

Udfordringer og potentiale for reduktion af ilt i bionaturgas

Projektrapport
Juni 2022

RAPPORT

Kolofon

Titel:	Udfordringer og potentiale for reduktion af ilt i bionaturgas
Rapportkategori:	Projektrapport
Forfatter:	Anette Münther
Dato for udgivelse:	13.06.2022
Copyright:	Dansk Gasteknisk Center a/s
ISBN-nr.:	978-87-7795-441-2
Sagsnummer:	749-52
Sagsnavn:	Reduktion af ilt i bionaturgas
Emneord:	Biogas, bionaturgas, gaskvalitet, ilt
URL:	https://www.dgc.dk/publikationer/soeg
Arkivering:	\\FILSRV\projekt\749\52 Reduktion ilt i bionaturgas\Rapport red-O2_final.docx

Indholdsfortegnelse	Side
1. Indledning	4
2. Konklusion.....	5
3. Grænseværdi og potentielle problemer.....	6
4. Hvor kommer ilten fra	7
4.1. Utsigtet tilførsel af ilt.....	8
4.2. Ilttilførsel fra svovlrensning.....	8
4.3. Ilttilførsel fra opgradering af biogas	9
5. Muligheder for (næsten) at undgå ilt	10
5.1. Fokus på utsigtet tilførsel af ilt	10
5.2. Valg af svovlrensningmetode	10
5.3. Valg af opgraderingsløsning	12
5.4. Katalytisk fjernelse	13
6. Undersøgelse af anlæg	14
6.1. Vandskrubberanlæg	14
6.2. Membran	15
6.3. Aminanlæg	15
Referencer	17

1. Indledning

Når der produceres bionaturgas i Danmark, indeholder gassen ofte omkring 0,3 % ilt og må indeholde op til 0,5 % ilt [1][2][3]. Dette adskiller sig fundamentalt fra fossil naturgas, som er praktisk talt iltfri. Ilt fra bionaturgassen medfører et højere iltindhold generelt i det danske gasnet, efterhånden som en større og større del af gassen kommer fra bionaturgas.

I øjeblikket er bionaturgassen stadig mest på distributions- og fordelingsnettene, men den stigende bionaturgasproduktion betyder, at større og større mængder rammer transmissionsnettet og dermed også gaslagre og grænseovergange til vores nabolande. Dette kan give udfordringer både i forhold til holdbarheden af infrastrukturen og eksporten af gas, hvor grænseværdien for ilt i ofte er væsentligt lavere end den danske. Der arbejdes derfor i flere projekter og europæiske arbejdsgrupper med, hvordan disse problemer bedst løses – både i forhold til grænseværdisætning, tekniske løsninger og økonomi [4][5][6].

For at understøtte denne proces, sætter projektet her fokus på, hvordan iltindholdet i bionaturgassen kan reduceres, og hvilken indflydelse dette vil have på driften og økonomien for anlæggene. Årsagerne til iltniveauet i bionaturgassen beskrives, og med udgangspunkt i det kigges der på, hvordan iltindholdet kan minimeres eller praktisk talt undgås/fjernes helt. Iltindholdet er desuden blevet målt flere steder i opgraderingsprocessen på tre forskellige opgraderingsanlæg for at undersøge og dokumentere ilttilførslen fra forskellige kilder, og hvor lavt iltindhold bionaturgas realistisk kan fremstilles med.

I notatet antages det, at læseren har overordnet kendskab til, hvad det vil sige at opgradere biogas, samt er bekendt med de tre opgraderingstyper, som benyttes i Danmark: aminskrubbere, vandskrubbere og membranlæg. Tilsvarende antages der et overordnet kendskab til de almindeligt benyttede svovlrensningemetoder. Har man brug for en nærmere beskrivelse af svovlrensning eller biogasopgradering, kan det findes i [7] og [8].

