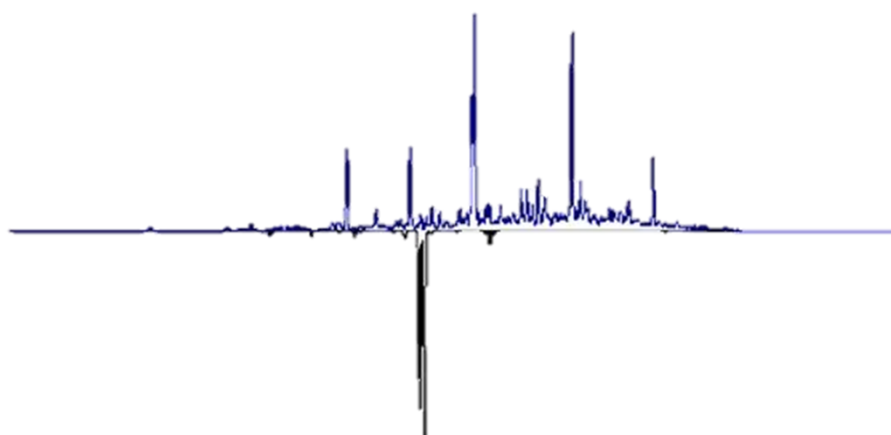


Karakterisering av föroreningar i biogas före och efter uppgradering till fordonsgas



Karine Arrhenius, SP
Ulrika Johansson, SP

Januari 2012

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 eller dylikt 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:

Energigas Sverige, E.ON Gas Sverige AB, E.ON Sverige AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energikoncernen AB (publ) och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Flotech Services AB	Stockholm Gas AB
Göteborg Energi AB	Surahammars KommunalTeknik AB
Läckeby Water AB	Svensk Biogas
Malmberg Water AB	Svenskt Vatten AB
MittSverige Vatten AB	Swedish International Biogas AB
NSR AB	Sötåsens Naturbruksgymnasium
Ragnsells Heljestorp AB	VA Syd

Energimyndigheten

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Jörgen Held

FÖRFATTARNAS TACK

Författarna vill tacka Anneli Petersson från SGC och alla som har medverkat i projektet, Anders Larsson, Göteborg Energi AB, Rolf Källberg, Stockholm Gas AB samt Daniel Hellström, Svenskt Vatten som har granskat rapporten och medverkande anläggningar:

Stig Boberg, Naturbruksgymnasiet Sötåsen

Irene Bohn, NSR AB

Mikael Gunnarsson, Marianna Fridfjell, Swedish Biogas International

Anna-Carin Hagström, MittSverige Vatten AB

Håkan Kimming, Ragnsells Heljestorp AB

Sören Nilsson Påledal, Tekniska Verken i Linköping AB

Susanna Pettersson, Göteborg Energi AB

Maria Sandell, Surahammars Kommunalteknik AB

Anna-Karin Schon, Borås Energi och Miljö AB

SAMMANFATTNING

Biogas producerad genom rötning av organiskt avfall, avloppsslam, grödor eller biprodukter från livsmedelsindustri samt i deponier innehåller föroreningar som kan vara skadliga för komponenter som kommer i kontakt med biogas under dess användning. I detta projekt har det kartlagts vilka föroreningar som vanligen förekommer beroende på vilket substrat som rötas. P-cymen och D-limonen, två terpenener, har identifierats som karakteristiska för biogasprover från anläggningar där hushållsavfall rötas, medan förekomst av en ”olja”-fraktion innehållande alkaner med 9 till 13 kolatomer är karakteristisk för biogas från reningsverk. Ketoner och svavelämnen förekommer vanligen i biogasprover från rötning av energigrödor och biprodukter från livsmedelsindustri. Kartläggning av sammansättningen av flyktiga organiska ämnen (VOC) i biogasprover från rötning av gödsel har inte gjorts eftersom för få prover har analyserats. För att förstå sambandet mellan substratet och förekomst av karakteristiska föroreningar i biogas måste substratsammansättning studeras närmare. En fråga är om de föroreningar som har identifierats i den här studien enbart kommer genom förångning och i så fall varför dessa ämnen och inte andra flyktiga komponenter återfinns i biogasen.

I den här studien har också studerats hur effektivt olika reningstekniker/uppgraderingstekniker tar bort de föroreningar som har identifierats i biogaser. En generell anmärkning är att rengaser innehåller fortfarande en del av de karakteristiska föroreningarna som har identifierats för varje substrat i mer eller mindre omfattning beroende på reningsteknik/uppgraderingsteknik. Resultaten visar på varierande effekter på kolfilter. Vissa kolfilter kan ta bort mer än 90% av föroreningar medan i andra kolfilter tas bort mindre än 10% av föroreningarna. Resultaten visar att de studerade aminoskrubbrarna endast måttligt påverkar sammansättningen av föroreningarna. Här tas föroreningarna bort (till mer än 95%) i torkningssteget och föroreningarna återfinns därmed i kondensatvattnet. Vattenskrubber används parallellt med andra uppgraderingstekniker (aminskrubber respektive PSA) i två av de medverkande anläggningarna. Rengaser som uppgraderades med vattenskrubber innehöll i båda fallen betydligt mer VOC än gasen som parallellt uppgraderades med andra uppgraderingstekniker. 20-30% av föroreningarna finns kvar i gaserna som uppgraderats med vattenskrubber medan max 10% av föroreningarna återfanns i gaser som uppgraderats med andra tekniker. De två PSA anläggningar som har studerats här visar bra effekt för borttagning av föroreningar (mer än 98%).

För att bedöma renheten hos de uppgraderade och torra gaser som har studerats i den här studien har vi kontrollerat huruvida de uppfyller kraven som ställs i den svenska standarden SS15 54 38 ”Krav på biogas som fordonsdrift”. Kraven ställs för huvudkomponenter samt kväveföreningar inkl. ammoniak och svavelföreningar inkl. svavelväte. Alla utom en av de analyserade rengaser uppfyller de krav som ställs angående huvudkomponenter (för hög koldioxidhalt). Alla rengaser uppfyller krav som ställs för svavelföreningar och kväveföreningar. När det gäller andra föroreningar finns det i dagsläget inga krav för tillåtna halter fast det pågår diskussioner i Sverige och Europa för att sätta krav för siloxaner och halogenerade kolväten eftersom dessa ämnen har påpekats som möjlig orsak till odiagnostiserade driftproblemen i gasfordon. Det finns däremot inga uppgifter om huruvida

andra föroreningar som har identifierats i den här studien (bland annat terpenener, kolväten, ketoner) påverkar fordonsgasdrift.

Närvaro av aminer i betydande halter har observerats i vissa fall i rengaser som uppgraderats medaminskrubber. Under vilka förhållanden som aminer följer med den reade gasen bör studeras i kommande arbeten.

SUMMARY

Biogases produced by digesting organic wastes, residual sludge from waste water treatment, energy crops, byproducts from industry or in landfills contain impurities which can be harmful for components that will be in contact with the biogas during its utilization. In this project, the impurities present in biogases have been mapped out depending upon which feedstock is digested. P-cymene och D-limonene, two terpenes, have been found to be characteristics for biogases produced from the digestion of waste including household wastes while an "oil" fraction containing alkanes with 9 to 13 carbon atoms is characteristic for biogases produced at waste water treatment plants. Ketones and sulfur compounds are found in biogases produced from the digestion of food industry wastes or energy crops. It was not possible to characterize impurities in biogases produced in farm plants digesting manure because not enough samples were analyzed from these plants. In order to understand the relation between the feedstock and the impurities present in the biogas, an extensive study on feedstock characterization must be conducted. One question to be answered is if these impurities only originate from the volatilization from the feedstock and in this case, why only these specific compounds are found at significant concentrations.

In this study we have also studied how effective purification/upgrading techniques are to remove impurities that have been identified in biogases. En general comment is that the upgraded gas still contains a part of the characteristic impurities which have been identified for each feedstock at different levels of concentration depending on which technique has been used. The results show that activated carbon filters are more or less effective. Some of them can remove more than 90% of the impurities while others remove less than 10%. Results show also that the amine scrubber have very moderate effects on the impurities composition. In that case, the impurities are (at more than 95%) removed during the drying step and impurities reach the condensate water. Water scrubbers are used in parallel with two other upgrading techniques (amine scrubber and PSA) in two of the test plants. In both cases, the gas upgraded by the water scrubber contains more impurities than the gas upgraded with the other techniques. 20 to 30% of the impurities remain in the gas upgraded with water scrubber while a maximum of 10% of the impurities remain in the gas upgraded by the other techniques. The two PSA plants which have been studied show good effects on removing the impurities (more than 98% is removed).

To evaluate the purity of the upgraded and dried biogases that have been tested in this study, we have studied if these gases fulfill the requirements of the Swedish standard SS 15 54 38 "requirements for biogas used as vehicle fuel". The standard has requirements regarding the main compounds, nitrogen containing compounds inclusive ammonia, sulfur containing compounds inclusive hydrogen sulphide. All but one of the analysed gases fulfill the requirements for the main compounds. All the gases fulfill the requirements for the nitrogen containing compounds and the sulfur containing compounds. Regarding other impurities, there is today no requirement or guidelines even if discussions are going on in order to define requirements for siloxanes and halogenated compounds, in Sweden and in Europe. These compounds are suspected to possibly cause damages in gas vehicles. As a consequence, there

is no information regarding a possible influence of other compounds identified in this study (as example terpenes, hydrocarbons, ketones) on causing damage to gas vehicles.

The presence of amines at significant concentrations has been observed in some gases that have been upgraded in amines scrubber. Under which conditions this happens should be studied in a following work.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	1
1.1	Bakgrund	1
1.1.1	Litteraturundersökning om föroreningar i biogas	1
1.1.2	Föroreningar i rengas	4
1.2	Mål.....	6
2	PROVTAGNING OCH ANALYSMETODER.....	7
2.1	Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid.....	7
2.2	Ammoniak, vattenånga, svavelväte	7
2.3	VOC.....	7
3	PROV	8
4	RESULTAT OCH KOMMENTARER.....	9
4.1	Kemisk karakterisering av biogas.....	9
4.1.1	Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid	9
4.1.2	Ammoniak, vattenånga, svavelväte.....	10
4.1.3	Flyktiga organiska ämnen	11
4.2	Sammanställning av förekommande ämnen i biogasprover.....	16
4.4	Kemisk karakterisering av uppgraderade gaser.....	20
4.4.1	Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid	20
4.4.2	Svavelväte, ammoniak, vatten.....	21
4.4.3	Flyktiga organiska ämnen	22
5	SLUTSATSER.....	26
5.1	Huvudkomponenter	26
5.2	Flyktiga organiska ämnen.....	26
6	REFERENSER.....	28

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund

Biogasbildning från organiskt material (substrat) är en komplex process som sker i olika steg [1]. Komplexa organiska ämnen bryts ner i rötchammare till enklare komponenter såsom proteiner, kolhydrater och lipider. Dessa bryts sedan ner till ättiksyra och andra organiska syror, koldioxid och vätgas. Slutligen bildas metan. Tillsammans med metan återfinns ett stort antal föroreningar i betydligt mindre halter. Dessa föroreningar skulle om de finns i betydande halter kunna orsaka driftproblem i själva anläggningen (korrosion mm) men också, om de följer med gasen efter uppgradering, vid användning av rengasen. Dessutom kan de utgöra en risk för hälsa och miljö. Därför är det intressant att studera var dessa ämnen återfinns.

Vilka föroreningar som bildats i biogas beroende på substrat och styrparametrar i rötchammare har studerats i ett fåtal studier. Dessa studier har visat att många flyktiga organiska ämnen (VOC) som är potentiellt skadliga för människor eller miljö kan återfinnas i biogasen. Många olika grupper av kemiska ämnen såsom aromatiska kolväten, heterocykliska ämnen, ketoner, alkaner, terpenier, alkoholer, siloxaner och halogenerade ämnen har påvisats. Men det är svårt att dra generella slutsatser eftersom analysmetoderna är olika, vad som rötas är väldigt beroende på varje länds egna regler om avfallshantering och informationen om substraten är begränsad.

Begrepp

I den här rapporten används följande begrepp:

- VOC: flyktiga organiska ämnen (Volatile Organic Compounds), organiska föreningar med kokpunkt mellan 70 och 350° C. I begreppet föroreningar ingår VOC men också t.ex. svavelväte och ammoniak.
- Biogas: gas framställd i rötchammare eller i deponier (benämns också deponigas)
- Rengas: biogas efter uppgradering dvs efter borttagning av koldioxiden

1.1.1 Litteraturundersökning om föroreningar i biogas

Deponigas

Flera studier om biogassammansättning har fokuserat på biogaser från deponi eftersom i många länder, även i Europa, står deponigasen för den huvudsakliga biogasmängden [2]. Vilka föroreningar som hittats i deponigaser varierar mycket från deponi till deponi eftersom vad som deponeras också varierar mycket. Dessutom varierar också hur ofta och hur mycket gas som extraheras samt i vilket nedbrytningsskede avfallet befinner sig.

