagringstankar. Vidare kommer den för motorn tillgängliga gasblandningen att avvika från den för den anrikade biogasen om kondensation sker i fordonets gastank.*

Att man önskar undvika vätska i kompressorer är självklart då det ger upphov till välkända problem. Vad det gäller närvaro av en vätskefas i lagringstankar är det främst risken för eventuell korrosion som måste beaktas samt det faktum att gasen ändrar sammansättning.

Sker kondensation i ett fordons gastank kan detta medföra problem eftersom de olika beståndsdelarna i gasen påverkar motoroktantalet, MON, för gasblandningen på olika sätt. Motoroktantalet för biogas som används till snabbgående ottomotorer har krav på sig att vara³ 130.

Motoroktantalet beräknas enligt⁴ (där namnen refererar till molbråk av aktuell gas):

$$\text{MON} = 137.78 \cdot \text{metan} + 29.948 \cdot \text{etan} - 18.193 \cdot \text{propan} - 167.062 \cdot \text{butan} + 181.233 \cdot \text{koldioxid} + 26.994 \cdot \text{kvävgas}$$

Det är således uppenbart att om man riskerar få en gasblandning med förändrat propaninnehåll p.g.a. att man nått daggpunkten så kan detta leda till förändring av MON-talet vilket kan leda till dålig motorgång.

Uppgiften som således måste lösas är att konstruera och undersöka daggpunktskurvans utseende för den anrikade biogasen som representerar ”worst-case”. Med andra ord en uppgraderad biogas som initialt består av 96 vol% metan och 4 vol% koldioxid som sedan uppblandas med gasol.

³ Enligt SS 15 54 38, utgåva 1

⁴ Enligt ISO 15403

4 Teori bakom daggpunkt och bubblpunkt

När en gasblandning utsätts för höga tryck samt låg temperatur händer det inte alltför sällan att gasblandningen kondenserar. Resultatet blir en blandning av en vätskefas och en gasfas.

Det är viktigt att känna till att de olika faserna ofta får en molsammansättning som skiljer sig åt, dvs. andelen molprocent av ett ämne i gasfasen skiljer sig från andelen molprocent av samma ämne i vätskefasen. Detta beror på att de ingående ämnena har olika flyktighet. Den komponent som har högst flyktighet återfinns med hög procentandel i gasfasen och den komponenten med låg flyktighet återfinns till stor del i vätskefasen. Ofta används begreppet relativ flyktighet för att beskriva förhållandet mellan de ingående ämnenas respektive flyktighet.

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}$$

Här är $\alpha_{1,2}$ den relativa flyktigheten för en binär blandning av komponenterna 1 och 2. Molbråken för respektive komponent i gasfasen representeras av y_i , samt för vätskefasen x_i . För en ideal lösning kan Raoult's lag tillämpas ($P_i = P \cdot y_i = x_i \cdot P_i^\circ$) vilket leder till att den relativa flyktigheten för ett tvåkomponentsystem kan beskrivas enligt:

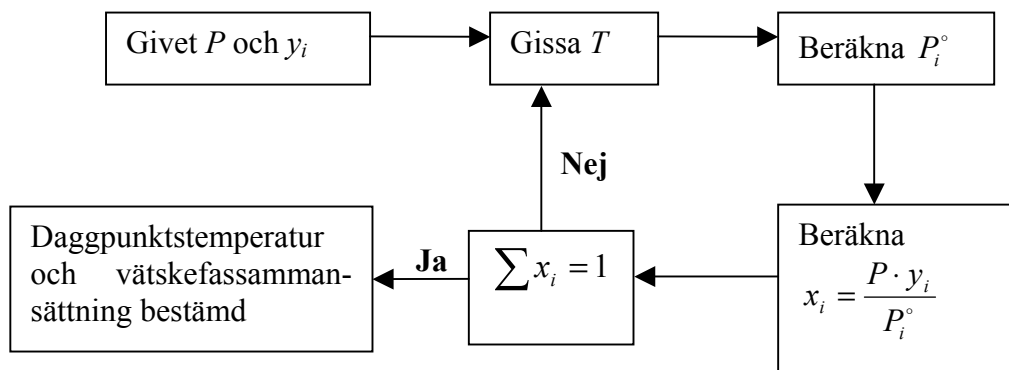
$$\alpha_{1,2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ}$$

(P_i och P_i° är partialtrycket respektive ångtrycket för komponent i vid en viss temperatur.)

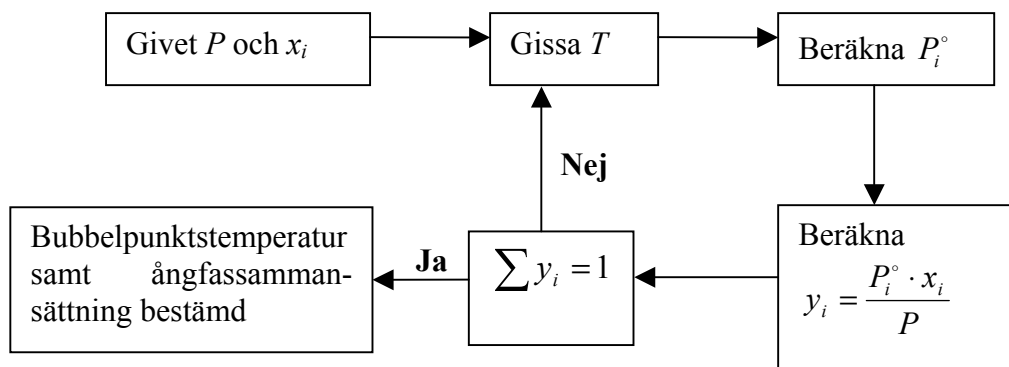
Med andra ord kan den relativa flyktigheten beskrivas m.h.a. förhållandet mellan ångtrycken. För en binär blandning benämns den komponenten med högst ångtryck som lättflyktig komponent och den med lägre ångtryck som svårflyktig komponent. Ångtryck för olika ämnen beräknas enklast enl. Antoines ekvation:

$$\ln(P_i^\circ) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

De ingående parametrarna A_i , B_i och C_i finns tabellerade i litteratur för olika ämnen. Med ovan nämnda samband kan nu en daggpunktskurva samt en bubblpunktskurva beräknas för t.ex. en binär blandning. Ett flödesschema för sådana beräkningar beskrivs på nästa sida.



Dagpunktskurvan beräknas genom en iterativ lösningsmetod. Här anses blandningen vara ideal, vilket inte alltid är fallet men resultatet som erhålls ger ändå en fingervisning om systemets egenskaper. Metoden utgår ifrån att tryck och gassammansättning är känd. En gissad dagpunktstemperatur leder till att ångtrycken kan beräknas och om den erhållna molbråkssumman är lika med ett har rätt dagpunktstemperatur erhållits. Motsvarande flödesschema för bubblpunktsskurvan ges nedan:



Beräkningar av dagpunkts- och bubbelpunktskurvan för ett binärt system som kan anses uppvisa ideala blandningsförhållanden resulterar typiskt i grafen som återfinns på nästa sida.

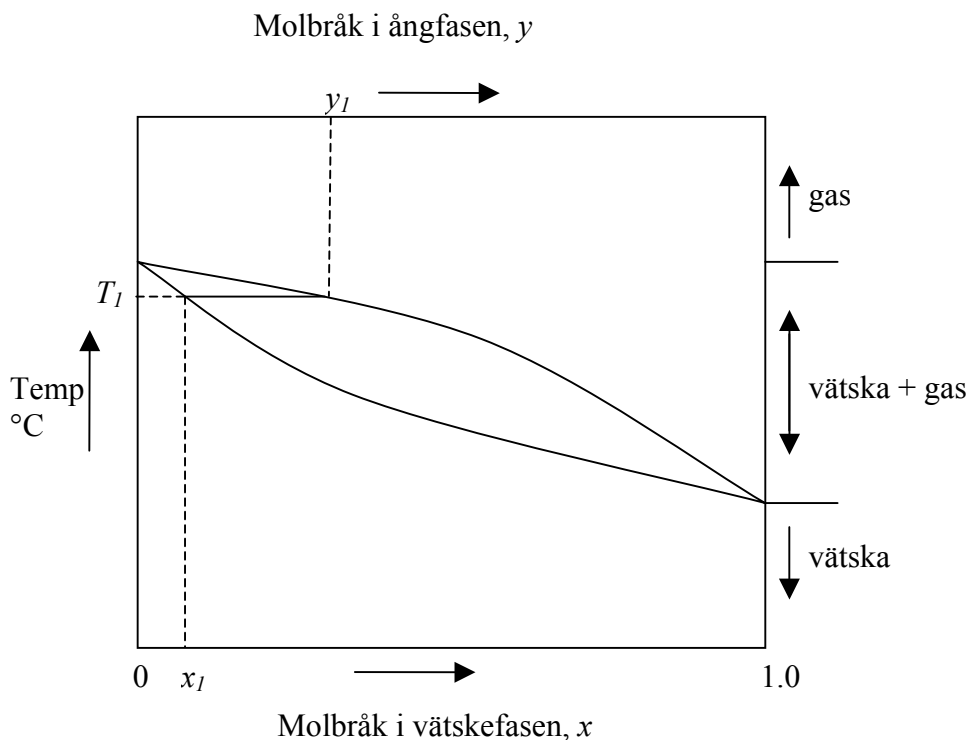


Fig.2. Exempel på kondensation av binär gasblandning.