2. Konklusion

Hvis den danske grænseværdi på 0,5 % for ilt i den injicerede bionaturgas på et tidspunkt bliver sænket betydeligt, kan det give udfordringer for mange af de eksisterende bionaturgasanlæg. For de fleste af disse anlæg vil udfordringen dog kunne løses ved at implementere en anden form for svovlrensning samt undgå utilsigtet ilttilførsel fra vakuumventiler, biomasse m.m.

Økonomisk set vil der være nogle investeringsomkostninger, men afhængig af den nye svovlrensningsløsning kan det potentielt ende med at reducere driftsudgiften. I andre tilfælde kan det medføre moderate stigninger i driftsudgiften. For nye anlæg kan valg af anlægsdesign uden større problemer sikre pris effektiv produktion af bionaturgas med meget lavt iltindhold.

For biogasanlæg med vandkrubber vil en ny svovlrensningsløsning ikke være tilstrækkelig til at undgå ilt. Her vil det være nødvendigt med implementering af en form for iltfjernelse – fx katalytisk rensning – med dertilhørende investeringsudgift og ekstra driftsudgifter.

Målinger på eksisterende anlæg i forbindelse med projektet har vist, at bionaturgas kan fremstilles på eksisterende anlæg med meget lavt iltindhold – ned til omkring i hvert fald 100 ppm – hvis man benytter aminanlæg med biologisk rensning af CO₂-afkastet. Membrananlæg burde også kunne fremstille bionaturgas med lavere iltindhold end de cirka 0,2-0,3 %, som der produceres ved i dag. Dette kunne dog ikke opnås ved måling på det medvirkende membrananlæg pga. utilsigtet ilt i gas-sen – formentlig fra biomasseindførslen. Vandkrubberanlæg producerer bionaturgas med et naturligt højt indhold af ilt. Selv når den indfødte biogas er praktisk talt iltfri – som var tilfældet på det medvirkende vandkrubberanlæg – målt der omkring 0,3 % ilt i den producerede bionaturgas.

3. Grænseværdi og potentielle problemer

I Danmark er den officielle grænseværdi for ilt i gasnettet på 0,5 %. Denne grænse er i sin tid blevet besluttet på baggrund af en vurdering af korrosionsrisiko i fordelingsnettet foretaget af Force i 2012 [9]. I mange andre EU-lande er grænsen dog væsentligt lavere.