I en studie av Allen [3] har sju deponigaser analyserats med avseende på deras VOC innehåll. Totalt kunde 140 VOC identifierats varav 90 återfanns i alla biogaser men i olika koncentrationer. Substratet bestod av papper, animaliskt och vegetabiliskt material och trädgårdsavfall. Dominerande VOC var kolväten (alkaner, aromatiska kolväten, cykloalkaner, terpenier), syreinnehållande kolväten (alkoholer och ketoner) samt halogenerade kolväten.

Ett antal studier fokuserar på vissa grupper av föroreningar som misstänks vara potentiellt skadliga (exempelvis korrosiva) vid användning av biogas utan rening. Exempel på dessa grupper är siloxaner (kemisk förening innehållande kisel, syre och metylgrupper (CH₃)), svavelämnen, ammoniak eller halogenerade ämnen. Siloxaner förekommer i generellt i högre grad i aktiva deponier jämfört med i stängda deponier [4]. Siloxaner förekommer bl.a. i kosmetiska produkter. Svavelväte är det mest förekommande svavelämnet i deponigas fast det kan också förekomma merkaptaner, disulfider mm. Svavelvätehalten brukar vara lägre än 100 ppm i typiska deponier men kan överskrida 1000 ppm särskilt om gipsskivor deponerats. Gipsskivor består till största delen av kalciumsulfat (CaSO₄). Arnold [4] har visat att de i övrigt mest förekommande föroreningarna som hittats i tre deponigaser från kommunala deponier i Finland var: aromatiska kolväten (etylbenzen upp till 20-25 mg/m³, xylener, toluen), alifatiska kolväten (ex. nonan) samt terpenener såsom α-pinen (upp till 50 mg/m³ i ett fall). I en annan studie [5] där fem deponigaser analyserades med avseende på VOC hittades ett stort antal VOC där aromatiska kolväten (benzen, toluen och andra), siloxaner, svavelämnen och alifatiska kolväten kunde identifieras. Inget ämne var tydligt dominerande. Total VOC-halten, som varierade mellan 46 till 173 mg/m³, var en summa av många enskilda bidrag.

Ursprunget till VOC i deponigasen [3] kan i hög grad förklaras komma direkt från substratet genom förångning av dessa ämnen. Skillnader i deponigassammansättning beror i så fall på skillnader i substratens sammansättning samt på deponins ålder. Terpenener, α och β –pinen förångas förmodligen direkt från trädgårdsavfall och doftande hushållsprodukter såsom t.ex. rengöringsmedel. Halogenerade kolväten förångas direkt från cellplast, kylskåp och aerosoldrivmedel. Knox et al. [6] noterade att alkaner och aromatiska kolväten visar en tendens att vara dominerande samtidigt som halten av halogenerade och syrenehållande kolväten minskar i äldre deponier. Förekommer samtliga ämnen i höga halter tyder det på att gasen extraheras från olika ställen som befinner sig i olika nedbrytningsskedan.

I tabell 1.1 sammanfattas vilka ämnen som har identifierats i olika deponier.

Tabell 1.1: Identifierade VOC i deponier

Länder	Antal deponier	Identifierade ämnen	Haltområden	Källa
England	7	alkaner, aromatiska kolväten, cykloalkaner, terpenener, alkoholer och ketoner, halogenerade kolväten, svavelämnen	Alkaner (302-1543 mg/m ³) Aromatiska kolväten (94-1906 mg/m ³) Cykloalkaner (80-487 mg/m ³) Terpenener (35-652 mg/m ³) Halogenerade kolväten (327-1239 mg/m ³)	[3]
Finland	3	aromatiska kolväten, alifatiska kolväten, terpenener, siloxaner, svavelämnen	Etylbenzen (4,4 - 25 mg/m ³) Limonen (0,6 - 126 mg/m ³) Svavelväte (25 - 820 mg/m ³) Halogenerade kolväten (0,5-7 mg/m ³)	[4]
Finland	1	alkaner, aromatiska kolväten, cykloalkaner, halogenerade kolväten, svavelämnen, siloxaner	TVOC: 46-173 mg/m ³ (variationer mellan olika dagar)	[5]

Reningsverk

Rasi [5] studerade sammansättning av biogas som framställs i fyra olika kommunala reningsverk (Jyväskylä, Rahola, Viinikanlahti och Espoo). Samtliga reningsverk hade mesofil rötning och producerade mellan 0,9 och 1,9 miljon m³ biogas per år. I samtliga reningsverk analyserades metan, koldioxid och svavelväte. Halten svavelväte var i samtliga fall under 5 ppm d.v.s. 7 mg/m³. I Jyväskylä reningsverk analyserades dessutom biogasen med avseende på VOC innehåll. Många ämnen påvisades i gasen inklusive toluen, siloxaner, syrenehållande kolväten, svavelämnen, alifatiska kolväten mm. Totalhalt VOC (TVOC) bestämdes över tiden genom att ta 8 prov under en månad. TVOC varierade kraftigt mellan 13 och 268 mg/m³.

I Afssets rapport från 2008 [7] gjordes en litteraturundersökning för att sammanställa vilka ämnen som kan förekomma i biogaser. Målet var inte att beskriva biogassammansättningen eftersom den kan vara mycket varierande från fall till fall. Tre av de sammanställda studierna gällde reningsverk, två i Tyskland och ett i Frankrike. En generell slutsats som drogs var att eftersom källorna var så varierande blev resultaten inte representativa för ett visst substrat. Många ämnen (närmare hundra) tillhörande många olika kemiska grupper hittades såsom terpenener, kolväten, syrenehållande kolväten, svavelämnen, halogenerade kolväten. Terpenener (α -pinen, kamfen, γ -terpinen) och kolväten (oktan, dekan, undekan, dodekan och hexadekan) påvisades i halter upp till flera mg/m³ (maximala halter uppmätta i totalt fyra biogaser från reningsverk). Svavelvätehalt var maximalt 3000 mg/m³.

En tydlig skillnad mellan dessa två studier är halten svavelväte, mindre än 7 mg/m³ i Rasis studie och upp emot 3000 mg/m³ i Afssets rapport. I inget fall fanns det uppgifter om huruvida anläggningarna använde fällningskemikalier.

Avfallsanläggningar

I Afssets rapport [7] sammanställdes också resultat från flera studier där biogas från avfallsanläggningar har analyserats. Här ingår tre studier gällande sammansättningen av totalt fyra biogaser framställda genom rötning av hushållsavfall. I rapporten presenteras de maximala halter som har uppmätts i dessa 4 biogaser. En maximalhalt på 5000 mg/m³ svavelväte påvisades i dessa prov. Relativt höga halter av terpenener såsom D-limonen (220 mg/m³), α -pinen, (50 mg/m³) rapporterades också. Även aromatiska kolväten (xylener, 160 mg/m³, toluen, ca 60 mg/m³, etylbensen, ca 60 mg/m³) påvisades. Halter över 10 mg/m³ av enskilda kolväten (nonan, dekan, undekan) påvisades också.

Gårdsbaserade anläggningar

Rasi [5] studerade gaser från fem olika gårdsbaserade biogasanläggningar som rötar mycket varierande substrat. Den totala halten av VOC var relativt låg. Exempel på VOC som identifierades när kogödsel och avfall från konfektyrindustri samrötades var aromatiska kolväten (bensen, toluen), disulfider och siloxaner.

En studie utförd av KIWA [8] redovisar bestämningen av fosfan (PH₃, fosfortrihydrid), svavelämnen, siloxaner och halogenerade kolväten från fem anläggningar. Fosfan, gas som kan bildas vid närvaro av fosfor har hittats i biogaser framställda från rötning av till ex. gödsel och avloppsslam [8b]. Siloxanhalterna var mycket låga (oftast under 0,1 ppm). I de flesta fall var svavelväte tydligt dominerande bland svavelämnena men det fanns även betydande halter (flera mg/m³) av andra svavelämnen. Inget fosfan kunde påvisas och mycket låga halter halogenerade kolväten uppmättes.

Sammanfattning av litteraturundersökning

Biogas kan innehålla ett stort antal föroreningar tillhörande många olika familjer. Bland dessa nämns ofta alkaner, aromatiska kolväten, cykloalkaner, halogenerade kolväten, svavelämnen, siloxaner, terpenier. Mest studerad har hittills varit deponigas.

Studier där sammansättningen av biogas har bestämts för olika substrat har hittills visat att:

- Biogassammansättningen med avseende på föroreningar [7] är mycket varierande beroende på vilket substrat som rötas samt under vilka förhållanden. Siloxaner utpekades som karakteristiskt för biogas från reningsverk medan terpenier förekommer i biogaser från gröna avfall.

- Biogaser som produceras vid gårdsbaserade anläggningar [5] innehåller lägre halter av VOC (5 till 8 mg/m³) än biogaser som produceras i deponier (46 till 173 mg/m³) eller i reningsverk (13 till 268 mg/m³).

1.1.2 Föroreningar i rengas

För att biogas skall kunna användas som fordonsbränsle eller ledas ut på naturgasnätet krävs rening och uppgradering av biogasen. Reningen består i huvudsak av avskiljning av partiklar, vatten och svavelväte. Gasen uppgraderas genom avskiljning av koldioxid för att höja gasens värmevärde och erhålla en gas med jämn kvalitet.

Uppgraderingstekniker

Det finns flera tekniker [9,10] för att avskilja koldioxid från gasen som visas i tabell 1.2 Grundprincipen är att utnyttja skillnader i specifika egenskaper mellan metan och koldioxid. I denna studie har tre uppgraderingsmetoder studerats för att undersöka hur de påverkar föroreningar som finns i biogasen

Tabell 1.2: Uppgraderingstekniker

	Princip	Egenskap	Behov av rening före
PSA (Pressure swing Absorption)	Adsorption		Ja, vatten och svavelväte
Membran	Permeation		ja
Vattenskrubber	Absorption	Vattenlöslighet	Nej
Kemisk skrubber,aminskrubber	Kemisk reaktion	Kemisk struktur	Ja, svavelväte
Organisk fysisk skrubber	Absorption	Löslighet i ett lösningsmedel	Nej
Kryogenisk uppgradering	Kokpunkt/Sublimationspunkt	Kokpunkt/Sublimationspunkt	Ja

Vattenskrubber

Metoden bygger på att gaser som koldioxid, svavelväte och ammoniak löser sig lättare i vatten än vad metan gör. Vid högt tryck och låg temperatur löser sig koldioxid ännu lättare i vatten. Exempel på hur en vattenskrubber fungerar är följande: den inkommande biogasen [10b] komprimeras och kyls därefter ner. Den komprimerade och kalla gasen leds till botten av en absorptionskolonn. Absorptionskolonnen kan vara fylld med plastringar som ger en större reaktionsyta. Vatten rinner ner längs kolonnen, möter gasen och absorberar koldioxid och svavelväte medan metan stiger till kolonnens topp. I två följande kolonner reduceras metanförlusten och alla gasformiga komponenter lösgörs från processvattnet.

Pressure Swing Adsorption(PSA)

PSA processen utnyttjar principen att under tryck kan gaser adsorberas på fasta ytor. Ju högre trycket är, desto mer gas adsorberas. När trycket sänks, frigörs (desorberas) gasen.

PSA kan användas för att avskilja koldioxid från metan eftersom olika gaser tenderar att adsorberas mer eller mindre till ett adsorptionsmaterial.

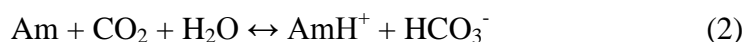
För att avskilja koldioxid från metan används aktivt kol eller zeoliter som adsorptionsmaterial. Under adsorptionen förs biogasen in längst ner i kärlet. När gasen stiger uppåt i kärlet binds koldioxiden till det aktiva kolet medan metanet slinker förbi.

Kemisk skrubber

Metoden bygger på att koldioxiden binds till en kemikalie, ofta en amin. Aminerna kan vara primär (t ex. MEA, monoetanolamin), sekundär (t ex. DEA, dietanolamin) eller tertiär (t.ex. MDEA, metyldietanolamin). Om aminen är primär eller sekundär bildas en karbamat när koldioxid reagerar med aminen enligt följande reaktion:



Tertiära aminer kan inte bilda karbamater med koldioxid. Reaktionen mellan en tertiär amin och koldioxid blir:



Reaktionerna (1) och (2) går åt höger vid låga temperaturer (CO_2 adsorberas) och åt vänster vid höga temperaturer (CO_2 regeneras). Processen består av två kolonner, en med låg temperatur s.k. absorber och en med hög temperatur s.k. stripper.