Den övre kurvan beskriver koncentrationen (y) av det lättflyktiga ämnet i ångfasen. Kurvan kallas även för daggpunktskurvan och beskriver det tillstånd då den första vätskedroppen bildas när temperaturen sänks till kondensationstemperatur. Den nedre kurvan beskriver koncentrationen (x) av det lättflyktiga ämnet i vätskefasen samt när den första ångbubblan bildas då temperaturen höjs till förångningstemperaturen. Kurvan benämns bubbelpunktskurva. Notera att kurvorna är beräknade för ett visst konstant totaltryck P . Kurvorna kommer att förskjutas och ändra utseende för andra tryck.

Ett exempel åskådliggjord i figur 2 beskriver kondensationen av en binär gasblandning, t.ex. systemet metan-propan. Metan är här den lättflyktiga komponenten och dess ångsammansättning är initialt y_1 . Då temperaturen överstiger T_1 återfinns enbart ångfas i systemet. Sänks temperaturen till T_1 nås daggpunkten och vätskedroppar börjar falla ut. De första vätskedropparna får en metansammansättning motsvarande x_1 . Detta är ett betydligt lägre molbråk än för motsvarande ångfas vilket betyder att denna vätskesammansättning innehåller en högre andel av den mer svårflyktiga komponenten propan. Således ansamlas svårflyktiga komponenter i vätskefasen.

4.1 Fasdiagram P,T

Med hjälp av tidigare beräkningar där bubbelpunkten och daggpunkten tagits fram kan även ett fasdiagram konstrueras för en blandning av olika ämnen. Trycket ansågs tidigare vara konstant, och för detta tryck ges en daggpunkt om gassammansättningen är känd eller en bubbelpunkt om vätskesammansättningen är känd. Ökas eller sänks däremot trycket kommer daggpunkten resp. bubbelpunkten att förskjutas trots att samma blandningsförhållande råder. Genom att iterativt lösa en mängd sådana beräkningar där trycket varierar kan ett fasdiagram byggas upp. Ett fasdiagram för biogas (65 mol% metan och 35 mol% CO₂) finns återgivet nedan:

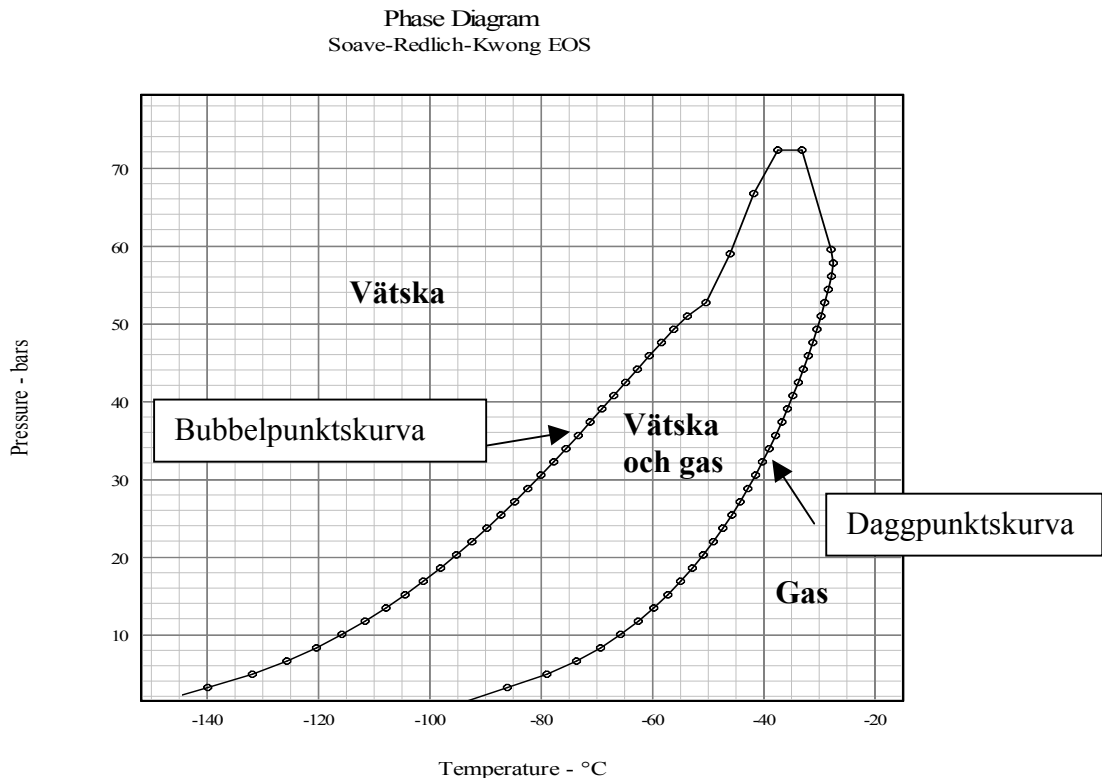


Fig.3. Fasdiagram för biogas (65 mol% metan och 35 mol% CO₂).

Beräkningen är utförd i datorprogrammet FlashCalc och tillståndsekvationen Soave-Redlich-Kwong används för att beräkna fasdiagrammet. Mer om tillståndsekvationer och ickeideala blandningar med aktivitetsfaktorer finns beskrivet i nästa kapitel.

Diagrammet ovan förutsätter att gas och vätskesammansättningen är densamma. Detta leder till att en gas med en viss sammansättning har en daggpunkt vid temperaturen T_l (se fig.2) samtidigt som en vätska med samma sammansättning ($x_i = y_i$) har en bubbelpunktstemperatur lägre än T_l . Bubbelpunktskurvan återfinns således vid lägre temperaturer än daggpunktskurvan, se fig.3.

Fasdiagrammet beskriver bubbelpunktskurvan samt daggpunktskurvan för biogas. En temperatur över -27.5°C leder till att biogasblandningen inte riskerar att kondensera oavsett vilket tryck den befinner sig under. Ett tryck över 72 bar leder också det till att ingen kondensationsrisk föreligger, gasblandningen befinner sig i ett s.k. superkritiskt tillstånd. I detta tillstånd har fluiden⁵ en vätskeliknande densitet men dess viskositet är betydligt lägre än för motsvarande vätska. Därmed kan fluiden varken anses vara i gasfas eller vätskefas. Framförallt finns ingen fassetparation i den bemärkelsen att två olika faser med olika blandningsförhållanden återfinns på samma gång. Det superkritiska tillståndet infinner sig då gasen befinner sig över det kritiska trycket samt den kritiska temperaturen.

För en gasblandning med en temperatur över den kritiska temperaturen är den kinetiska energin hos gasen så hög att den överstiger de intermolekylära attraktionskrafterna. Detta leder till att ingen vätskefas kan förekomma över den kritiska temperaturen för gasen.

4.2 Reala gasblandningar

För gasblandningar uppvisande reala egenskaper, dvs. de avviker från ideala gasers egenskaper, måste hänsyn till detta tas när fasdiagram beräknas. En liknande iterativ procedur, som är beskriven i kapitel 4, kan tillämpas för att beräkna daggpunktskurva m.m. även för reala gaser men med viss modifikation. Till exempel måste fasjämvikten korrigeras om vätskeblandningen uppvisar ickeideala egenskaper. Detta leder till att en aktivitetsfaktor γ introduceras i följande samband:

$$x_i = \frac{P \cdot y_i}{\gamma_i \cdot P_i^{\circ}}$$

Med andra ord får vätskefasen en något annorlunda sammansättning jämfört med det ideala fallet. Detta leder till att den iterativa proceduren beskriven i kapitel 4 försvåras något när även aktivitetsfaktorn skall bestämmas för olika temperaturer. Aktivitetsfaktorn γ beskriver i vilken grad vätskeblandningen avviker från en ideal blandning och bestäms ur diverse termodynamiska samband där bl.a. Gibbs energi ingår. Fasdiagrammen över biogas har beräknats med hänsyn tagen till aktivitetsfaktorerna.

Det bör nämnas att den övre delen av fasdiagrammet, närmare bestämt övre delen av bubbelpunktskurvan, är en uppskattning för att få ett någorlunda estetiskt utseende på fasdiagrammet. Ett fasdiagram utan denna uppskattning presenteras på nästa sida.

⁵ När gasen befinner sig under väldigt höga tryck (superkritiskt tillstånd) försvinner gasens normala egenskaper och gasen kan då istället benämnas fluid.