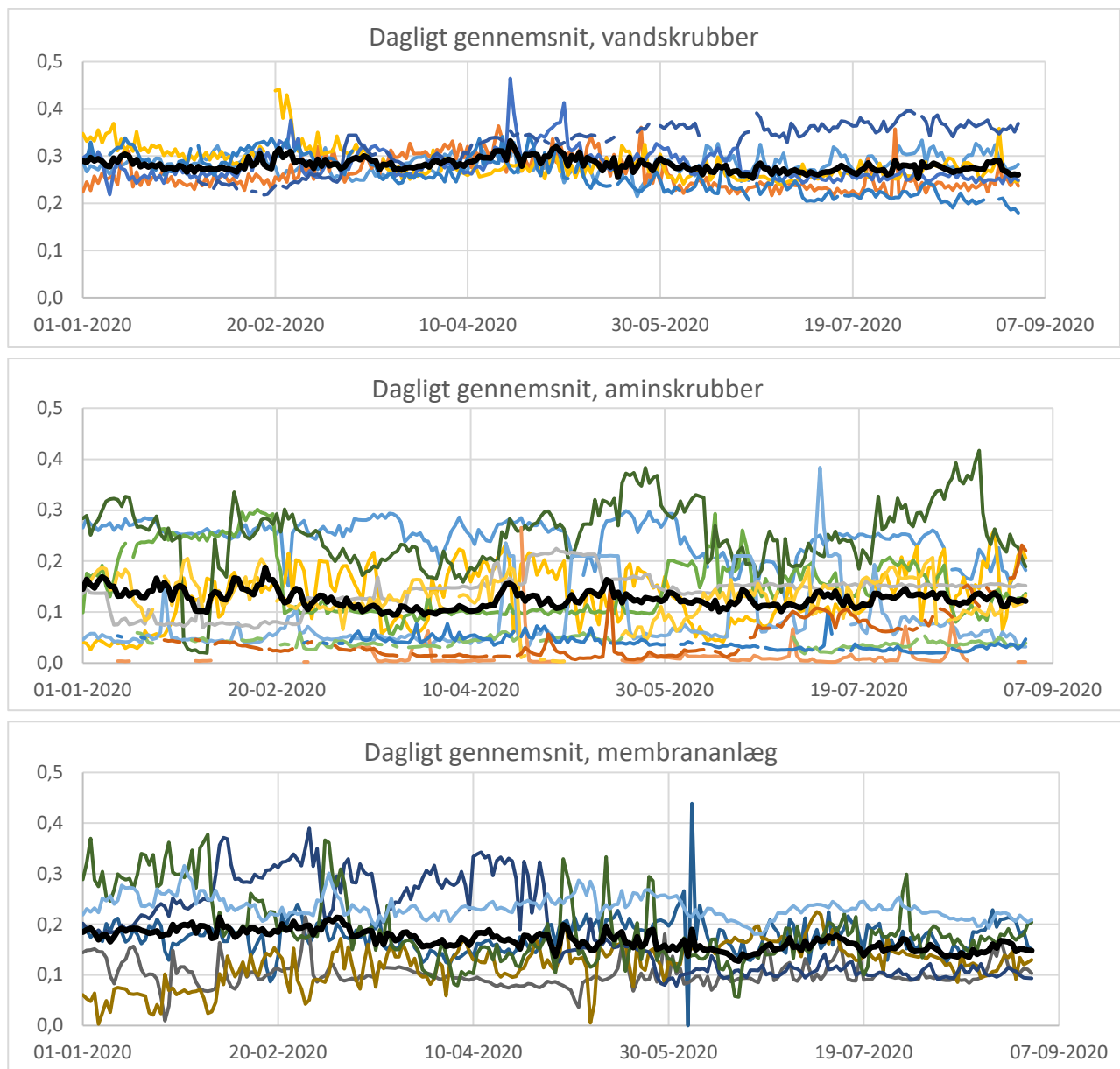
Eksempelvis baserer Tyskland, som Danmark normalt eksporterer gas til, sine grænseværdier på den europæiske standard for gasinfrastruktur og gaskvalitet, EN 16726. Dette betyder, at grænseværdien for ilt er helt nede på 0,001 %, medmindre det kan påvises, at gassen ikke kan nå frem til ”sensitive installationer” – fx gaslagre. Da den gas, som Danmark eksporterer over grænsen til Tyskland, potentielt kan ramme et tysk gaslager, betyder det i praksis, at Danmark i øjeblikket ikke kan eksportere gas til Tyskland, hvis der er målbare mængder af ilt (tilført ifm. bionaturgasinjektion) i gassen. Dette har en enkelt gang i 2017 medført en midlertidig, betydelig reduktion af gasekporten. Efterfølgende blev udfordringen foreløbigt løst ved, at flowretningen i gasledningerne er blevet omlagt, for at undgå at bionaturgas rammer den tyske grænse. Desuden har den midlertidige nedlukning af Tyra-feltet betydet, at vi ikke eksporterer gas til Tyskland i øjeblikket. Men det vil kun være et spørgsmål om tid, før gas- og bionaturgasproduktionen kan blive så stor, at det vil blive et problem for eksporten til Tyskland.

Udover eksportproblemer kan det stigende iltindhold i det danske net også få betydning for den danske infrastruktur. Mange europæiske gaslagre er bekymrede for, om det øgede iltindhold vil medføre øget korrosion, bakteriel tilstopning, svovludfældning m.m. i deres lagre, som vil medføre øgede udgifter hos dem [5][6]. Også operatøren af de danske gaslagre, Gas Storage Denmark, forbereder sig på, hvordan det bedst skal håndteres, når den mere iltholdige gas ikke længere kan undgås i lagrene [6].