Genom att tillsätta en primär eller sekundär amin till MDEA kombinerar man en relativt hög reaktionshastighet i absorbern med en lägre energiförbrukning i strippern. Piperazin används därmed ofta som aktivator (kallas också promotor) tillsammans med MDEA.

Metan reagerar inte alls med aminer.

Sammanställning av rengas

Det finns oss veterligen få studier med analyser av hur rengassammansättningen varierar beroende på substrat och reningsteknik.

I Afsset rapporten [7] redovisas halter av några föroreningar som har hittats i två rengaser uppgraderade från deponigas. Etanol, 3-metylbutanal, 2-heptanon, aceton, butanon, limonen,

α -pinen, tujon, p-cymen, etylacetat, metylsulfid, dimetylsulfid, koldisulfid, metylpropyl-disulfid, etylfuran, metylfuran, dikloreten, trikloreten, tetrakloreten, klorbensen, diklorbensener, dikloreten, klorbensenitriler, triklorbensen, trikloretan har hittats i halter mellan 10 och 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

I KIWA rapporten [8] redovisas halterna av svavelämnena, siloxaner och klorerade kolväten för rengaser från biogas producerad genom rötning av flytgödsel och uppgradering med vattenskrubber. I biogasen kunde enbart svavelämnena detekteras (svavelväte ca 400 ppm, merkaptaner ca 3 mg/m^3 mm). I rengasen återstod väldigt låga men mätbara halter ($< 0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$) av svavelväte, merkaptaner, koldisulfid, tioester och karbonylsulfid.

1.2 Mål

Projektet har främst syftat till att kartlägga sammansättningen av biogas samt rengas, med fokus på föroreningar för olika typanläggningar. Denna information kan sedan användas som referensfall när man skall utreda eventuella driftsproblem som har påverkat gassammansättningen eller som har orsakats av ämnen i gasen.

Ett annat syfte är att studera vilken effekt olika uppgraderingsmetoder har på föroreningar. Det finns i nuläget begränsade krav gällande tillåtna halter av föroreningar i fordonsgas. Men ett antal föroreningarna såsom siloxaner, halogenerade kolväten m.m. kan komma att regleras i framtiden. Om man analyserar gasen före och efter en reningsteknik kan man se vilka ämnen som har behandlats och vilka ämnen som kan ha tillkommit.

2

PROVTAGNING OCH ANALYSMETODER

I denna studie har fokus legat på analys av organiska komponenter. Utöver metan och koldioxid har vätgas, syrgas, kvävgas, kolmonoxid, ammoniak, vattenånga och svavelväte analyserats specifikt. Sedan har en ”screening” analys utförs för varje prov. I denna analys söks inte ämnena specifikt men man kontrollerar vad gasen innehåller i betydande halter. Med dessa analyser kan följande familjer undersökas: kolväten med 5 till 20 kolatomer (linjära, cykliska, grenade, aromater, alkener, terpener), svavelinnehållande ämnen (merkaptaner, tiofener, sulfider), syreinhållande ämnen (ketoner, aldehyder, syror, eter), halogenerade organiska ämnen (klorerade och fluorerade kolväten), kiselinhållande organiska ämnen. Däremot har oorganiska ämnen (kvicksilver, fosforväte, arsenik mm), mikroorganismer eller olja inte analyserats.

2.1 Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid

Dessa ämnen har samlats i gastäta påsar av typ Flexfoil. Analysen gjordes i labbet med hjälp av en GC/TCD (Gaskromatograf med termisk konduktivitetsdetektor) med extern kalibrering i princip enligt ISO standard 6974.

2.2 Ammoniak, vattenånga, svavelväte

Dessa gaser har samlats i gastäta påsar av typ Flexfoil. Analysen gjordes dels med hjälp av Dräggerrör som ger direkt utslag och dels med hjälp av ett OFCEAS instrument (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectrometer). Analysprincipen är baserad på laser IR spektrometri.

2.3 VOC

En adsorbent, Tenax (en porös polymer baserad på monomeren 2,6-difenyl-oxid), användes för att adsorbera opolära eller något polära ämnen med kokpunkt i intervallet 70-320°C (sex till trettio kolatomer). Provgasen samlades genom att låta ett kontrollerat flöde av gasen passera adsorbenten över en kort tid.

Analys av Tenaxrör genomförs genom så kallad termisk desorption (TD) där de adsorberade ämnena först frigörs med värme och sedan överförs till en kylfälla för fokusering. Kylfällan värms snabbt upp igen och ämnena frigörs och leds vidare till en gaskromatografi-kolonn för separation. Utflödet från kolonnen delas upp i två strömmar för detektion av individuella komponenter i en flamjonisationsdetektor respektive masspektrometrisk detektion. Fragmenteringsmönstret i masspektrum ger information om de eluerade ämnenas struktur så att de kan identifieras. Tekniken kan förkortas TD-GC-FID/MS. Kvantifieringsgränsen är på ppb nivå.

Analyserna gjordes på en Agilent Technologies gaskromatograf 6890N utrustad med två detektorer, en flamjonisationsdetektor och en masspektrometer 5975C inert MSD i så kallad ”electron impact mode” under standardförhållande. Adsorbentrör genomgick en tvåstegs termisk desorptionsprocess med hjälp av en Perkin Elmer TurboMatrix 650 desorber. Tenaxrören analyserades på en opolär kapillärkolonn (5% fenyl polysilfenylen-siloxan, BPX5, 50 m lång, 0,32 mm interndiameter, 1 µm film tjocklek).

3 PROV

Provtagningen sköttes antingen av driftpersonal vid de medverkande anläggningarna eller av personal från SP. I båda fallen fylldes två olika sorter gaspåsar. Den ena påse, Flexfoil är lämplig för huvudkomponenter medan den andra påse, Flexfilm eller Tedlar lämpar sig för VOC med kokpunkt upp till ca 130°C. Gasen adsorberades också på en adsorbent, Tenax med ett kontrollerat flöde under en kort tid (1-4 minuter). Personalen på anläggningar fyllde i ett formulär med frågor rörande substraten och deras karakteriseringar såsom TS (%), VFA, pH mm.

Totalt har 21 biogaser (alla före rening) och 14 rengaser (varav 12 torra rengaser och 2 ej torra rengaser) analyserats enligt tabell 3.1 och 3.2. I vissa fall har biogaser som producerats från olika röt-kammare (parallellt eller i serie) analyserats. Biogaser har också analyserats före och efter kolfilter (gasrening före uppgraderingen). Två biogasprover från deponi har också analyserats. Vissa anläggningar uppgraderar biogasen med två helt oberoende uppgraderingstekniker. I några fall blandas biogasen från avfallsanläggningen med biogasen från reningsverket före uppgraderingstekniken.

Tabell 3.1: Analyserade biogaser beroende på substrat

Typ av anläggning eller substrat	Avfallsanläggning	Reningsverk (avloppsslam)	Energigröda och biprodukt från livsmedelsindustri	Gödsel
Antal biogaser (n=) (kan vara flera per anläggning)	6	9	3	3
Mesofil	4	9	3	3
Termofil	2	0	0	0
Hygieneringsteg	Ja	Nej	Nej	Ja/Nej
pH	Från 7,2 till 8	Från 7,0 till 7,3	Från 7,6 till 7,8	Från 7,6 till 7,9
TS %	Från 2,2 till 5-6	Från 1,7 till 3,5	Från 4 till 8,2	ca 5
VFA (g/l)	Från 2 till 4-5	Från 0,06 till 0,2	Inga uppgifter	18

Tabell 3.2: Analyserade rengaser och uppgraderingstekniker

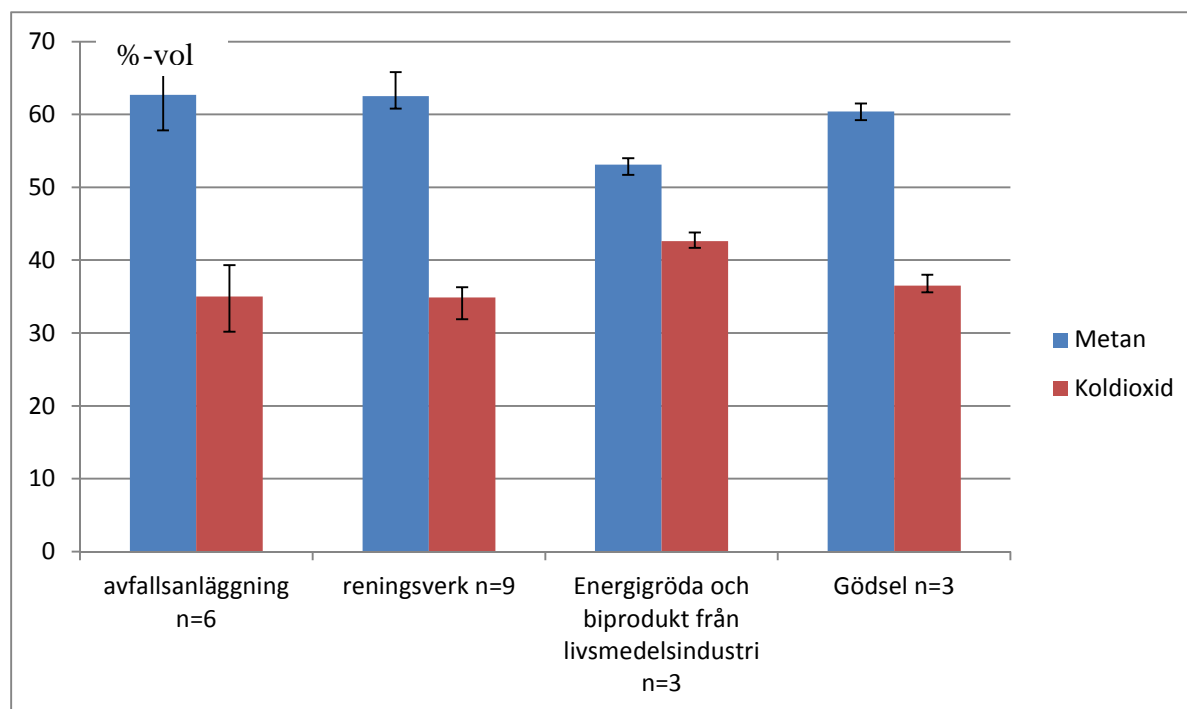
	Avfallsanläggning	Reningsverk	Avfallsanläggning + Reningsverk	Energigröda och biprodukt från livsmedelsindustri	Gödsel
Antal rengaser (n=) efter torkningssteg	2	2	4	3	1
Antal rengas (n=) före torkningssteg	0	0	2	0	0
Uppdraderingsteknik	PSA Skrubber (vatten)	PSA Skrubber (amin)	Skrubber (vatten och amin)	Vattenskrubber	Vattenskrubber

4 RESULTAT OCH KOMMENTARER

4.1 Kemisk karakterisering av biogas

4.1.1 Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid

Resultaten för huvudkomponenterna, metan och koldioxid visas i figur 4.1. I figuren presenteras medelvärdet från mätningar som gjorts indelade efter substrat. Dessutom visas också spannet mellan det lägsta och högsta uppmätta värdet. Resultat sammanfattas också i Tabell 4.1.



Figur 4.1: Medelvärde för metan och koldioxid (%-vol) i biogaser producerade från olika substrat samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden (n står för antal prov)

Tabell 4.1: Medelvärde för huvudkomponenter (%-vol) i biogaser från olika substrat samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

	Avfallsanläggningar		Reningsverk		Energigröda och biprodukt från livsmedelsindustri		Gödsel	
Antal prov	6		9		3		3	
	Medel	Spann	Medel	Spann	Medel	Spann	Medel	Spann
CH ₄	62,7	57,8 – 66,8	62,5	60,8 – 65,8	53,1	51,7 – 54,0	60,4	59,2 – 61,5
CO ₂	35	30,2 – 39,3	34,9	31,9 – 36,3	42,6	41,7 – 43,8	36,5	35,6 – 38,0

Dessa värden stämmer väl överens med de indikativa gassammansättningarna som presenteras i Marcogaz rapporten "Injection of gases from non-conventional sources into gas networks" [11]. I denna rapport anger författarna en indikativ halt av 65% för metan i biogas framställd genom rötning med ett spann mellan 50 till 80%. I den här studien kan man se att halten metan i biogas framställda i reningsverk, i avfallsanläggningar eller genom rötning av gödsel ligger runt 60-62% med ett relativt litet spann från 58% till 67%. Halt metan i biogas som framställts genom rötning av energigröda och livsmedelsindustri är lite lägre, ca 53,1%. Koldioxidhalten följer en motsats tendens.

Koncentration av vätgas och kolmonoxid var lägre än detektionsgräns (< 1000 ppm) i samtliga prov som har analyserats i den här studien. I vissa applikationer kan det vara intressant att detektera kolmonoxid vid lägre halter exempelvis om biogasen är tänkt att användas i bränsleceller där halten kolmonoxid är kritisk. Den analysmetod som har använts här har potential att kunna vidareutvecklas för att detektera lägre halter kolmonoxid och vätgas vid behov.