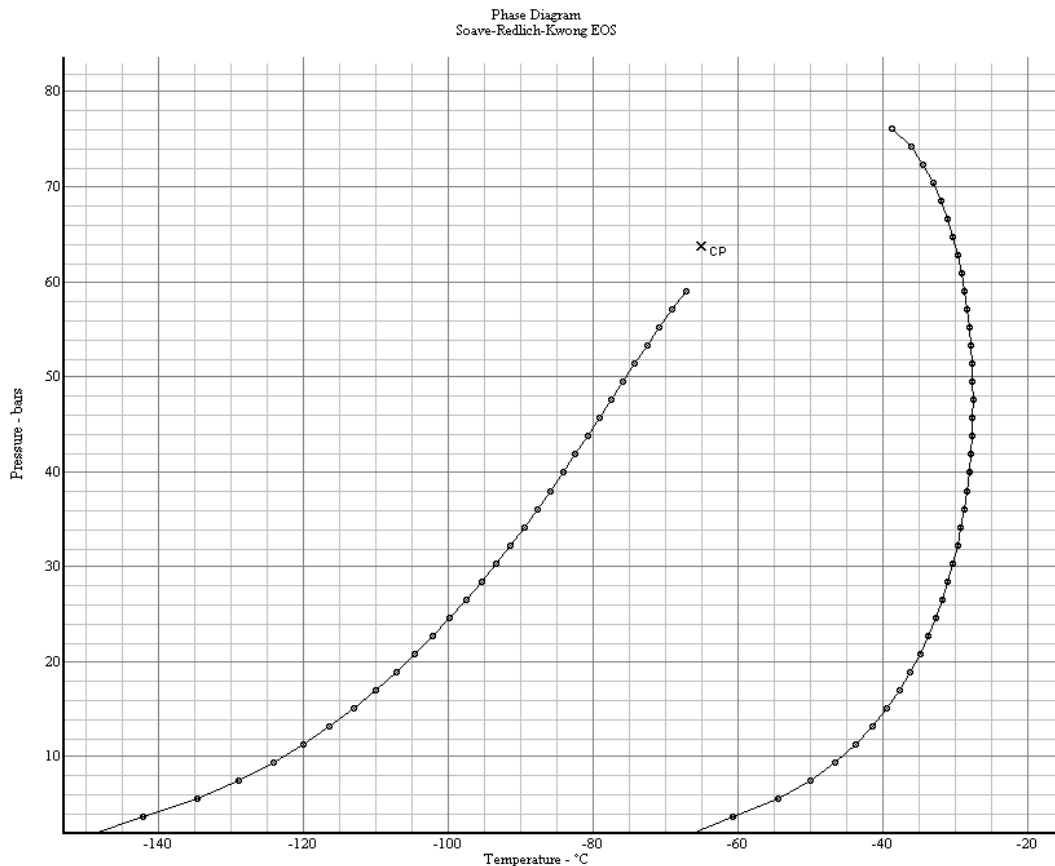


Fig.4. Fasdiagram utan uppskattning av kurvorna nära den kritiska punkten.

Figur 4 återger ett fasdiagram för en gasblandning mestadels bestående av metan-propan. Vid temperaturer över den kritiska temperaturen $T_C \approx -65^\circ\text{C}$ kan ingen vätska återfinnas, vilket nämnts tidigare, och därmed ingen bubbelpunkt. Det bör däremot poängteras att daggpunktskurvan gäller för temperaturer och tryck över den kritiska punkten markerad i diagrammet med x_{CP} . Detta beror på att det bildade kondensatet inte har samma sammansättning som gasen för övrigt och således inte samma kritiska punkt.

4.3 Om FlashCalc

FlashCalc är en kommersiell programvara som är utvecklat av Momentum Engineering Software Inc. Programmet möjliggör beräkningar av t.ex. fasdiagram, vätskedensitet, entalpier osv. för en godtycklig blandning. Detta program har använts för att skapa fasdiagrammen.

Som alltid använder olika programvaror olika värden på t.ex. värmevärde och aktivitetsfaktorer och just aktivitetsfaktorer kan ha en inverkan på fasdiagrammen särskilt då den i denna rapport diskuterade gasen innehåller koldioxid vilket är en polär molekyl.

Författarna har dock jämfört programmets fasdiagram mot det kommersiella programmet HYSYS, ett välrenommerat program inom processindustrin, och funnit att korrelationen mellan dessa två när det gäller fasdiagram är mycket hög. Detta har skapat förtroende för FlashCalc som programvara när det gäller daggpunktsberäkningar vilket även Momentum Engineering pekar på då de hävdar att ett flertal författare till den senaste API standard 14.1 använder sig av FlashCalc.

5 Beräkning av den anrikade gasens sammansättning

Som beskrivits under kapitel 3 är det av intresse att undersöka dagpunktskurvan för den anrikade blandningen som representerar ”worst-case”. Denna gas erhålls då man startar från en uppgraderad biogas bestående av 96 vol% metan. För att förenkla beräkningen antas att den uppgraderade biogasen enbart består av metan och koldioxid samt att man kan likställa volymprocent med molprocent. Förenklingarna medför försumbar påverkan på resultatet.

5.1 Beräkning av anrikad gas med ursprung från 96%-ig biogas

Uppgraderad biogas med ett sammansättning av 96 vol% metan och 4 vol% koldioxid benämns nedan ”biogas 96”.

$$\begin{array}{ll} \text{Undre värmevärde för biogas 96,} & H_u = 9.57 \text{ kWh / Nm}^3 \\ \text{Undre värmevärde}^6 \text{ för propan 95,} & H_u = 26.0 \text{ kWh / Nm}^3 \\ \text{Undre värmevärde}^7 \text{ för naturgas,} & H_u = 11.1 \text{ kWh / Nm}^3 \end{array}$$

Beräkning av andel biogas 96 som skall blandas med propan 95 för att uppnå ett värmevärde som motsvarar naturgas (11.1 kWh / Nm³):

$$x \cdot H_{u, \text{Biogas}96} + (1 - x) \cdot H_{u, \text{Propan}95} = H_{u, \text{naturgas}} \Rightarrow$$

$$x \cdot 9.57 + (1 - x) \cdot 26.0 = 11.1 \Rightarrow$$

$$26.0 - 11.1 = (26.0 - 9.57)x \Rightarrow$$

$$x = 0.906878$$

Således skall 0.906878 delar biogas 96 blandas med 0.093122 delar propan 95 för att den nu anrikade gasblandningen skall ha ett undre värmevärde motsvarande den för naturgasen. Sammansättningen för den anrikade gasen blir då (i molbråk⁸):

$$0.906878 \cdot \begin{bmatrix} 0.96 \\ 0.04 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_4 \\ CO_2 \end{bmatrix} + 0.093122 \cdot \begin{bmatrix} 0.97 \\ 0.012 \\ 0.015 \\ 0.003 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_3H_8 \\ C_2H_6 \\ C_4H_{10} \\ C_5H_{12} \end{bmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{bmatrix} 0.87060288 \\ 0.03627512 \\ 0.09032834 \\ 0.001117464 \\ 0.00139683 \\ 0.0002797 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_4 \\ CO_2 \\ C_3H_8 \\ C_2H_6 \\ C_4H_{10} \\ C_5H_{12} \end{bmatrix} \Rightarrow H_{u, \text{Anrikad } 96} = 11.1 \text{ kWh / Nm}^3$$

$\Sigma=1.00$

⁶ Beräknat vid en typsammansättning av 97 % propan

⁷ Sammansättning enligt Nova Naturgas, se appendix

⁸ molbråk * 100 = mol%

Den anrikade gasen kommer alltså att innehålla 9 mol% propan vilket är att jämför med den naturgas som distribueras från Nova Naturgas vilken innehåller 2.97 mol% propan.

5.2 Beräkning av anrikad gas med ursprung från 97%-ig biogas

Uppgraderad biogas med ett sammansättning av 97 vol% metan och 3 vol% koldioxid benämns nedan ”biogas 97”.

Undre värmevärde för biogas 97, $H_u = 9.67 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$

Enligt samma princip som innan:

$$x \cdot H_{u, \text{Biogas}97} + (1 - x) \cdot H_{u, \text{Propan}95} = H_{u, \text{naturgas}} \Rightarrow$$

$$x = 0.91243$$

Och sammansättningen blir:

$$\begin{bmatrix} 0.885057 \\ 0.027372 \\ 0.084943 \\ 0.001050 \\ 0.001313 \\ 0.000267 \\ \Sigma=1.00 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_4 \\ CO_2 \\ C_3H_8 \\ C_2H_6 \\ C_4H_{10} \\ C_5H_{12} \end{bmatrix} \Rightarrow H_{u, \text{Anrikad } 97} = 11.1 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$$

En anrikad biogas 97 kommer alltså att ha 8.49 mol% propan. Typsammansättningen för naturgasen är⁹:

$$\begin{bmatrix} 0.8760 \\ 0.0668 \\ 0.0297 \\ 0.0100 \\ 0.0019 \\ 0.0120 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_4 \\ C_2H_6 \\ C_3H_8 \\ C_4H_{10} \\ C_5H_{12} \\ CO_2 \end{bmatrix}$$

Halterna av etan kommer att vara mycket lägre för anrikad biogas 96 och biogas 97 än den för naturgas men halten propan kommer att vara ca tre gånger större. Detta leder till att dagpunktskurvan förskjutas åt höger i diagrammet (för biogaserna jämför med naturgas) eftersom propan är ett tyngre kolväte än etan.

⁹ iso- och n-butan redovisas tillsammans, analogt för iso- och n-pentan

6 Fasdiagrammet för anrikad biogas 96

För de aktuella blandningarna av uppgraderad biogas respektive anrikad biogas visar det sig att daggpunktstemperaturen skiljer sig väsentligt åt. Detta har sin grund i den ökade halten av propan i blandningen vilket är ett resultat från att försöka uppnå efterfrågat värmevärde på gasblandningen. Propan har ett väsentligt lägre ångtryck än metan vid olika temperaturer, detta leder till att propan är den svårflyktiga komponenten i blandningen och således ansamlas en större andel propan i vätskefasen vid kondensation av gasen. Nedan återges först fasdiagrammet för uppgraderad biogas (96 mol% CH₄ resp. 4 mol% CO₂).