Vidensgrundlaget for, hvor store problemerne vil være, og hvor højt iltindhold der kan accepteres i lagrene, er dog ikke særlig stort, da det ikke tidligere har været et problem med den iltfrie, fossile naturgas. Derfor bliver der fra flere sider udført forsøg disse år for at undersøge betydningen af ilt-niveauet på især korrosion og bakterielle processer under forhold, der minder om forholdene i gaslagre [5]. Ligeledes arbejdes der på at indsamle al den data og erfaring, der findes med ilt i naturgassen, for at skabe det bedst mulige billede af, præcis hvor ilten kan tænkes at give problemer [6].

4. Hvor kommer ilten fra

Biogas fremstilles ved anaerob nedbrydning af biomasser – dvs. uden ilt. Desuden vil evt. ilt, der kommer ind, normalt blive omsat hurtigt af de aerobe processer [10]. Alligevel er der normalt en del ilt i bionaturgassen, der injiceres i nettet. Dette skyldes forskellige tilsigtede og utilsigtede forhold under biogasproduktionen, svovlrensningen og opgraderingen, som tilfører ilt til gassen. I et notat fra 2020 om sammensætningen af dansk bionaturgas fra 23 anlæg lå iltindholdet således ofte på omkring 0,1-0,3 %. Figurer derfra er gengivet i Figur 1 nedenfor [2]:



Figur 1 Dagligt, gennemsnitligt iltniveau i den injicerede bionaturgas i de første otte måneder af 2020. Data er delt op efter opgraderingsteknologi. Der er ingen data om svovlrensningsteknologi. Den tykke, sorte streg på hver graf er gennemsnittet for den givne opgraderingsteknologi [2].

Som det ses af Figur 1, afhænger iltniveauet dog betydeligt af opgraderingsteknologien. For vandskrubberanlæggene ligger iltniveauet for alle seks vandskrubberanlæg ret konstant omkring 0,3 %. For aminanlæg er der stor variation, men overordnet kan det ses, at en del af dem ligger på iltniveauer under 0,05 % - nogle af dem helt nede omkring detektionsgrænsen. Andre ligger væsentligt højere. For membranlæggene ligger iltniveauet rimelig ensartet et sted mellem 0,1 % og 0,3 %. Se afsnit 5.3 for uddybelse af, hvordan opgraderingstypen påvirker iltniveauet i bionaturgassen.

4.1. Utilsigtet tilførsel af ilt

I reaktortanken, hvor biomassenedbrydningen foregår, kan der utilsigtet komme ilt ind i gassen på flere måder.

- Visse faste biomasser (fx halm) har naturlige ”luftlommer”, som vil lede ilt ind i reaktortanken sammen med biomassen, hvis ikke de er behandlet på en måde først for at undgå det – fx nogle typer forbehandling og/eller opblanding med gylle. Denne ilt bør blive omdannet af aerobe processer i tanken, men kan muligvis i nogle tilfælde alligevel medføre rester af ilt i biogassen. Dette kunne fx ske, hvis biomasseindførslen eller den efterfølgende opblanding sker på en måde, hvor luft fra biomassen kan nå at undslippe til biogassen [10][11].
- I nogle tilfælde kan der utilsigtet blive trukket luft ind i gassen. Fx fra vakuumventiler i forbindelse med udsugning af biogassen eller utætheder i tanken [11].
- Nogle anlæg har gasopsamling i deres biomasse-/gyllemodtagelsestanke for at udnytte den metan, der frigives, inden biomassen når at blive tilført reaktortanken. Andre anlæg har gasopsamling fra deres efterlagringstanke, hvor den afgassede biomasse opbevares, og hvor der ligeledes kan være en rest af metanfrigivelse. Hvis denne gas iblandes den producerede biogas og indeholder luft fra fx biomassen eller utætheder, vil det medføre et øget iltniveau i det endelige produkt [11].