Halten syrgas överskred sällan 0,5%-vol. I de fåtal fall där syrgashalten var över 0,5%-vol finns det en risk att syrgasen kommer från kontaminering med omgivningsluft vid provtagningen vilket också påverkar kvävgashalten medan halten av metan och koldioxid påverkas måttligt. Därför valde vi att inte presentera alla resultat för syrgas och kvävgas. Kvävgashalten var mellan 0,6 och 3%-vol i de analyserade proverna.

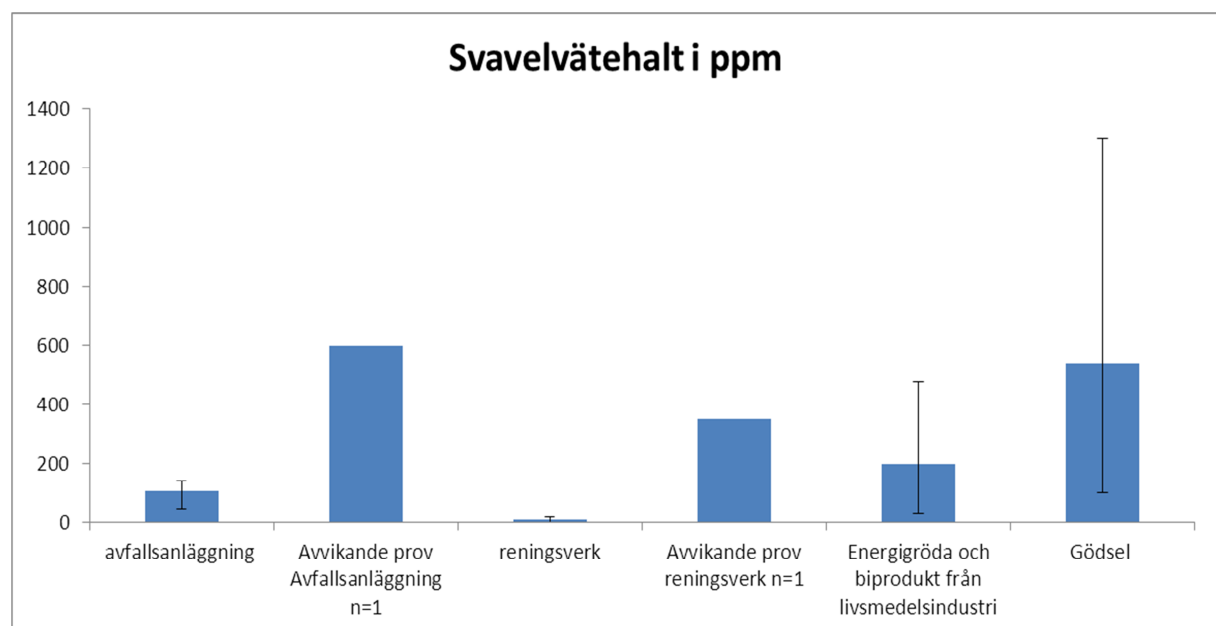
4.1.2 Ammoniak, vattenånga, svavelväte

Vatten

De flesta av biogaserna som har analyserats är mättade med vattenånga vilket innebär att vattenhalten ligger runt ca 1,7-1,9%-vol.

Svavelväte

Resultat av svavelvätehalt sammanfattas i figur 4.2.



Figur 4.2: Medelvärde för svavelväte i biogaser producerade från olika substrat samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

Halten svavelväte varierar kraftigt men följer ändå några generella tendenser. Biogaser som produceras i avfallsanläggning där hushållsavfall rötas innehåller runt 100 ppm svavelväte. I ett fall hittades en halt på 600 ppm. Biogaser som produceras i reningsverk innehåller runt 10-20 ppm svavelväte.

Avloppsreningsverk använder ofta järnsulfat för kemisk fällning av fosfor. Järnsulfat minskar svavelvätehalten genom att svavlet binds till järn. I ett fall hittades en halt på 350 ppm svavelväte, anläggningen anger att de inte använder järnsulfat. Halterna ännu högre än så kan förekomma i reningsverk som inte tillsätter en fällningskemikalie.

Ammoniak

Ammoniak kunde inte påvisas i prover från reningsverk eller från avfallsanläggningar som rötar hushållsavfall. Däremot kunde ammoniak (ca 100 ppm) påvisas i prover från avfallsanläggningar som rötar slakteriavfall. Ammoniak påvisades också i ett prov från rötning av gödsel (10 ppm) och i ett prov från rötning av livsmedelsindustrirester. Ammoniak härrör från kvävehaltiga proteiner.

4.1.3 Flyktiga organiska ämnen

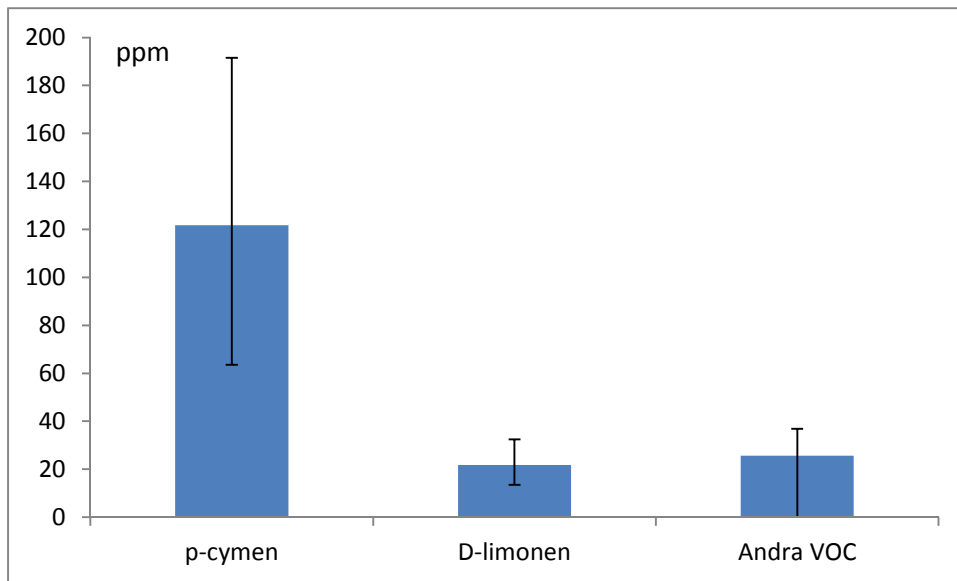
Sammansättning avseende flyktig organiska ämnen (VOC) är karakteristisk för substraten även om vissa ämnen återfinns i nästan alla biogaser, såsom toluen och 2-butanon.

Avfallsanläggningar

Biogasprover från avfallsanläggningar där hushållsavfall rötas har en mycket karakteristisk sammansättning när det gäller VOC. Två ämnen dominerar helt och hållet. Deras halter tillsammans motsvarar upp till 90% av alla VOC. Dessa två ämnen är p-cymen och D-limonen. I de flesta fall är p-cymen mycket dominerande med en halt som är ca fyra gånger större än limonenhalten men i ett fall är halten limonen lika med halten p-cymen. Resultat redovisas i figur 4.3.

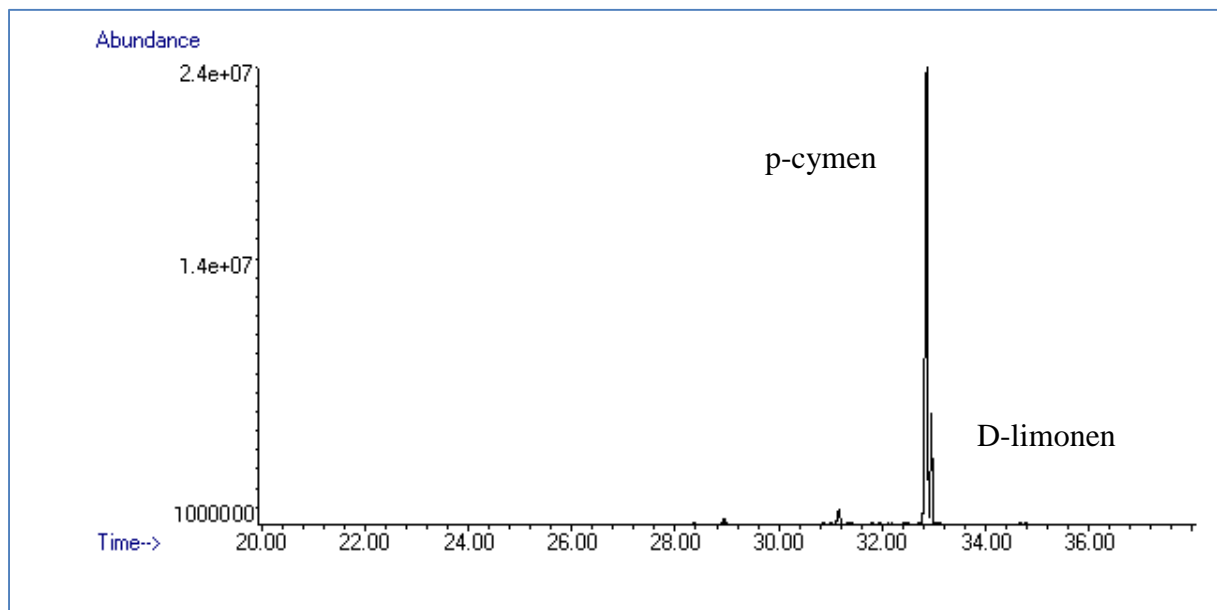
P-cymen förekommer naturligt i mer än 200 livsmedelsprodukter [13]. Data visar att oralt intag av p-cymen sker främst vid konsumtion av livsmedelsprodukter såsom smör, morötter, muskotnöt, apelsinjuice, oregano, hallon och citron olja, och nästan alla kryddor [14]. Det uppskattas att ca 30000 kg av p-cymen konsumeras årligen som en naturlig del i dessa livsmedelsprodukter.

D-limonen [15] förekommer naturligt i citrusskal, dill, fänkål, selleri och växter och i många eteriska oljor. Det kan också vara syntetiskt framställt. D-limonen används flitigt som livsmedelstillsats för att ge en citrussmak, som dofttillsats i parfymer, kroppsvårdsprodukter, och som en naturlig ersättare till petroleumbaserade lösningsmedel i färger och rengöringsmedel.

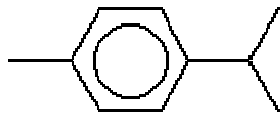


Figur 4.3: Medelvärde för p-cymen, D-limonen och summa andra VOC i biogaser producerade från avfallsanläggningar som rötar hushållsavfall. Spannet visar lägsta-högsta uppmätta värden.

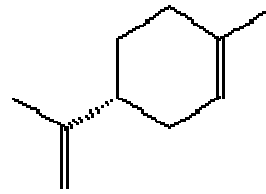
Ett karakteristiskt kromatogram av VOC i biogaser framställda i avfallsanläggningar, där hushållsavfall rötas, visas i Figur 4.4. P-cymen och D-limonens struktur [12] visas i Figur 4.5.



Figur 4.4: Karakteristiskt kromatogram av biogas från rötning av hushållsavfall.



p-cymen



D-Limonen

Figur 4.5: Struktur av p-cymen och D-limonen ($C_{10}H_{16}$)

Hushållsavfall innehåller många fler flyktiga ämnen (smaktillsatser mm) förmodligen i högre halter än p-cymen och D-limonen. För att kunna förstå varför p-cymen och D-limonen återfinns i biogas på ett så dominerande sätt jämfört med andra föroreningar vore det intressant att göra en mer ingående karakterisering av substraten. Detta skulle besvara frågan om ämnena finns i substraten eller bildas i röt-kammare genom omvandling från liknande ämnen.

Biogassammansättning med avseende på VOC varierar kraftigt mellan avfallsanläggningar där hushållsavfall ingår i substratet och avfallsanläggningar som enbart rötar slakteriavfall och livsmedelsindustriavfall. I det sistnämnda fallet dominerar kolväten såsom linjära och grenade alkaner och alkenar med 9 till 13 kolatomer samt furaner såsom tetrahydrofuran, metylfuran mm. Furaner är heterocykliska organiska föreningar som består av en aromatisk ring med fyra kolatomer och en syreatom.

Matavfallens komposition skiljer sig till viss del mellan hushåll, restaurang och storkök.