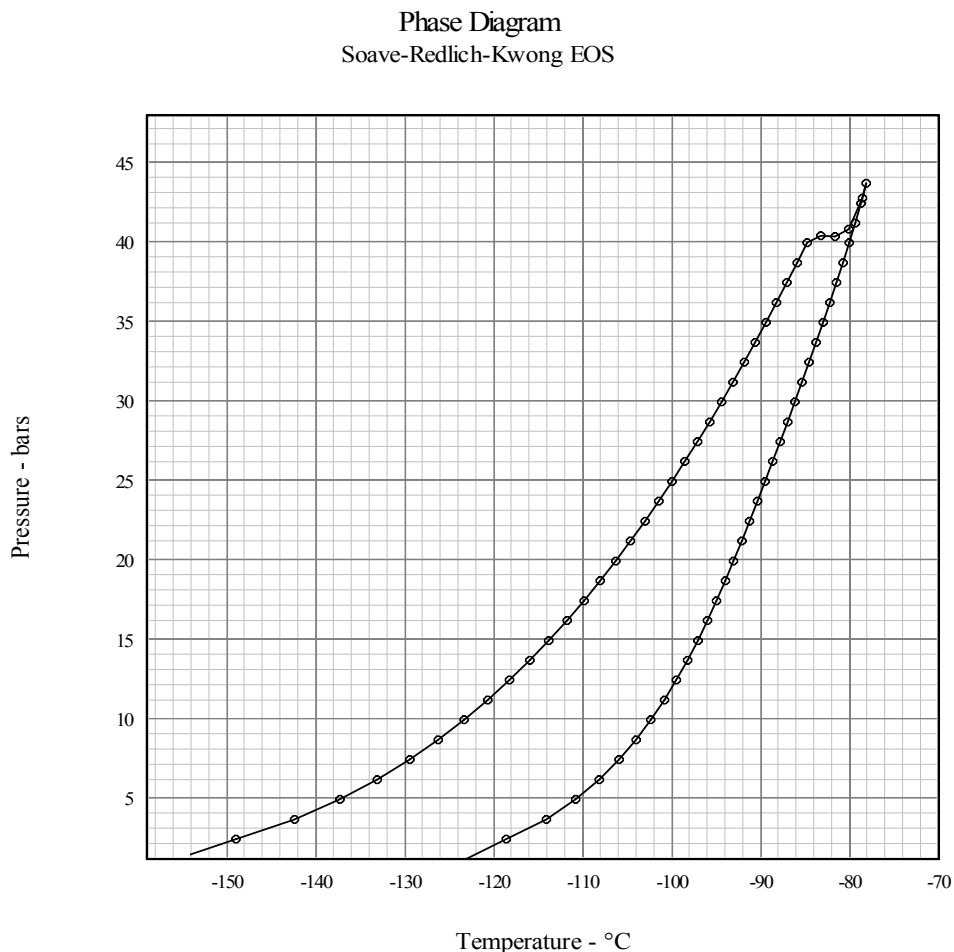


Fig. 5. Fasdiagram för uppgraderad biogas (96 mol% CH₄ resp. 4 mol% CO₂).

Diagrammet visar att det praktiskt taget inte finns någon risk för kondensation av kolväten under normala förhållanden i uppgraderad biogas. Detta då temperaturen inte förväntas sjunka under -80°C. Över 45 bars tryck föreligger heller ingen kondensationsrisk då detta tillstånd är ett superkritiskt tillstånd, där vätska och gas inte kan särskiljas.

Phase Diagram
Soave-Redlich-Kwong EOS

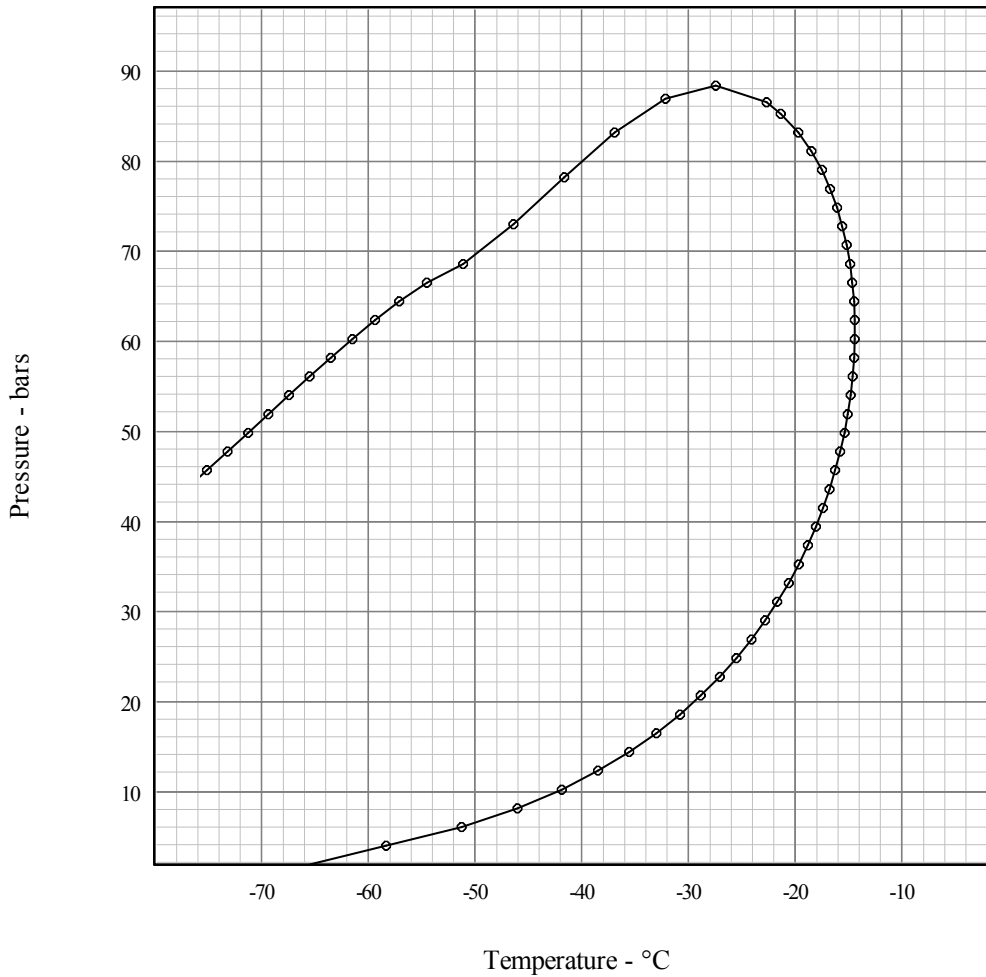


Fig.6. Fasdiagram för anrikad biogas 96 med ett värmevärde på $11.1 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$.

För fallet med anrikad biogas 96 ändras fasdiagrammet markant. Från fig.6 kan daggpunkts och bubbelpunktskurvan för anrikad biogas 96 utläsas. Vid tryck mellan 35 och 85 bar finns en viss kondensationsrisk. Om gasblandningen t.ex. håller en temperatur på -15°C och samtidigt har ett tryck på 60 bar skulle detta således leda till att kolväten kondenserar. Detta kondensat skulle få en propanfraktion av hela 48 mol%. Däremot kondenserar endast 0.3 mol% av den totala gasmängden vid denna temperatur.

Ytterligare beräkningar visar att ännu lägre temperaturer på gasen vid ett tryck av 60 bar leder till att en större andel av gasen kommer att kondensera. Samtidigt som mer och mer av propangasen faller ut i vätskefas kommer metanhalten anrikas i gasfasen. Detta leder i sin tur till bl. a ett förändrat oktantal och ett förändrat effektivt värmevärde.

Nedan presenteras resultat från ytterligare beräkningar av kondensationstillstånd vid 60 bar.

Molprocent av biogasen som har kondenserat, P = 60 bar

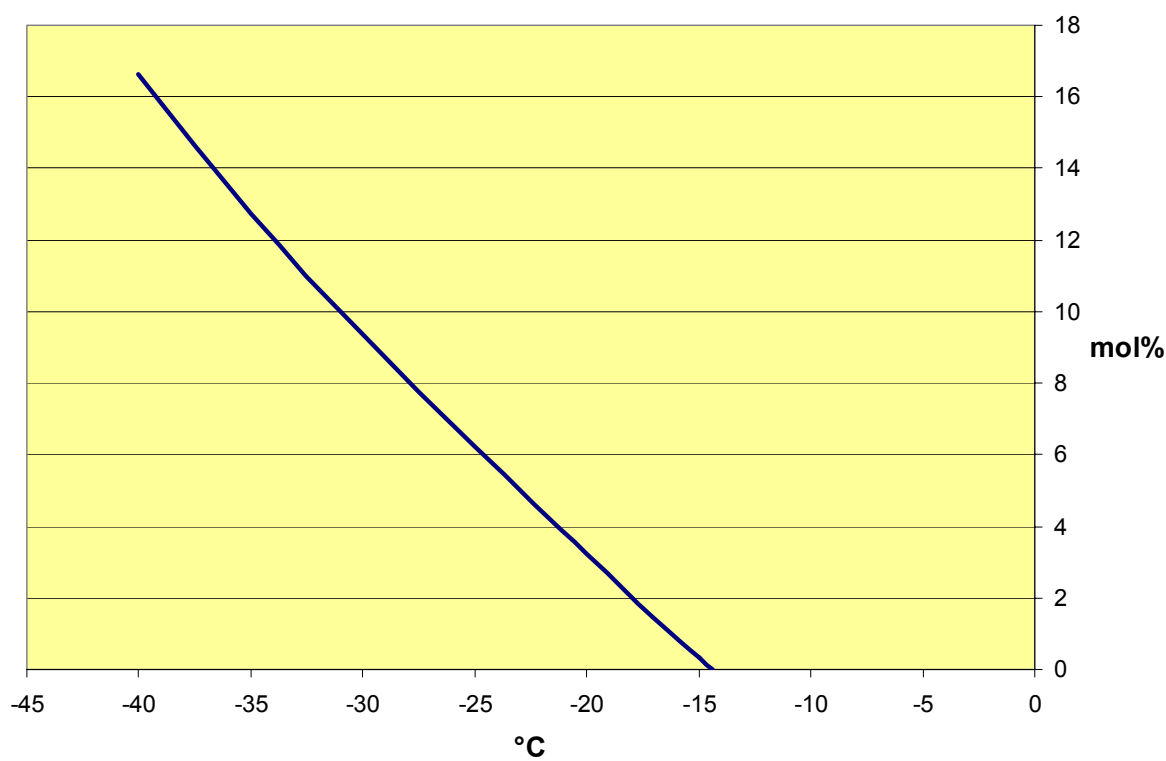


Fig. 7. Diagrammet visar andelen kondenserad anrikad biogas 96 vid olika temperaturer vid ett tryck på 60 bar.