4.2. Ilttilførsel fra svovlrensning

Afhængig af de brugte biomasser har biogassen et højere eller lavere indhold af svovl – primært H₂S. Denne kan fjernes på flere måder, og nogle af dem kræver tilførsel af ilt til biogassen:

- Mange anlæg bruger indblæsning af ilt i reaktortanken til at oxidere den dannede svovlgas til frit svovl og sulfater, som dermed fastholdes i den afgassede biomasse [1][12]. Metoden er billig (både i indkøb og driftsmæssig) og simpel og derfor en populær løsning – især

blandt membranlæg, hvor alternativet ofte er meget dyrere adsorption på aktivt kul [1][8][13].

- En meget udbredt metode til fjernelse af svovl er adsorption på imprægneret, aktivt kul – normalt fra den rå biogas inden opgradering. Processen kræver dog (med det kul, der normalt bruges), at der er ilt til stede – knap dobbelt så meget som indholdet af svovl [14]. Derfor tilfører biogasanlæg, der bruger aktivt kul til svovlrensning, lidt atmosfærisk luft til biogassen inden kulfilteret, hvis ikke der er tilstrækkeligt iltindhold i gassen i forvejen.
- En anden metode til svovlfjernelse er biologisk rensning. Svovlen fjernes i denne proces ved bakteriel oxidation til svovlsyre. Denne proces kræver også tilstedeværelse af ilt, og der tilføres derfor også atmosfærisk luft inden denne proces. Man troede tidligere, at man kunne nøjes med et iltoverskud på omkring 0,2 %. I praksis viste det sig desværre at være nødvendigt med et noget højere iltoverskud, der overstiger den danske grænseværdi i naturgas, hvis man ønskede tilstrækkelig rensning [1][8]. I dag benyttes biologisk rensning derfor normalt kun på CO₂-afkastet, hvilket ikke influerer iltniveauet i bionaturgassen [15].

4.3. Ilttilførsel fra opgradering af biogas

Ud over ilt fra kilderne nævnt i afsnit 4.1 og fra svovlrensningen i afsnit 4.2, så kan der også i forbindelse med opgradering af biogassen blive tilført ilt til bionaturgassen. Hvis man benytter en vandskrubber til opgradering af biogassen, vaskes CO₂'en ud af biogassen med vand. Efterfølgende desorberes CO₂'en ved at blæse luft gennem vandet i en separat kolonne, hvorefter vandet genbruges til at vaske biogassen. Dette recirkulerede vand vil dog indeholde en lille mængde luft, og når det genbruges til at vaske biogassen, så vil luften blive trukket med over i den opgraderede bionaturgas. Der ses derfor et naturligt, højt indhold af ilt i bionaturgas fra anlæg med vandskrubber [1][2]

5. Muligheder for (næsten) at undgå ilt

I dag er grænseværdien for ilt i Danmark som nævnt 0,5 %, men hvis man skulle producere bionaturgassen med lavere iltindhold, er der forskellige procesmæssige valg, man kan tage for at undgå/minimere mængden af ilt i den færdige bionaturgas.

Der findes mange forskellige konfigurationer af biogasanlæg, svovlrensning og opgradering, så det er svært at give et komplet svar på bedste løsning, der kan dække alle anlæg. Nedenstående skal derfor ses som et katalog over muligheder, der kan overvejes implementeret, hvis et anlæg skal designes eller ændres til at producere (tæt på) iltfri bionaturgas.

5.1. Fokus på utilsigtet tilførsel af ilt

Som nævnt i afsnit 4.1 er der flere kilder til utilsigtet tilførsel af ilt til biogassen. Mange af disse kan formentlig undgås med relativt simple tiltag som fx sikring mod undertryk, lækagesøgning og forbehandling af biomasserne. Dette er dog ikke blevet undersøgt nærmere i denne rapport/del af projektet, da det ligger udenfor DGC's vidensområde.