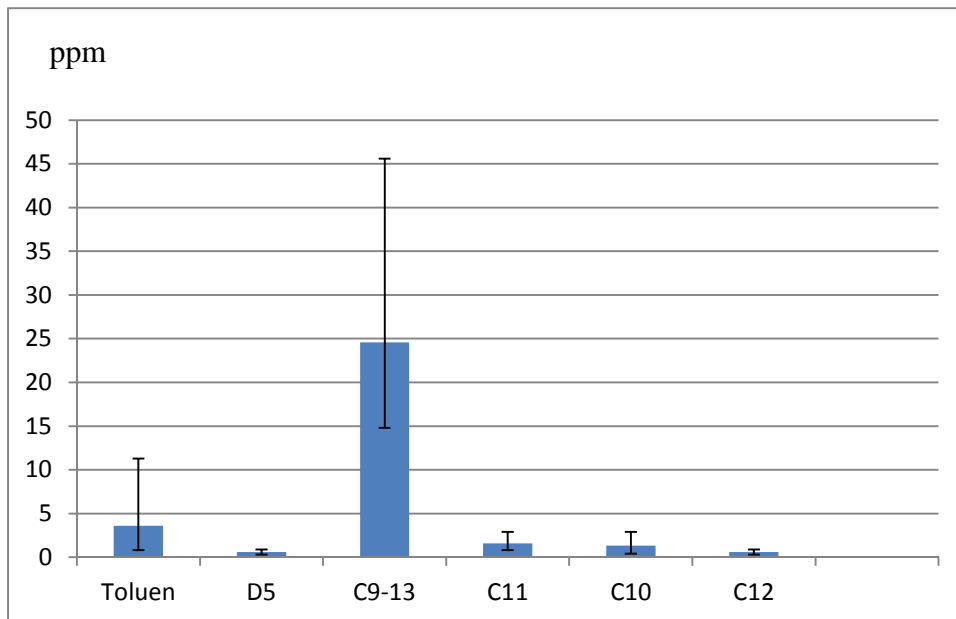
Matavfall från restaurang och storkök kan innehålla mer fett medan kompositionen hos matavfall från hushåll har en högre andel kolhydrater [16].

Slakteriavfall har ett högt innehåll av fett och protein. Det höga proteininnehållet kan förklara den relativt höga koncentrationen ammoniak som förekom i biogasprover (ca 100 ppm).

Andra ämnen som hittats i biogaser från avfallsanläggningar är bl.a. andra terpenar såsom α -pinen, β -pinen, 3-karen mm, ketoner såsom 2-butanon, kolväten med 9 kolatomer eller fler.

Avloppsreningsverk

Biogasprover från reningsverk har också en mycket karakteristisk sammansättning när det gäller VOC. På kromatogrammet kan man se en fraktion med ca 50-70 kolväten varav linjära kolväten såsom undekan (dominerande) men också dekan, dodekan, nonan, tridekan och många grenade kolväten med 9 till 13 kolatomer. I denna fraktion finns också aromatiska kolväten såsom trimetylbensener, tetrametylbensener och cykliska kolväten såsom dekahydronaftalen, metyldekahydronaftalen m.fl. Utöver denna fraktion innehåller biogasen toluen och siloxaner där dekametylcyklopentasiloxan som förkortas D5 dominerar. Sammansättningen av denna fraktion (utöver siloxaner) liknar sammansättningen hos fordonsbränsle (olja). Resultat för de dominerande ämnena redovisas i figur 4.7.



Figur 4.7: Medelvärde för toluen, dekametylcyklopentasiloxan (D5), fraktion C9-C13 inkl. dekan (C10), undekan (C11), dodekan (C12), D-limonen och summa andra VOC i biogaser producerade från avfallsanläggningar som rötar hushållsavfall samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

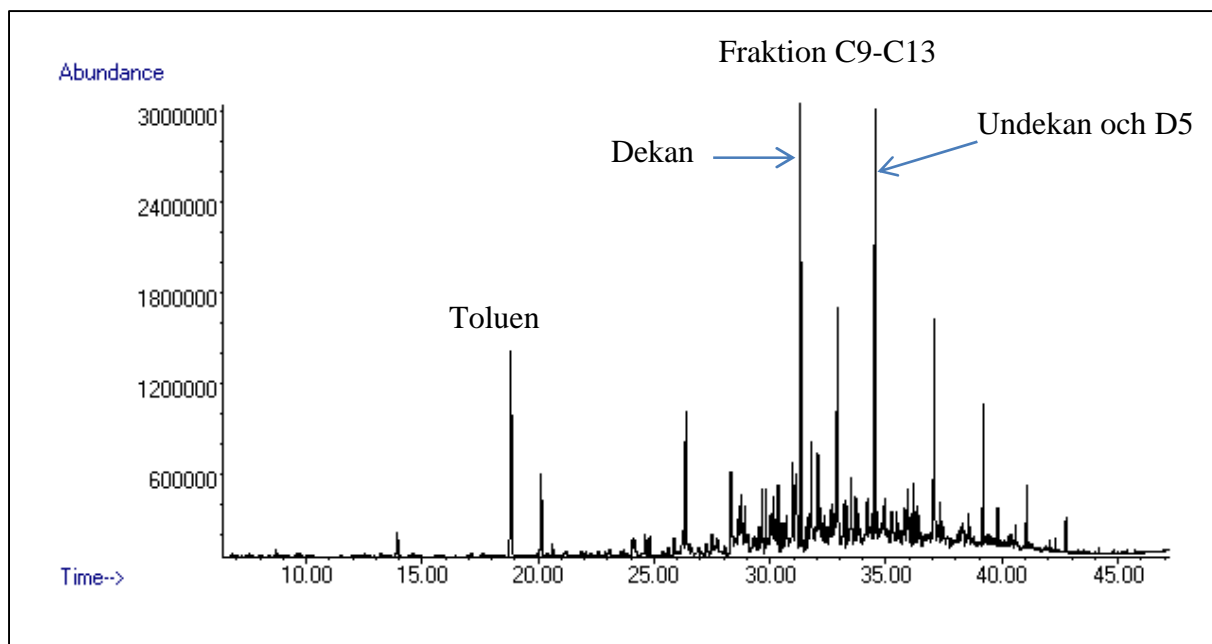
Andra ämnen förekommer också i lägre halter såsom svavelämnena, klorerade kolväten (åtminstone i ett fall) och dioxolaner. Dioxolaner är en grupp av organiska föreningar som innehåller en dioxolan-ring. Dioxolan-ringen består av tre kolatomer och två syreatomer.

Anläggningar som rötar avloppsslam tar ofta emot andra substrat såsom fettavskiljarslam eller kasserad mjölk, glykolvatten mm i begränsade mängder jämfört med avloppsslammet. Eftersom de ämnen som nämns ovan inte förekommer i alla anläggningar kan man misstänka att deras förekomst beror på dessa kompletterande substrat. Andel inblandning av andra substrat är typiskt 1-3% av den totala substratmängden.

Återigen behöver man mer information om substraten och processen för att kunna förstå varför dessa ämnen förekommer i biogasen. Finns de i substraten, adsorberas på substraten eller bildas de i röt-kammare? Siloxaner används inom många olika applikationer som t.ex. tillverkning av hygieniska och kosmetiska produkter (deodorant, schampo, hårbalsam, hårsprej, rakgel), produkter för färgborttagning, livsmedelstillsatser, implantat i den kosmetiska kirurgin, beläggning av nålar, pacemakers, tillverkning av nappar, som tillsatser i färg, oljor och för kemtvätt. De kan adsorberas på vissa fasta material som till exempel röt-slam. Under anaerob nedbrytning av substraten förflyktigas de och hamnar i biogasen.

I två fall hittades betydande halter av p-cymen och D-limonen i biogasen. Man kan anta att dessa ämnen förekommer i biogasen på grund av de andra substraten som rötas tillsammans med avloppsslammet i dessa anläggningar.

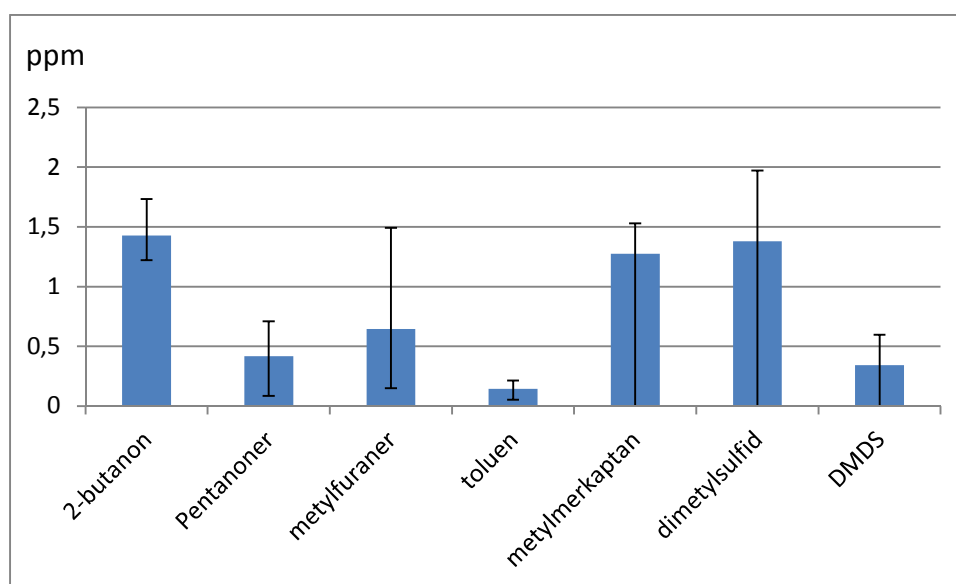
Ett karakteristiskt kromatogram av VOC i biogaser framställda i reningsverk visas i Figur 4.8.



Figur 4.8: Karakteristiskt kromatogram av biogas från rötning av avloppsslam

Livsmedelsindustrirester och energigrödor

VOC i biogasprover från rötning av livsmedelsindustrirester och energigrödor förekommer i betydligt lägre halter (några enstaka ppm per ämne) än i biogaser från reningsverk eller avfallsanläggningar. Ketoner inkl. 2-butanon, pentanoner, hexanoner, heptanoner dominerar ofta men även furaner är vanliga. I två fall förekommer även svavelämnena i betydande halter men i ett prov hittades de inte i detekterbara halter. Andra ämnen som förekommer i vissa prov var klorerade kolväten, estrar, terpenar såsom α -pinen, santolina trien, p-cymen, D-limonen, dioxolaner och även kväveföreningen, etylmetylpyridin. Haltbestämningen för de dominerande ämnena redovisas i figur 4.9.



Figur 4.9: Medelvärde för 2-butanon, pentanoner, metylfuraner, toluen, metylmerkaptan, dimetylsulfid, dimetyldisulfid (DMSDS) i biogaser producerade från avfallsanläggningar som rötar livsmedelsindustrirester och energigrödor samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

Gödsel

I den här studien är underlaget ($n = 3$ varav två för samma anläggningen men från två olika röt-kammare) av biogasprover från rötning av gödsel för begränsat för att dra slutsatser om VOC innehållet i dessa prov. Dessa prov har en viss emellan annorlunda gassammansättning när det gäller VOC. I det ena fallet är ketoner och linjära kolväten de dominerande VOC och i det andra fallet är det terpenener (α -pinen, β -pinen, 3-karen) och toluen. Dessa ämnen härrör sannolikt från djurfoder från olika slag. Dessutom används i det ena fallet en skumdämpare i röt-kammaren som kan påverka gassammansättning med avseende på VOC. I det andra fallet samrötas biprodukter från livsmedelsindustrin med gödsel. Eftersom det projekteras många fler gårdsanläggningar som planerar att röta gödsel är det av intresse att samla mer prov för att få ett representativt underlag.

Deponi

De två deponigaser som har analyserats i den här studien har en sammansättning avseende VOC som liknar biogasprover från anläggningar som rötar hushållsavfall. P-cymen och D-limonen är tydligt dominerande.

Utöver dessa två ämnen förekommer ett stort antal kolväten med 5 till 12 kolatomer (linjära, grenade eller cykliska), aromatiska kolväten (bensen, toluen, xylener mm), klorerade och fluorerade kolväten och svavelämnena. I en studie från Allen et al. [3] kartlades VOC sammansättningen från sju deponier i Storbritannien. Ämnena som förekom där var alkaner ($302\text{-}1543\text{ mg/m}^3$), aromatiska kolväten ($94\text{-}1906\text{ mg/m}^3$), cykloalkaner ($80\text{-}487\text{ mg/m}^3$), terpenener ($35\text{-}652\text{ mg/m}^3$) och halogenerade kolväten ($327\text{-}1239\text{ mg/m}^3$) dvs i stort sett samma familjer som hittas i den här studien fast inte i samma proportioner. Avfallsammansättning samt hur långt nedbrytningsprocessen har kommit är de två parametrar som styr gassammansättningen. I Sverige är det förbjudet att deponera organiskt avfall sedan 2005 medan deponisanläggningar i Storbritannien fortfarande tar emot dessa avfall. Dessutom tar avfalldeponisanläggningar i Storbritannien emot trädgårdsavfall medan dessa oftast komposteras i Sverige. Man antar att terpenener, i synnerlighet α -pinen och β -pinen förångas [3] från trädgårdsavfall och de är de dominerande terpenerna i den engelska studien medan p-cymen och D-limonen är dominerande i denna studie, och vars ursprung förmodligen är från frukt.