Figur 7 visar tydligt att andelen vätskefas ökar med sjunkande temperaturer. Dock är andelen tämligen begränsad vid moderata temperaturer. D.v.s. endast runt 6 mol% av biogasen kondenserar vid en temperatur på -25°C och ett tryck på 60 bar, resten av biogasen är kvar i gasfas, dock med en något förändrad sammansättning.

Andel propan i kvarvarande ångfas, P = 60 bar

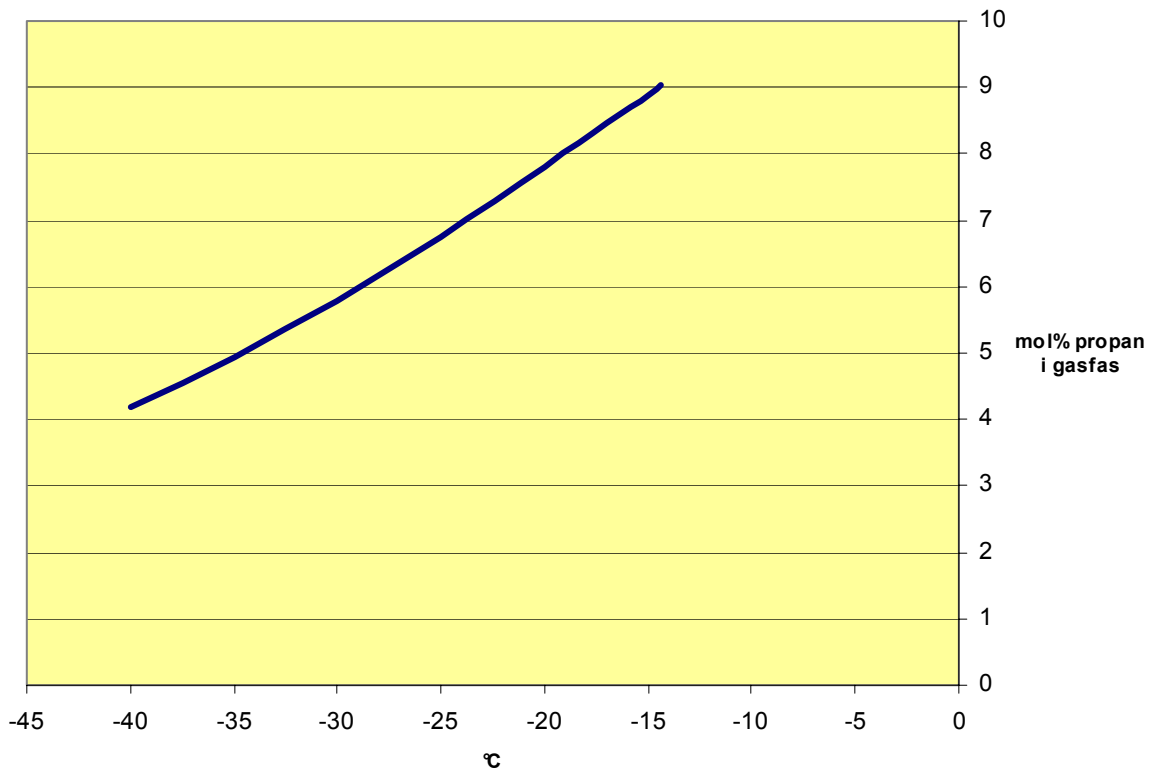


Fig.8. Diagrammet beskriver andelen propan i gasfasen för anrikad biogas 96 vid olika temperaturer vid ett tryck på 60 bar.

Då propan har ett lägre ångtryck än metan kommer propan att vara den svårflyktiga komponenten av de två och således ansamlas i vätskefasen. Detta leder i sin tur till att propan urlakas ur gasfasen vilket fig.8 visar på. Ett resultat av detta är att oktantalet och värmevärdet kommer att förändras vid låga temperaturer. På nästa sida visas ett diagram som beskriver oktantalet för biogasen vid olika temperaturer.

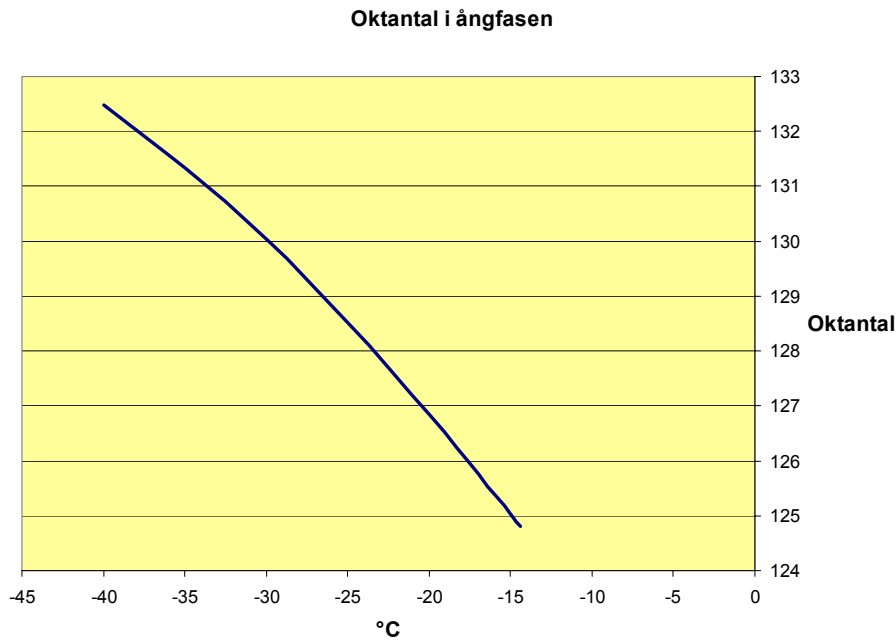


Fig.9. Oktantalet varierar då framförallt propan kondenserar och urlakas ur gasfasen. Diagrammet är framtaget för anrikad biogas 96 vid ett tryck på 60 bar.

Samtidigt som andelen propan minskar i ångfasen, vid en kondensation av biogas, minskar även värmevärdet. Detta har sitt ursprung i att propan har ett mycket högre värmevärde än metangas, vilket är anledningen till att propan används för att höja värmevärdet på biogasen. Värmevärdet kommer inte att variera i någon stor utsträckning då endast en liten andel av biogasen kondenserar vid rimliga temperaturer. Nedan presenteras variationen av värmevärdet då anrikad biogas 96 vid 60 bar kondenserar, dvs. den återstående gasfasens värmevärde återges i diagrammet.

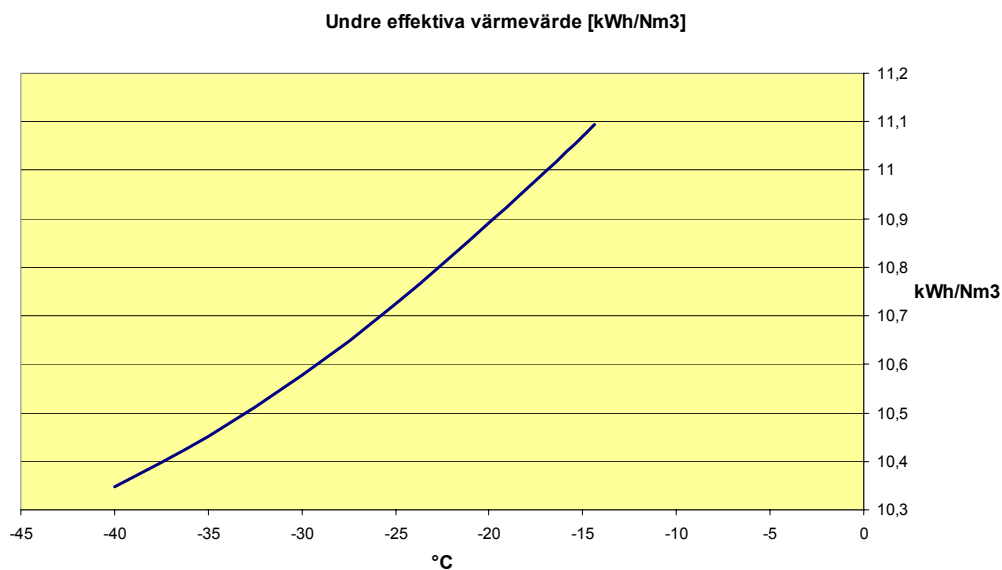


Fig.10. Undre effektiva värmevärde för gasfasen av anrikad biogas 96 då man når tvåfasområdet vid 60 bar och olika temperaturer.

7 Fasdiagrammet för anrikad biogas 97

Nedan återges fasdiagrammet för anrikad biogas 97 beräknad med Soave-Redlich-Kwong som tillståndsmo-
dell.