5.2. Valg af svovlrensningsmetode

Der er mange metoder til fjernelse af svovl fra biogassen. Nogle kræver tilførsel af ilt, som beskrevet i afsnit 4.2, men der er også flere muligheder for at undgå eller kraftigt minimere ilttilførslen ved svovlrensning.

Der henvises i øvrigt til [13] for priser på svovlrensningsløsninger, samt [4] for prisovervejelser ved forskellige svovlrensningsmuligheder for at undgå ilt.

5.2.1. Ekstern biologisk rensning

Som nævnt i afsnit 4.3 vil almindelig biologisk rensning medføre et højt iltniveau i den rensede gasstrøm. Der findes dog en modificeret, biologisk rensning, hvor svovlen først vaskes ud med en basiske væske, hvorefter den basiske væske regenereres vha. biologisk rensning i en anden beholder. Processen refereres normalt til som 'ekstern biologisk rensning', 'bioskrubber' eller 'kemisk rensning med biologisk regenerering''.

Denne svovlrensningsløsning er lidt dyrere end den almindelige, biologiske rensning, men kan til gengæld bruges på den rå biogas praktisk talt uden ilttilførsel til biogassen [16]. Og teknologien er stadig meget billigere til iltfattig drift end fx tilsætning af jernklorid og/eller kulfilter, som er det normale alternativ ved svovlrensning før opgradering. Investeringsomkostningerne er dog meget

højere, hvilket kan være en hindring for anlægsejer, selvom investeringsomkostningerne relativt hurtigt er tjent ind pga. de lavere driftsudgifter [8].

Flere biogasanlæg, der oprindeligt købte biologiske rensningsløsninger til den rå biogas og efterfølgende måtte opgive at bruge dem, har efterfølgende købt anlæg til ekstern biologisk rensning. To af disse er blevet kontaktet og har oplyst, at de har haft gode erfaringer med dem i forhold til iltindhold og rensningseffektivitet.

5.2.2. Biologisk svovlrensning på CO₂-afkast

En alternativ udnyttelse af den biologiske svovlrensning er at benytte den på CO₂-afkastet fra opgraderingsanlægget. Dette giver mulighed for effektiv svovlrensning ved højt iltindhold, uden at det påvirker iltindholdet i bionaturgassen. Denne svovlrensningsløsning er meget udbredt blandt især nye aminanlæg og til dels vandskrubberanlæg. Begge typer anlæg vasker H₂S ud i skrubberen sammen med CO₂'en, hvilket muliggør svovlrensning af CO₂-strømmen. Det kræver dog, at opgraderingsanlægget er designet til at kunne håndtere det høje svovlindhold [15]. Dette betyder også, at løsningen ikke er mulig at benytte i kombination med membran-opgradering, da anlæggets membraner ikke kan tåle tilstedeværelsen af svovl. Prismæssigt er det også den billigste svovlrensningsløsning på markedet i øjeblikket for skrubberanlæg [8].

En ting, man skal være opmærksom på i disse tider med fokus på P2X og potentiel udnyttelse af CO₂-strømmen fra biogasanlæg, er dog, at hvis man benytter biologisk rensning af CO₂-strømmen, vil den blive forurenede med luft. Dette kan tænkes at medføre fordyrende krav til efterfølgende rensning af CO₂-strømmen, før den bruges til fx metanolproduktion.

5.2.3. Rensning med jern og med kulfilter med minimalt ilt

Som nævnt i afsnit 4.2 kræves der et vist niveau af ilt, hvis man skal have effektiv svovlrensning med aktivt kul. Der kræves dog kun knap dobbelt så meget ilt, som der er svovl [14]. Det normale svovlniveau i rå biogas er omkring 2000 ppm, men niveauet reduceres ofte i biogasreaktoren med fx en jernforbindelse til omkring 300 ppm [12]. Det burde derfor kun være nødvendigt med et iltniveau på 600 ppm O₂ for at opnå tilstrækkelig rensning. Heraf forbruges cirka en fjerdedel ved den kemiske omdannelse af H₂S, så iltniveauet efter kulfilteret burde kun være knap 500 ppm (dvs. 0,05 %). Opgraderes denne biogas vha. et membran anlæg, vil der jf. erfaringer fra [1] ikke ske nogen opkoncentrering, og iltniveauet i bionaturgassen vil derfor være cirka det samme. Dette niveau er betydeligt lavere end gennemsnittet for membran anlæg i Figur 1.