4.2 Sammanställning av förekommande ämnen i biogasprover

Tabell 4.2 ger en översikt över totalhalt VOC i biogaser beroende på vilken substrat som rötas

Tabell 4.2: Totalhalt VOC beroende på substrat

mg/m ³	Medel	Spann
Avfallsanläggningar (som rötar bland annat hushållsavfall)	700	400-1200
Reningsverk	200	120-400
Biprodukter från livsmedelsindustri	18	10-30

Tabell 4.3 ger en översikt av ämnen som har påvisats i biogas från olika substrat.

Tabell 4.3: Sammanställning av identifierade ämnen i biogas

a) Kolväten

	Avloppsslam	Hushållsavfall	Slakteriavfall	Restprodukter	Gödsel	Deponi
Terpener	X	X	(X)	X	(X)	X
p-cymen		D		X		D
D-limonen	X	D	(X)	X		D
α -pinen				X	(X)	
β -pinen						
Alkaner	X	X	(X)		(X)	X
Dekan	X		(D)		(X)	X
Undekan	D		(D)		(X)	X
Dodekan	X		(D)		(X)	X
Pentaner						X
C6, C7, C8, C9						X
Alkener			(X)			
Deken			(X)			
Undeken			(X)			
Cykliska kolväten	X					X
Cyklohexan						X
Dekahydronaftalen	X					
Metyldekahydronaftalen	X					
Aromatiska kolväten	X					X
Toluen	D					X
Xylener	X					X
Tri-, tetrametylbensener	X					X

b) Syreinhållande ämnen

	Avloppslam	Hushållsavfall	Slakteriavfall	Restprodukter	Gödsel	Deponi
Dioxolaner	X			X		
Etylmetyldioxolan	X					
Trimetyldioxolan				X		
Furaner			(X)	X		
Tetrahydrofuran			(X)			
Metylfuran			(X)	X	(X)	
Ketoner		X		X		
2-butanon		X		D	(X)	
Pentanoner		X		X		
C6-, C7-, C8-ketoner				X		

c) Andra ämnen

	Avloppslam	Hushållsavfall	Slakteriavfall	Restprodukter	Gödsel	Deponi
Kvävföreningar				X		
Etylmetylpyridin				X		
Svavelämnena		X			(X)	
1-propantiol		X			(X)	
Metylmerkaptan				D	(X)	
Dimetylsulfid				D	(X)	
Dimetyldisulfid				X		
Tiofener					(X)	
Klorerade och fluorerade kolväten	X			X		X
Di-, tri-, tetrakloreten	X			X		X
Fluordiklormetan, klorfluoretan						X
Siloxaner	X			X		X
D4	D			X		X
D5				X		X

D: dominerande dvs halterna motsvarar mer än 10% av den totala halten föroreningar som har uppmätts för ett visst substrat

X: finns

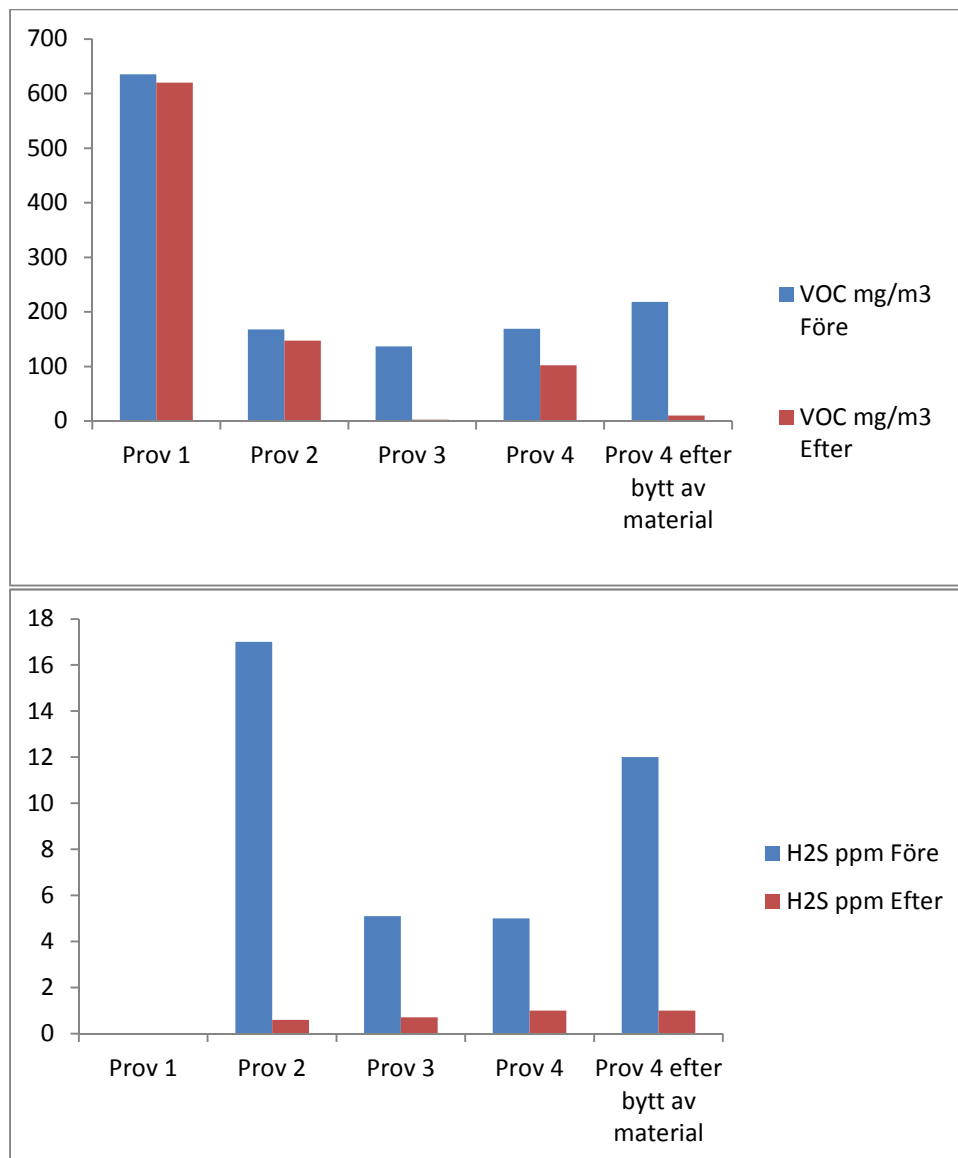
(X) och (D): identifierats men för lite underlag

4.3 Kemisk karakterisering av rengaser

Eftersom vissa uppgraderingstekniker kräver att gasen först renas från svavelväte har vissa anläggningar ett kolfilter som behandlar biogasen innan den ska uppgraderas. Kolfiltrets huvuduppgift är att reducera halten svavelväte. Även i låga halter är svavelväte korrosivt vilket medför risker för korrosion av gasledningar och utrustning vid uppgradering eller användning av biogas.

Det är också intressant att studera hur dessa kolfilter hanterar de övriga föroreningarna som finns i biogasen. I denna studie har biogasprover tagits före och efter fyra kolfilter för analys av svavelväte och föroreningar.

Resultaten visar att alla kolfilter som ingår i den här studien uppfyller sin huvuduppgift att ta bort en stor del av svavelvätet. Däremot visar resultat mycket varierande effekt på VOC. I vissa fall tas de flesta VOC bort mycket effektivt (prov 3) medan i andra fall är effekten på föroreningar mycket begränsad (prov 1, 2 och 4) (se Figur 4.10).



Figur 4.10: halt VOC (ovan, uttryckt i mg/m^3) och halt svavelväte (nedan uttryckt i ppm) före och efter kolfilter

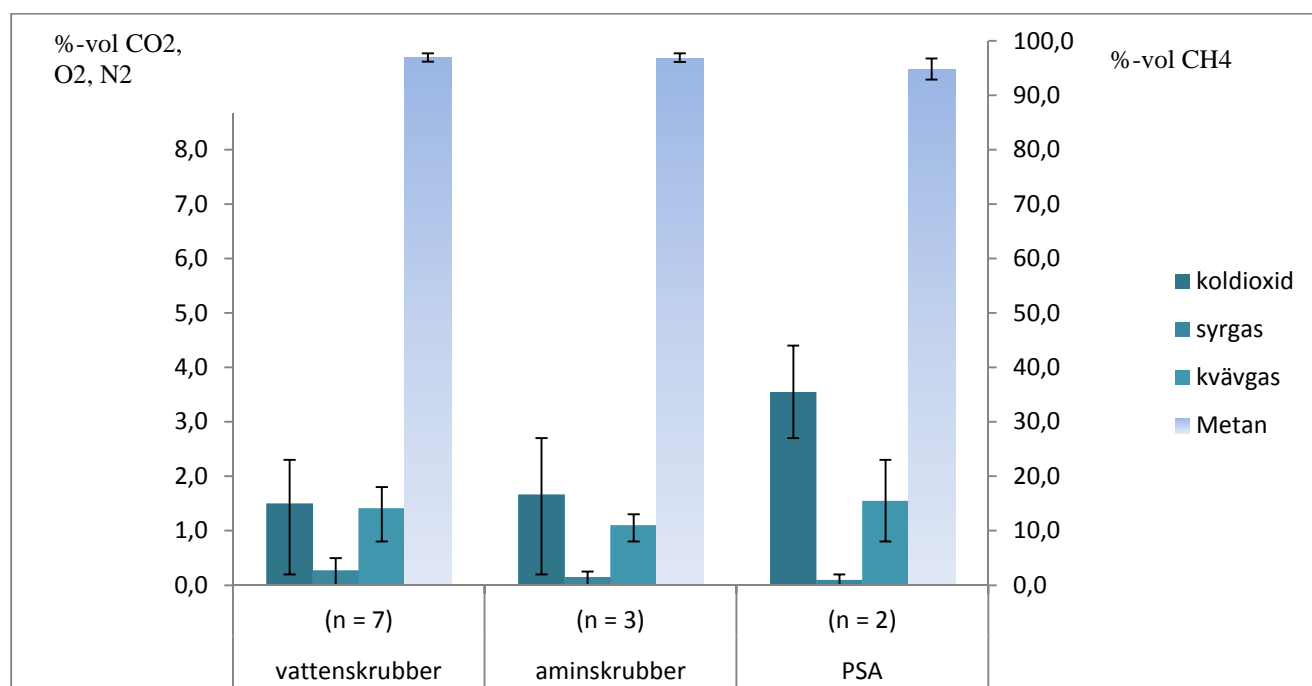
Den troligaste förklaringen är att kolfiltermaterialiet är mer eller mindre mättat. Hypotesen bekräftades när analyser upprepades precis efter byte av kolfiltermaterialiet vid en anläggning. Efter bytet var kolfiltret betydligt effektivare för att ta bort de VOC. Att det används olika typer av filtermaterial också kan vara en möjlig förklaring till varierande effektivitet.

4.4 Kemisk karakterisering av uppgraderade gaser

4.4.1 Metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas, kolmonoxid

Halterna för huvudkomponenterna, metan, koldioxid, syrgas och kvävgas visas i figur 4.11. I figuren presenteras medelvärdet från mätningar som gjordes indelade efter uppgraderingstekniker.

I dagsläget finns det en svensk standard (SS 15 54 38 "Krav på biogas som fordonsdrift" [17]) för förnybar fordonsgas som används informellt. I denna standard finns det krav för huvudkomponenter: metanhalt på $97 \pm 1\%$ och sammanlagda halten för koldioxid + syrgas + kvävgas på max 4% varav en syrgashalt på max 1%. Det är därmed viktigt att ange mätosäkerheten för dessa komponenter. Den relativa mätosäkerheten (95% konfidensintervall) för metan och koldioxid är uppskattad till 1,0% i intervallet 6-100%. Den absoluta mätosäkerheten (95% konfidensintervall) för koldioxid, syrgas, kvävgas, vätgas och kolmonoxid är uppskattad till 0,1% i intervallet 0,1-6%-vol.



Figur 4.11: Medelvärde för metan, koldioxid, syrgas och kvävgas i rengaser uppgraderade med olika uppgraderingsteknik samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

Resultat sammanfattas också i Tabell 4.4.