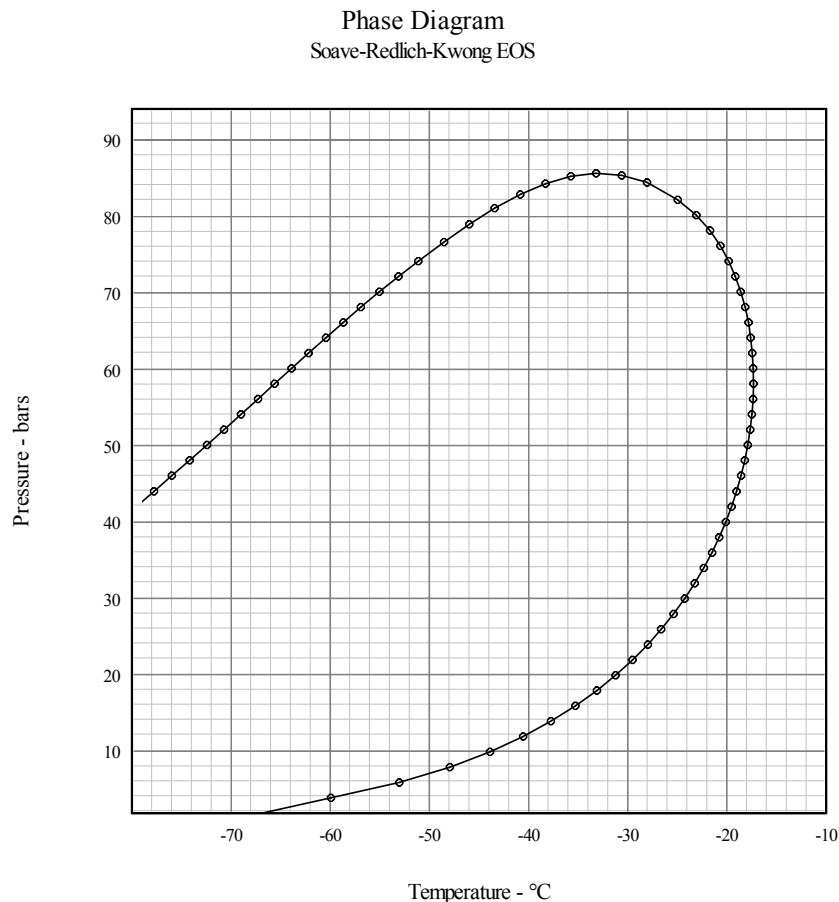


Fig.11. Fasdiagrammet för anrikad biogas 97 beräknad med SRK som tillståndsekvation.

Som diagrammet visar föreligger det kondensationsrisk inom ett tryckintervall av 40-75 bar om temperaturen är -20°C . Det går även att utläsa att den lägsta temperatur som tillåts innan kondensation är ca -17°C vid 60 bar. Andel gas som har kondenserat samt sammansättningen på kondensat och gasfas framgår av tabell 1. 1.35 molprocent av anrikad biogas 97 har kondenserat vid -20°C @ 60 bar

Tabell 1. Sammansättning av gasfas och vätskefas (mol%) vid kondensation (-20°C @ 60 bar).

	Gasfas	Vätskefas
Metan	89,19	45,16
Propan	7,96	47,48
Butan	0,1	1,81
Pentan	0,017	0,76
Koldioxid	2,71	4,77

Det är således en mycket liten del av gasen som kondenserar vid dessa betingelser. Noterbart är att den tillgängliga gasen vid detta tillstånd kommer att ha en propanhalt på 7.96 mol% vilket är att jämför med 8.49 mol% för anrikad biogas 97. Det effektiva värmevärdet för den gasfas som finns i tvåfasområdet kommer att vara $10.97 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$.

8 Tillståndsmodeller

Fasdiagrammen för de gasblandningar som finns redovisade i rapporten bygger på en tillståndsmodell kallad Soave-Redlich-Kwong (SRK). Ett flertal andra tillståndsmodeller kan användas för att skapa fasdiagram så som:

- Redlich-Kwong (RK)
- Peng-Robinson (PR)

Var och en av de olika tillståndsekvationerna har sina fördelar och nackdelar. Tillståndsmodellen enligt RK är väl lämpad för beräkningar av termiska och volymetriska egenskaper men den ger tyvärr inte goda resultat vid ånga-vätskajämvikter som en följd av det svaga temperaturberoendet av de i ekvationen ingående parametrarna.

SRK modellen är en modifiering av RK där det har införts ett starkare temperaturberoende. Detta innebär i princip att ekvationen tvingas följa experimentellt uppmätta ångtryck för rena ämne genom införandet av en parameter kallad *acentriska faktorn*. SRK lämpar sig väl för beräkning av ånga-vätskajämvikter och för beräkningar nära den kritiska punkten men ger ofta dåliga värden vid beräkning av vätskefasdensiteter.

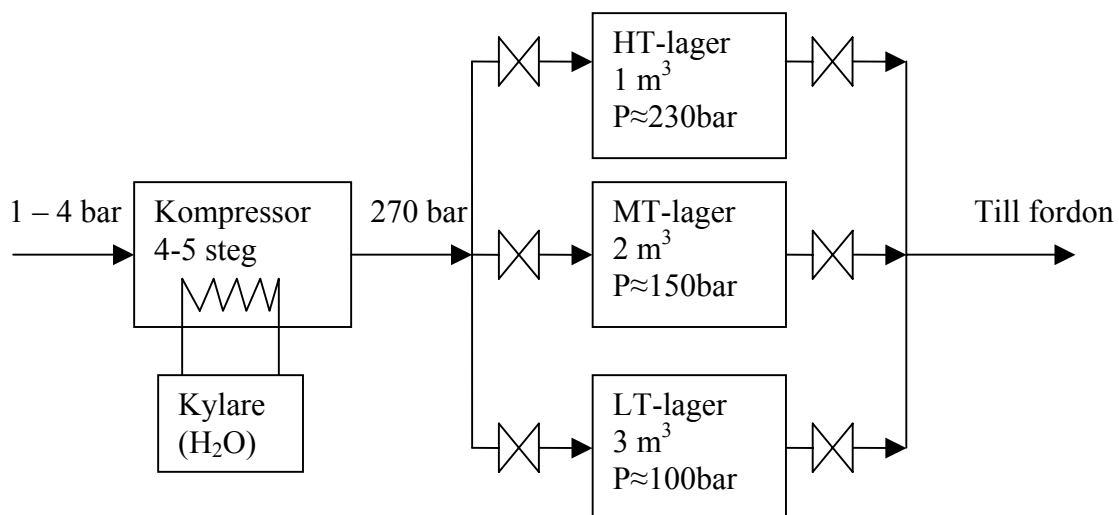
PR modellen har stora likheter med SRK och ger även den goda resultat vid beräkning av ångtryck och ånga-vätskajämvikter. I syfte att få en sensitivitetsanalys av fasdiagrammen har även PR modellen använts för att skapa fasdiagram för anrikad biogas 96 och anrikad biogas 97. Dessa grafer finns åskådliggjorda i appendix och visar att det inte skiljer mer än någon grad Celsius från de diagrammen skapade med SRK, då tvåfasområdet inträder.

9 Tankstationer för fordonsgas

En typisk tankstation för fordonsgas består av ett eller flera lager av bio/naturgas samt en eller flera kompressorer som matar dessa lager med komprimerad gas. För enkelhetens skull undersöks här den mest generella typen av tankningsstation för gasdrivna fordon.

Från ett lokalnät levereras gas med ett tryck på ca 4 bar. För att gasen skall kunna tankas till fordon krävs att den genomgår en tryckhöjning. Ofta sker detta med hjälp av en kolvkompressor som arbetar i 4 – 5 steg. I varje steg höjs i regel trycket med ca 4 ggr.

En tankstation är även försedd med ett lager för att öka tankningskapaciteten vid höga belastningar dvs. många fordon besöker tankstationen. Lageruppbyggnaden består ofta av ett så kallat trebankssystem. Detta system utformas med tre separata lagringsvolymerna med ett inbördes volymförhållande på 1:2:3. Samtidigt har de tre lagren olika arbetstryck och de benämns därför för högtryckslager, mellantryckslager, respektive lågtryckslager. Högtryckslagret har den minsta volymen (typiskt 1 m³) medan de övriga har 2 respektive 3 m³ lagringsvolym. Nedan ses en schematisk bild över detta system.



Under normala belastningsförhållande har de olika lagren ett tryck på ca 230, 150 respektive 100 bar. Om tankstationen inte utnyttjas, t.ex. nattetid, kan i vissa fall trycket i samtliga lager ligga på 270 bar. Detta för att dels förbereda för kommande belastningstoppar men också pga. att långa drifttider på kompressorn efterfrågas. Kompressorn är ofta försedd med ett vätske- och oljeavskiljningsfilter och detta filtersystem behöver långa drifttider för att nå hög verkningsgrad. Drifttider på 12–14 timmar är därför inte ovanligt för en kompressor och dess filtersystem.

Kompressorn matar vanligtvis högtryckslagret först och när detta lager är fyllt slår ventiler över matningen till mellantryck respektive lågtryck för att även fylla dessa lager. Notera att det finns olika varianter på i vilken sekvens de olika lagren tankas. Ett lager är ofta uppbyggt av ett flertal parallellkopplade gasflaskor. För lågtryckslagret krävs ca 40 gasflaskor á 70 liter för att uppnå en volym på ca 3 m³. Dessa flaskor är typiskt placerade i horisontalläge och i kvadratisk formering ovanpå varandra och bildar på så vis ett "batteri" med flaskor.

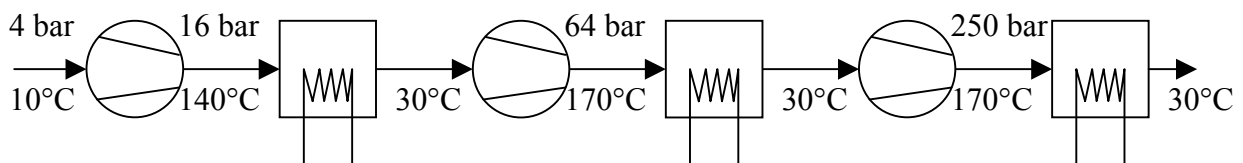
Under ett tankningsförlopp av ett fordon levererar tankstationen först gasen från lågtryckslagret för att sedan slå över till mellantryckslagret respektive högtryckslagret när så erfordras. Detta regleras automatiskt med hjälp av ventiler placerade efter de olika lagren som vid ett visst differentialtryck öppnas och på så vis tillåter att gasen levereras från ett lager med högre tryck.