Tabell 4.4: Medelvärde för huvudkomponenter (%-vol) i samtliga rengaser (oavsett substrat) uppgraderade med olika tekniker samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

	Vattenskrubber		Aminskrubber		PSA	
Antal prov	7		3		2	
	Medel	Spann	Medel	Spann	Medel	Spann
CH ₄	97,0	96,2-97,7	96,9	96,1-97,7	94,9	92,9-96,8
CO ₂	1,5	0,2-2,3	1,7	0,2-2,7	3,6	2,7-4,4
O ₂	0,3	< 0,1-0,5	0,3	< 0,1-0,3	0,1	< 0,1-0,2
N ₂	1,4	0,8-1,8	1,1	0,8-1,3	1,6	0,8-2,3
CO ₂ +O ₂ +N ₂	3,0	2,3-3,9	3,0	1,7-3,7	5,2	3,5-6,9

Alla utom en av de analyserade rengaserna uppfyller de två krav som ställs i den svenska standarden SS15 54 38 angående huvudkomponenter dvs en metanhalt på $97 \pm 1\%$ och sammanlagda halten för koldioxid + syrgas + kvävgas på max 4% varav en syrgashalt på max 1%.

4.4.2 Svavelväte, ammoniak, vatten

Enligt standarden SS 15 54 38 får total svavelhalt inte överstiga 23 mg svavel/Nm³. Merparten av svavlet härrör från en av säkerhetsskäl avsiktlig tillsats av luktande ämnen s.k. odörisering [18]. I Sverige används THT (tetrahydrotiofen, ca 6 mg S/Nm³). Om svavelväte är det enda resterande svavelämnet i detekterbara halter innebär det att halten svavelväte inte får överskrida ca 17 mg svavel/Nm³ dvs ca 13 ppmv svavelväte. Samtliga biogaser som har analyserats i denna studie uppfyller detta krav eftersom halten svavelväte i samtliga rengaser var mindre än 2 ppmv.

Enligt standarden SS 15 54 38 får totalhalt kväveföreningar (exklusive kvävgas) räknat som ammoniak inte överstiga 20 mg/Nm³. I den här studien har inte små aminer (metylamin, etylamin mm) analyserats. Utöver dessa aminer kunde enbart etylmetylpyridin detekteras i ett biogasprov och i låg halt (mindre än 1 ppmv). Man kan anta att ammoniak borde vara den haltmässigt dominerande kväveföreningen. Ammoniak förekommer i halterna upp till ca 100 ppm i vissa biogasprover.

Ammoniakhalt i samtliga rengasprover bestämdes vara mindre än 1 ppmv dvs mindre än 1 mg/Nm³ vilket innebär att ammoniak tas bort effektivt i de testade uppgraderingsanläggningarna. Eftersom små aminer är relativt vattenlösliga kan man anta att om de fanns i betydande halter i biogas skulle dessa tas effektivt bort i uppdragsanläggningen samtidigt som vatten.

Metoden som har använts för att mäta vattenhalt i rengaser var inte fullt beprövade och hann inte validerats. Inga slutsatser kan därmed dras när det gäller vattenhalt i rengaser.

4.4.3 Flyktiga organiska ämnen

Borttagnings effektivitet

Jämförelse mellan VOC-halten i biogaser och i rengaser för varje testad uppgraderingsteknik (inkl. rening och torkningsteg) sammanfattas i Tabell 4.5.

Tabell 4.5: Jämförelse VOC-halten i biogaser och i rengaser

	Avfallsanläggning	Reningsverk	Blandat Avfallsanläggning + Reningsverk	Energigröda och biprodukt från livsmedelsindustri	Gödsel
Antal rengaser (n=)	2	2	3	3	1
Medelhalt VOC i biogas mg/m ³	700 mg/m ³	200 mg/m ³	400 mg/m ³	10-30 mg/m ³	20 mg/m ³
PSA VOC i rengaser	5 mg/m ³	3 mg/m ³	-	-	-
Vattenskrubber VOC i rengaser	100 mg/m ³	-	70 mg/m ³ < 5 mg/m ³	< 1 mg/m ³ (n = 3)	< 1 mg/m ³
Aminskrubber VOC i rengaser	-	10 mg/m ³	10 mg/m ³	-	-

I biogaser som uppgraderades i reningsverk och i avfallsanläggningar var VOC-halten ca 700 mg/m³ resp. 200 mg/m³. I fem fall återstår det totalt mindre än 10 mg/m³ VOC i rengaser efter uppgradering och torkning. I de andra två fallen är VOC-halten i rengaser 70 mg/m³ resp. 100 mg/m³. I alla dessa rengaser förekommer de ämnen som har visats sig vara karakteristiska för substratet: p-cymen och D-limonen för avfallsanläggningar (med rötning av hushållsavfall) och en olje-fraktion innehållande kolväten med 9 till 13 kolatomer för reningsverk.

I rengaser som uppgraderades från biogas framställd genom rötning av livsmedelsindustri-biprodukter eller energigrödor finns det försumbara halter VOC. Biogasen innehöll redan mycket lägre halter VOC än biogaser från reningsverk eller avfallsanläggningar.

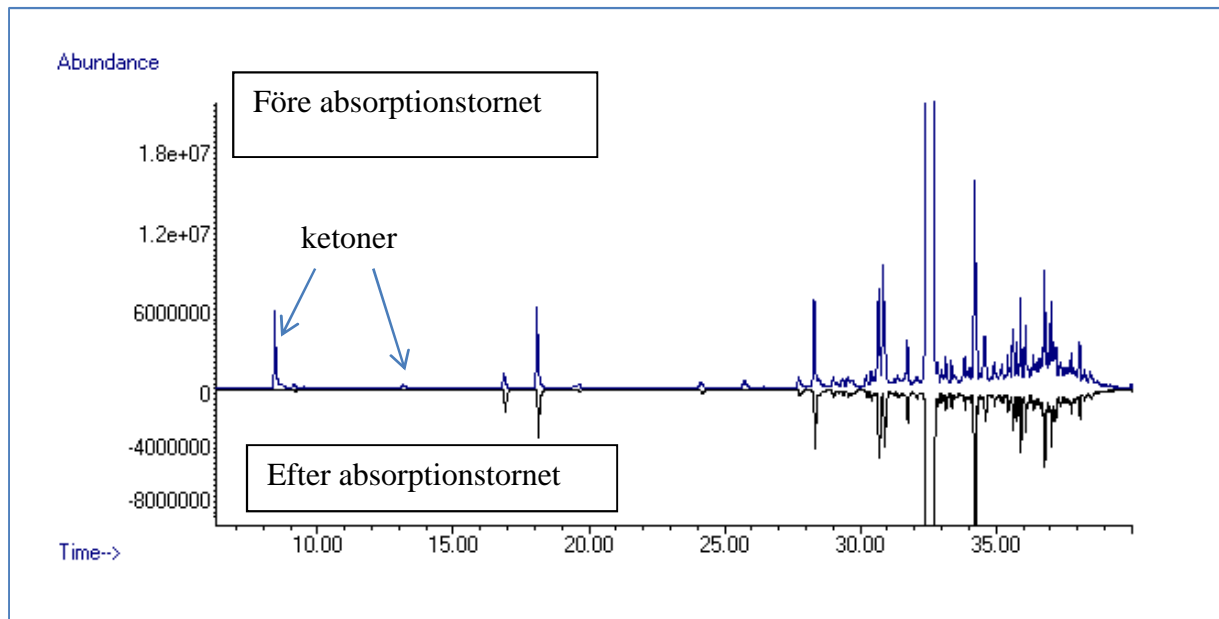
Eftersom antal prov för varje kombination substrat/uppgraderingsteknik är mycket begränsat (ofta bara ett prov) visar resultat hur enskilda anläggningar fungerar. Målet med projektet är inte att studera fall för fall men att visa hur effektiv är en viss uppgraderingsteknik på föroreningar. Här rapporteras därmed de slutsatser som anses vara representativa för en viss teknik dvs konstaterades i minst två av de medverkande anläggningarna.

Biogas uppgraderade med kemisk skrubber

Prov har tagits före och efter absorptionstornet och efter torkningssteget. Från dessa prov kan det kontrolleras vilken effekt absorptionstornet har på föroreningar.

Resultaten visar att absorptionstornet enbart tar bort effektivt ketoner och estrar från biogasen och påverkar i stort sett inte sammansättningen av andra föroreningar. Ketoner och estrar

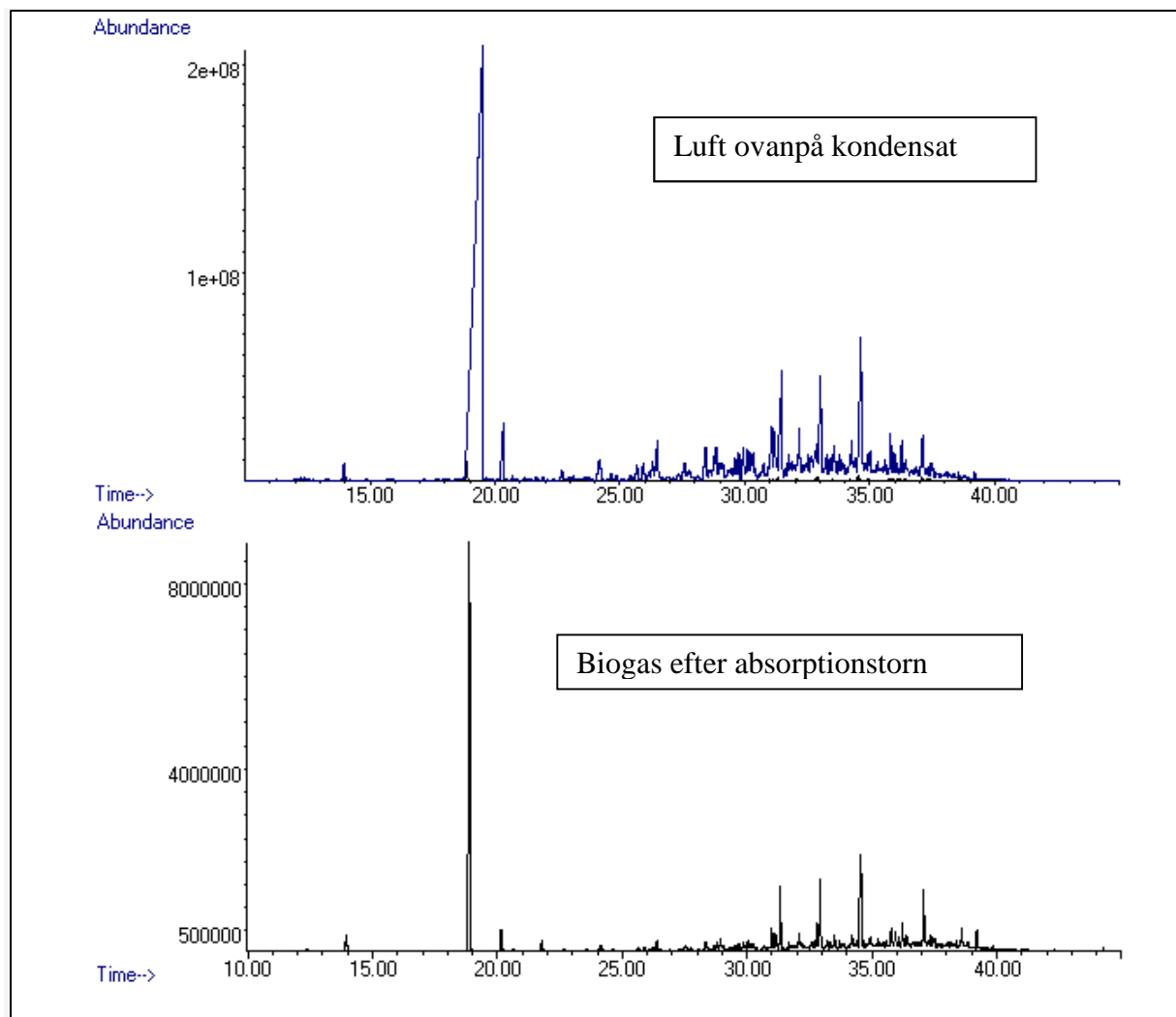
innehåller en grupp kolatom-syre med en dubbelbindning (C=O) (med andra ord har de ett gemensamt strukturelement med koldioxid, O=C=O) som reagerar med aminer på samma sätt som koldioxiden gör. Ett kromatogram av VOC i biogas före och efter absorptionstornet visas i Figur 4.12.



Figur 4.12: Kromatogram före (ovan) och efter (nedan) absorptionstornet i en uppgraderingsanläggning medaminskrubber

Minst 95% av de föreningar som har passerats absorptionstornet tas sedan effektivt bort i torkningssteget.

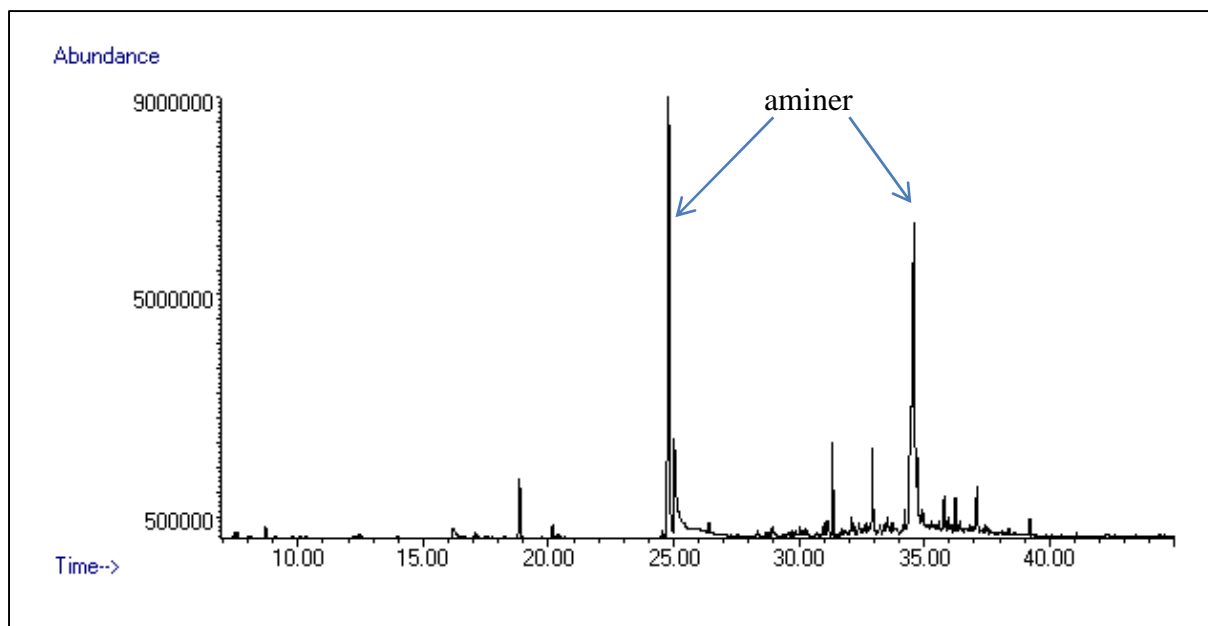
Adsorption av vattnet görs vanligen på ett torkmedel. Torkmedlet kan vara en silikagel eller en aluminiumoxid. Den fuktiga gasen leds genom ett torktorn som är fyllt med torkmedlet. Vatten återfinns i form av ett kondensat. Vid ett tillfälle fylldes en flaska med kondensatvattnet. Luften ovanpå kondensatet analyserades. Dess sammansättning med avseende på VOC jämfördes med sammansättning av biogas. Resultat visas i figur 4.13.



Figur 4.13: Kromatogram av luften ovanpå kondensat (ovan) och kromatogram av biogas efter absorptionstornet

Det framgår tydligt från Figur 4.13 att samma ämnen hittas i biogasen efter absorptionstornet och i luften ovanpå kondensatet vilket tyder på att dessa ämnen kondenseras tillsammans med vattnet.

Rengaser från aminoskrubber-anläggningar har observerats i ett fåtal fall innehålla aminer i betydande halter. Dessa aminer har följt med gasen ur absorptionstornet och återfinns i den torra rengasen (slutprodukten) som visas i Figur 4.14. Under vilka förhållanden dessa ämnen följer med den uppgraderade gasen ur från absorptionstornet har inte studerats.



Figur 4.14: Kromatogram av rengas innehållande betydande halter av aminer som används i aminoskrubber

Biogas uppgraderade med vattenskrubber

Samtliga rengasprover togs på den uppgraderade och torra gasen. Därmed kan man enbart bedöma hur uppgraderingsanläggningen fungerar i sin helhet.

Totalt har sju rengaser från vattenskrubber anläggningar analyserades. I fem fall återstod mindre än 5 mg/m^3 VOC i rengaserna. I fyra av dessa fall var VOC-halten i biogas redan relativt låg (ca $10\text{-}30 \text{ mg/m}^3$) men i ett fall fanns det ca 400 mg/m^3 VOC i biogasen. Vattenskrubber används parallellt med andra uppgraderingstekniker i två av medverkande anläggningarna. Rengaser som uppgraderades med vattenskrubber innehöll i båda fallen betydligt mer VOC än gasen som parallellt uppgraderades med andra uppgraderingstekniker. Upp till 100 mg/m^3 VOC mättes i rengas uppgraderade med vattenskrubber.

Biogas uppgraderade med PSA

I den här studien har två gaser analyserats efter uppgradering med PSA.

Biogasen passerar först ett kolfilter vars huvuduppgift är att betydligt reducera svavelvätehalten och gasen torkas sedan innan den når PSA-kolonner. I ett fall har gasprover tagits före kolfiltret, efter kolfiltret, efter torkning och efter uppgradering. Kolfiltret tog bort de flesta föroreningarna förutom klorerade kolväten med en effektivitet på mer än 90%. I det andra fallet har enbart den torra och uppgraderade gasen analyserats. Gasen innehöll då totalt 5 mg/m^3 VOC medan biogasen innehöll ca 400 mg/m^3 .

5 SLUTSATSER

5.1 Huvudkomponenter

Biogas

Halterna metan och koldioxid i biogaser som har studerats under detta projekt stämmer väl överens med de indikativa gassammansättningarna som presenteras i Marcogaz rapporten "Injection of gases from non-conventional sources into gas networks" [11], dvs ca 65% för metan i biogas framställd genom rötning med ett spann mellan 50 till 80%. I den här studien kan man se att halten metan i biogas framställda i reningsverk, i avfallsanläggningar eller genom rötning av gödsel ligger runt 60-62% med ett relativt litet spann från 58% till 67%. Halt metan i biogas som framställts genom rötning av energigröda och livsmedelsindustri är lite lägre, ca 53,1%. Koldioxidhalten följer en motsats tendens.

Halten syrgas överskred sällan 0,5%-vol.

Koncentration av vätgas och kolmonoxid var lägre än detektionsgräns (< 1000 ppm) i samtliga prov som har analyserats i den här studien.

De flesta av biogaser som har analyserats är mättade med vattenånga vilket innebär att vattenhalten ligger runt ca 1,7-1,9%-vol.

Halten svavelväte varierar kraftigt men följer ändå några generella tendenser. biogaser som produceras i avfallsanläggning där hushållsavfall rötas innehåller runt 100 ppm svavelväte. Biogaser som produceras i reningsverk innehåller runt 10-20 ppm svavelväte.

Ammoniak kunde inte påvisas i prover från reningsverk eller från avfallsanläggningar som rötar hushållsavfall. Däremot kunde ammoniak (ca 100 ppm) påvisas i prover från avfallsanläggningar som rötar slakteriavfall. Ammoniak påvisades också i ett prov från rötning av gödsel (10 ppm) och i ett prov från rötning av livsmedelsindustriester.

Rengas

Tio på elva uppgraderade och torra rengaser som har analyserats i den här studien uppfyller de två krav som ställs i den svenska standarden SS15 54 38 angående huvudkomponenter dvs en metanhalt på $97 \pm 1\%$ och sammanlagda halten för koldioxid + syrgas + kvävgas på max 4% varav en syrgashalt på max 1%.

Halten svavelväte och ammoniak i samtliga rengaser var mindre än 2 ppm.

5.2 Flyktiga organiska ämnen

Biogas

Vilka VOC som förekommer och dominerar i biogas är beroende av vilket substrat.

P-cymen och D-limonen, två terpenier, har identifierats som karakteristiska för biogasprover från anläggningar där hushållsavfall rötas. Dessa ämnen är tydligt dominerande och dessa halter tillsammans står för ca 90% av totala halten VOC. Förekomst av en "olja"-fraktion innehållande alkaner med 9 till 13 kolatomer är karakteristisk för biogas från reningsverk.

Siloxaner förekommer i betydande halt i biogaser från reningsverk. Ketoner (i synnerlighet 2-butanon) och svavelämnena förekommer vanligen i biogasprover från rötning av energigrödor och biprodukter från livsmedelsindustri. Kartläggning av sammansättningen av flyktiga organiska ämnen (VOC) i biogasprover från rötning av gödsel har inte gjorts eftersom för få prover har analyserats.

Typiska VOC-halter är 700 mg/m³ i avfallsanläggningar, 200 mg/m³ i reningsverk och 20 mg/m³ när energigrödor och biprodukter från livsmedelsindustri rötas.

Vissa ämnen finns i nästintill alla biogaser oavsett vilken substrat som har rötats. Bland dessa ämnen kan man nämna 2-butanon, toluen, D-limonen och undekan.

Rengaser

Rengaser som har studerats här innehöll oftast mindre än 10 mg/m³ VOC förutom i två fall där VOC-halten i rengas var 70 mg/m³ resp. 100 mg/m³ (inkl. 50 mg/m³ D-limonen). Även om biogasen uppgraderats och det endast finns en liten mängd VOC kvar innehåller den VOC som visar vilket substrat som har rötats.

När det gäller VOC finns det i dagsläget inga krav för tillåtna halter. Dock pågår diskussioner i Sverige och Europa för att sätta krav för siloxaner och halogenerade kolväten eftersom dessa ämnen har påpekats som möjlig orsak till odiagnostiserade driftproblemen i gasfordon. Det finns däremot inga uppgifter om huruvida andra föroreningar som har identifierats i den här studien (bland annat terpen, kolväten, ketoner) påverkar fordonsgasdrift. D-limonen kan vid en viss halt påverka lukten av den uppgraderade biogasen och maskera/ändra lukten från den svavelinnehållande lukt tillsatsen.

Eftersom vissa VOC är potentiellt farliga för människor och miljö är det viktigt att spåra vart de VOC som har renats bort från biogaser återfinns. Vissa resultat från den här studien tyder på att de har adsorberats på adsorptionsmaterialet i effektiva kolfiltren eller har hamnat i kondensvatten från torkningssteg i anläggningar med aminskrubber. En del anläggningar behandlar VOC med hjälp av en så kallad vocsidizer. I några fall har det inte studerats vart VOC återfinns. Det finns en risk att en viss del av dessa VOC kommer ut ur uppgraderingsanläggningen utan behandling.

6

REFERENSER

- [1] "The complete biogas handbook", D. House, 2010
- [2] "A biogas road map for Europe, European Biomass Association, http://www.aebiom.org/IMG/pdf/Brochure_BiogasRoadmap_WEB.pdf
- [3] "Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites", M.R. Allen, A. Braithwaite, C. Hills, Environ. Sci. Technol., 1997, 31, 1054-1061
- [4] "Reduction and Monitoring of Biogas Trace Compounds", M. Arnold, VTT, Research Notes 2496
- [5] "Biogas composition and upgrading to Biomethane", S. Rasi, Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Science, 202, 2009
- [6] Report to The U.K. Department of the Environment, K. Knox, Contract PECD 7/10/213, 1990
- [7] "Risques Sanitaires du Biogas, Evaluation des risques liés à l'injection de biogas dans le réseau de gaz naturel", Afsset, Agence Francaise de Sécurité Sanitaire et du travail, October 2008
- [8] "Analyse van biogassen uit vergistinginstallaties", Kiwa, GT-080142, September 2008
- [8b] "Detection of phosphine - new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere", Devai, I., Felföldy, L., Wittner, I. and Plosz; S., 1988 Nature 333, 343-345
- [9] "Uppgraderingstekniker för biogas", <http://www.bioenergiportalen.se/>
- [10] "Biogas upgrading technologies – developments and innovations", A. Petersson, A. Wellinger, IEA Bioenergy, Task 37, Energy from biogas and landfill gas, 2009
- [10b] <http://www.malmberg.se/biogas/biogasteknik>
- [11] "Marcogaz rapport "Injection of gases from non-conventional sources into gas networks", 2006, ([http://www.marcogaz.org/membernet/show.asp?wat=WG-Biogas-06-18_D497_Final Recommendation.pdf](http://www.marcogaz.org/membernet/show.asp?wat=WG-Biogas-06-18_D497_Final%20Recommendation.pdf))
- [12] <http://webbook.nist.gov/>, The National Institute of Standards and Technology (NIST)
- [13] CIVO-TNO (2000) *Volatile Compounds in Food. Database. 1996–1999*. Boelens Aroma Chemical Information Service, Zeist, Netherlands
- [14] Stofberg and Grundschober, 1987
- [15] <http://healthychild.org/issues/chemical-pop/d-limonene/>
- [16] "Substrathandbok för biogasproduktion", M. Carlsson, M. Uldal (2009), Stockholm, Svenskt Gastekniskt Center, rapport 200.
- [17] SIS, 1999, "SS 15 54 38 Motorbränslen – Biogas som bränsle till snabbgående ottomotorer (motor fuels – biogas as fuel for high-speed otto engines)"
- [18] C SVU-rapport "C 2011-SGC229": Utvärdering av svensk biogasstandard – underlag för en framtida revision, M. Svensson



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