Enligt det fasdiagram för anrikad biogas 96 som tagits fram i denna rapport kan man se att det föreligger en viss kondensationsrisk om lagret har ett tryck på 60 bar och samtidigt en temperatur på -16°C . Detta tillstånd är inte helt otänkbart att uppnå i t.ex. lågtryckslagret. Ett normalt arbetstryck i detta lågtryckslager är ca 100 bar men under höga belastningar kan eventuellt trycket minska till ca 60 bar. Om så sker och det samtidigt är väldigt kallt ute kan gasen eventuellt kondensera. Det är också viktigt att komma ihåg att temperaturen i ett lager kan sjunka väldigt mycket när lagret töms på gas.

Skulle kondensation förekomma vid till exempel en temperatur på -25°C och ett tryck på 60 bar bildas en vätskefas i lagret och denna vätskefas kommer att ansamlas i botten av flaskorna. Enligt tidigare beräkningar i denna rapport kommer ca 6 mol% av gasen att kondensera vid dessa betingelser. Denna vätskemängd motsvaras enbart av ca en liter vätska och kommer då tankarna ligger i horisontalläge inte riskera att passera ut till fordonen.

9.1 Kompressor

Kompressorn som förser lagren med gas arbetar i flera steg där varje steg höjer trycket med ca 4 ggr. Kondensering av anrikad biogas får absolut inte förekomma i kompressorstegen då detta kan leda till skador i kompressorn. Under kompressionen höjs temperaturen på gasen rejält och oftast används vattenkylare för att hålla nere temperaturen på gasen mellan de olika stegen. Då det krävs en temperatur på -16°C i kompressorn för att kondensationsrisk ska föreligga får detta anses vara högst osannolikt med tanke på att vatten används som kylmedium mellan de olika kompressionsstegen. Nedan återges en bild som beskriver tre steg i en kompressionssekvens.



Temperaturen i de olika stegen är ungefärliga och framräknade med termodynamiska samband för ideala gaser. Då temperaturen inte är i närheten av kondensationstemperaturen på -16°C anses ingen kondensationsrisk föreligga i de olika kompressorstegen.

10 Resultat och sammanfattning

Som nämnts i inledningen av rapporten är det viktigast att undersöka risken för kondensation för den uppgraderade biogasen med en metanhalt av 96 vol% som har anrikats med propan. Som fasdiagrammet visar (fig.6) är det enbart risk för kondensation i ett tryckområde mellan ca 35 till 85 bar då temperaturen är ca -20°C. Vidare är gränstemperaturen som krävs för att nå kondensation -16°C vid ett tryck på 60 bar.

10.1 Angående risken för kondensation i fordonstankar

Om man antar att den lägsta temperatur som kan uppnås är ca -20°C (vilket bör vara ett riktigt antagande för Skåne) och man har anrikad biogas 96 i tanken, vid ett tryckintervall mellan 35-85 bar, kommer man att nå kolvätedaggpunkten. Dock är det enbart en mycket liten del av gasen som kommer att kondensera till vätska, ca 3 mol% vid 60 bar, och detta torde ej inverka på motorgången i den omfattning att det är av betydelse eller att emissionsnivåer ändras markant.

För fallet med uppgraderad biogas med 97 vol% metan som man tillsätter propan 95 till, kommer temperaturen där kondensation inträffar att vara ca -17°C vid 60 bar (fig.11). Självklart kommer det även här endast att vara en mycket liten del av gasen som kondenserar till vätska (ca 1.5 mol%) varpå samma resonemang som för den anrikade biogas 96 kan föras, d.v.s. att det antagligen inte kommer att påverka motorn i en betydande omfattning.

Vad det gäller temperaturen i tankarna så kommer dessa till stor del att påverkas av uttaget av gas ur dem, d.v.s. om fordonet körs på sådant sätt att en stor bränsleförbrukning äger rum kommer temperaturen att sjunka med flera grader. Anledningen till detta är den temperatursänkning som är associerad med trycksänkningen. Detta innebär i praktiken att temperaturen i fordonets gastankar kommer att vara flera grader lägre än omgivningstemperaturen under körning. Detta bör användaren ha i åtanke då utomhustemperaturen börja sjunka ner mot några minusgrader.

Det är också viktigt att påpeka i sammanhanget att det praktiskt krävs en serie händelser för att kondensation skall uppstå. Först måste biogasanläggningen leverera en gas baserad på 96 vol% metan. Vidare måste fordonet enbart tanka denna gas, ej på något sätt uppblandad med naturgas, så att enbart gas av denna sammansättning finns i tankarna. Slutligen måste trycket i tankarna vara lägre än 80 bar samtidigt som temperaturen skall vara lägre än -15°C. Sannolikheten för att dessa av varandra oberoende händelserna inträffar får bedömas som liten. Om kondensation ändå äger rum bildas som nämnts enbart en liten del vätska vid temperaturer ner mot -25°C (6 mol%) varpå detta inte borde påverka driften av fordonen.

Förslag på fortsatt arbete inom detta område är att undersöka hur motorer faktiskt arbetar med den gasblandning som kan uppstå vid kondensation. Även om risken bedöms som liten i Skåne så kan det finnas andra platser där temperaturen och gasblandningen kan vara så ofördelaktig att man riskerar att kondensera ut mer vätska.

10.2 Angående risken för kondensation i tankstationer för fordonsgas

Denna rapport har tittat på ett av de vanligaste systemen för tankstationer i Sverige, nämligen den med trebankssystem. Som nämnts är det risken för vätskeslag i kompressorer, korrosion i lagringstankar samt problemet med att leverera gas med en annan sammansättning till slutanvändaren som är problemet.

Vad det gäller korrosionsrisken till följd av kolvätekondensering ser inte författarna att detta skulle vara ett problem. Det eventuella kondensat som bildas består till mestadels av propan, metan och lite koldioxid. Då dessa inte ger upphov till korrosionsproblem med kolstål vilket man kan inse då t.ex. propan förvaras i ståltankar bör detta således inte vara ett problem. Det som eventuellt kan skapa problem¹⁰ är koldioxid i närvaro av kolmonoxid och vatten. Då tryckvattendagpunkten för biogas bör ligga på -30°C enligt normer så ses inte heller korrosion p.g.a. koldioxid som ett problem.

Problem med vätskeslag i kompressorer är inte aktuellt då temperaturen kommer att vara avsevärt högre än den temperatur som krävs för kondensation. Som nämns i kapitel 9 så kyls gasen mellan kompressorstegen, men som kylmedium används vatten vanligen, varpå det inte heller här kan anses föreligga någon risk för kondensation.

Som författarna ser det kommer det eventuella problemet med att använda anrikad biogas vid tankstationer att vara risken för kondensation i lagertankarna då tankstationen utsätts för ett stort uttag av gas. Detta kan t.ex. vara fallet då ett flertal fordon skall tankas över natten. Som tidigare nämnt så sjunker temperaturen i lagringstankarna då gasen expanderar, d.v.s. då ett fordon tankas. Skulle många fordon tanka så riskerar lågtryckslagret att komma ner till ca 60 bar och i samband med detta kommer då även en temperatursänkning ske. Risken är särskilt stor om lagret är placerat utomhus. Det som då skulle hända är att fordonen skulle tanka en gas med sämre effektivt värmevärde och förändrat motoroktantal eftersom sammansättningen av gas har ändrats p.g.a. kondensationen.

Vilka temperaturen man riskerar att komma ner till p.g.a. trycksänkningen (belastning på tankstationen) bör undersökas vid varje individuell station då det är svårt att göra en överslagsberäkning som stämmer för alla stationer. Saknas uppvärmning och att det förväntas vara hög belastning på stationen i kombination med en biogas med högt propaninnehåll är det således viktigt att undersöka om man riskerar att nå kondensation.

10.3 Slutord

Avslutningsvis kan det konstateras att det primära problemet med kondensation är att man riskerar leverera en gas som inte uppfyller kravet på ett energiinnehåll om 11.1 kWh/Nm^3 . Med hjälp av fasdiagrammen för de olika gasblandningar som presenteras i rapporten är det relativt lätt för läsaren att identifiera problem i sin egen anläggning och därefter uppskatta risken för kolvätekondensation.

¹⁰ Enligt databas tillhandahållen av Air Liquide på deras hemsida www.airliquide.com

11 Källhänvisning

- [1] Ström K., (1999) *Grundläggande separationsteknik*, upplaga 4.
- [2] Levine I., (2002), *Physical Chemistry*, (fifth edition). ISBN 0-07-112242-7
- [3] Hall O., (1996), *Gasblandningar för fordonsdrift*, Rapport SGC 074
- [4] Brolin L., Hagelberg M., Norström A., (1995), *Biogas som drivmedel för fordon*, NUTEK R1995:1
- [5] Hellsten G., (1992), *Tabeller och diagram för energiteknik och kemiteknik*. ISBN 91-21-13553-3
- [6] Fig 1 är hämtad från www.oresundskraft.se
- [7] Samtal med Bo Winberg på Euromekanik AB, 2005-01-14

Appendix



VARUINFORMATION

1 NAMNET PÅ PRODUKTEN OCH FÖRETAGET

Produktnamn	NATURGAS	
Avser	Ledningsbunden naturgas från de danska fälten i Nordsjön	
Importör	Nova Naturgas AB	
Adress	Box 824 101 36 STOCKHOLM	Alelyckegatan 16 415 25 GÖTEBORG
Telefon	08 796 3800	031 43 93 00
Telefax	08 796 3840	031 43 10 35
Hemsida	www.novanaturgas.com	
Utfärdare	Anna Karlsson (e-post: anna.karlsson@naturgas.se)	

2 SAMMANSÄTTNING

CAS-nummer	68410-63-9				
Sammansättning i mol-%, normalvärden 2001. (Skillnaden mellan mol-% och volym-% är liten)					
Ämne	Kemisk bet	%	Ämne	Kemisk bet.	%
Metan	CH ₄	87,60	n-Pentan	n-C ₅ H ₁₂	0,08
Etan	C ₂ H ₆	6,68	i-Pentan	i-C ₅ H ₁₂	0,11
Propan	C ₃ H ₈	2,97	Tyngre kolväten	C ₆ ⁺	0,03
n-Butan	n-C ₄ H ₁₀	0,59	Koldioxid	CO ₂	1,20
i-Butan	i-C ₄ H ₁₀	0,41	Kväve	N ₂	0,33

Totala mängden svavel i handelsprodukten naturgas är normalt 6-10 mg/Nm³. En tredjedel av svavlet finns i form av svavelväte som bildas vid produktion av naturgas. Det resterande svavlet kommer från THT, som är ett luktämne. Luktämne tillsätts gasen bland annat för att upptäcka läckage, eftersom ren naturgas inte luktar. THT har CAS-nummer 110-01-0.

Kommentar: Sammansatt naturlig blandning av kolväten med metan som dominerande beståndsdel. Variationen i sammansättningen är liten. Sammansättningen avser naturgas importerad och distribuerad i rörledning till distributör, slutkund eller tankningsställe för fordon.

VARUINFORMATIONSBLAD

1. NAMNET PÅ PRODUKTEN OCH FÖRETAGET

Produktnamn: Propan 95 (C₃H₈), handelsnamn Gasol eller LPG
Användningsområde: Bränsle
Leverantör: Fortum LPG AB, Ortviksvägen 4, 856 33 Sundsvall

I nödsituationer för ytterligare information om produkten.

1. Ring Fortum LPG AB 060-67 89 20
2. Under icke arbetstid ring SOS Alarm 112. De kontaktar vår beredskapspersonal.

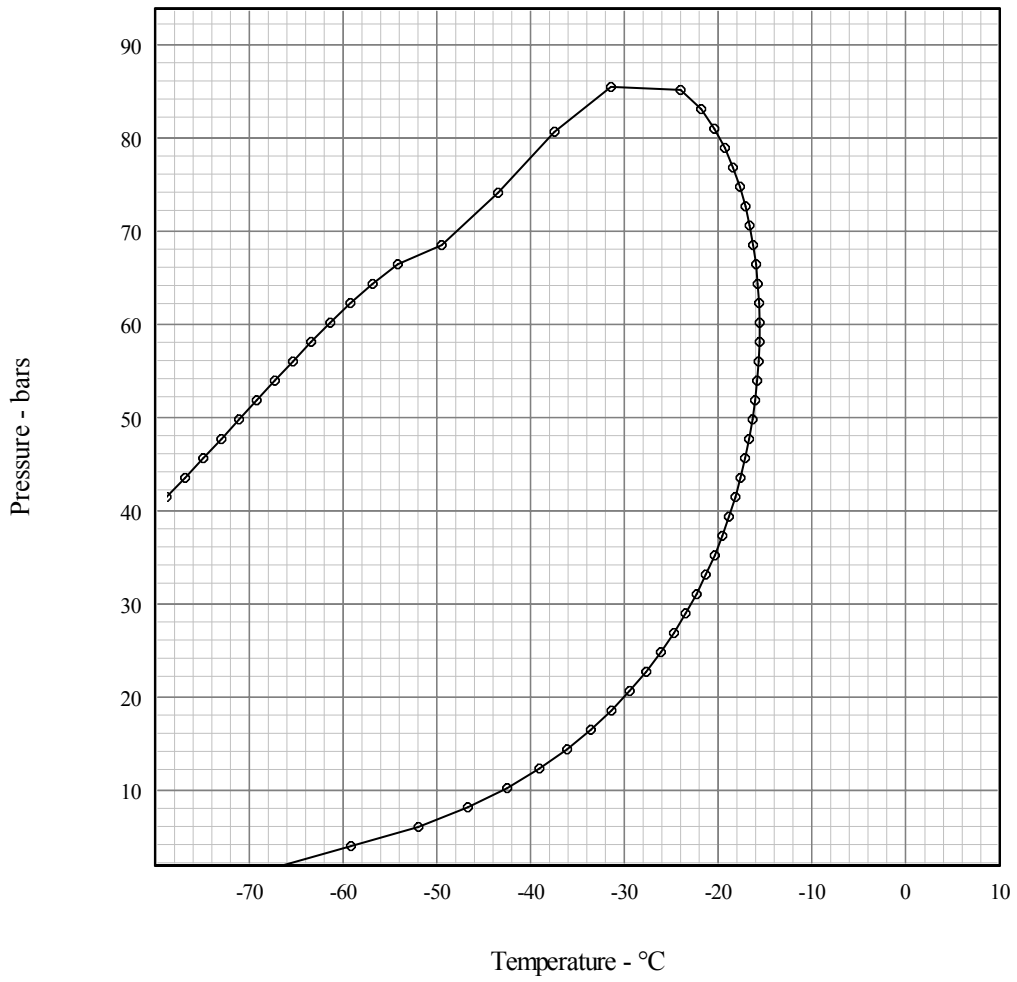
2. SAMMANSÄTTNING/ÄMNENAS KLASSIFICERING

Ämne	EG-nr	CAS-nr	Halt (ca)	Farosymbol/R-fraser
Propan	200-827-9	74-98-6	98,0 %	F+ R 12
Butan	203-448-7	106-97-8	1,5 %	F+ R 12
Etan	200-814-8	74-84-0	0,5 %	F+ R 12

Teckenförklaring gällande riskfraser och farosymboler se pkt. 15.

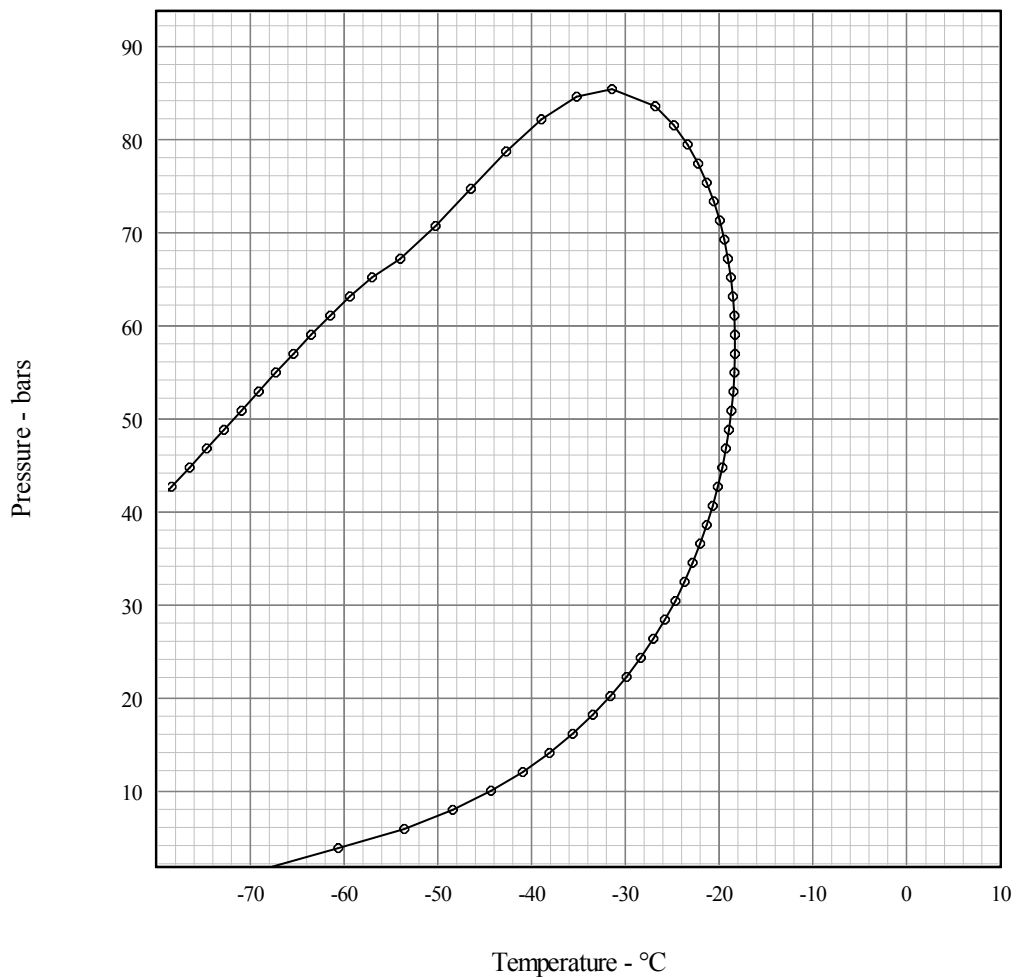
Doftämnet etylmerkaptan tillsätts propanet med ca 5 ppm, samt metanol tillsätts propanet med ca 500 ppm_v.

Phase Diagram Peng-Robinson EOS



Fasdiagram beräknad m.h.a. Peng-Robinson för anrikad biogas 96

Phase Diagram Peng-Robinson EOS



Fasdiagram beräknad m.h.a. Peng-Robinson för anrikad biogas 97



Hemsida www.sgc.se • epost info@sgc.se