5.2.4. Rensning med jern og kulfilter uden iltbehov

Ønsker man at producere helt iltfri bionaturgas med svovlrensning inden opgradering, og har man ikke den nødvendige kapital til de investeringsudgifter, som ekstern biologisk rensning kræver, så kan det lade sig gøre. Der findes en særlig type aktivt kul, som ikke kræver ilt, der i kombination med jern (til at reducere svovlniveauet til gerne 200 ppm eller mindre) kan fjerne svovlen uden at kræve eller tilføre ilt. Dette kul er dog 2-3 gange dyrere end det aktive kul, der normalt bruges [14], og derfor vil det være en betydelig dyrere løsning end ekstern biologisk rensning.

5.2.5. Polish-filter uden iltbehov

Hvis man benytter biologisk rensning af CO₂-afkastet eller ekstern biologisk rensning, har mange anlæg et polish-filter (dvs. et sikkerhedsfilter) af aktivt kul – enten lige efter den eksterne, biologiske rensning eller på bionaturgassen lige inden injektion. Dette aktive kulfilter skal normalt bruge en lille smule ilt, hvilket hæver iltniveauet i bionaturgassen lidt. Ønsker man meget lave niveauer af ilt i bionaturgas, findes der som nævnt ovenfor aktivt kul, der ikke kræver ilt, men som er 2-3 gange dyrere end det aktive kul, der normalt bruges. Selvom udgiften til polish-filter stadig vil være meget lille (da udgiften er lille i første omgang), benyttes det sjældent i praksis i dag, da nuværende krav til iltindhold ikke kræver det [14].

5.3. Valg af opgraderingsløsning

De tre opgraderingsløsninger, der benyttes i Danmark (aminskrubber, vandskrubber og membran) har ret forskellig indflydelse på iltniveauet i bionaturgassen. Valg af opgraderingsløsning har derfor både direkte og indirekte (pga. begrænsede muligheder for svovlrensning) indflydelse på iltniveauet i bionaturgassen.

- Aminanlæg tilfører ingen ilt til bionaturgassen. Anlæg med aaminskrubber har derfor potentiale til nemmest at kunne producere iltfri bionaturgas. Evt. ilt i biogassen ender dog alt sammen i bionaturgassen (dvs. det vaskes ikke ud med CO₂-strømmen), så ilten bliver opkoncentreret med cirka en faktor 3/2 i forhold til niveauet i biogassen.
- Membranprocessen tilfører ingen ilt til bionaturgassen. Desuden vil noget af ilten forsvinde ud med CO₂-strømmen, og erfaringer viser, at iltniveauet i biogassen og bionaturgassen for membran anlæg er cirka ens (der sker altså ingen opkoncentrering) [1]. Membran anlæg har derfor også potentiale til at producere iltfri bionaturgas, men det kræver, at svovlen fjernes inden opgraderingen, uden at der tilføres ilt til biogassen. Dette er langt fra tilfældet i dag, hvor alle membran anlæg benytter ilttilførsel i biogasreaktoren kombineret med kulfilter til at fjerne svovl inden membran anlægget.

- Vandskrubberanlæg tilfører som nævnt i afsnit 4.3 ilt til bionaturgassen pga. luft desorberet fra det recirkulerede vand. Ønsker man at producere iltfri bionaturgas, kan vandskrubber derfor kun benyttes, hvis man investerer i et anlæg til iltfjernelse efterfølgende – fx vha. katalytisk reaktion, som beskrevet i afsnit 5.4 nedenfor.

Der henvises i øvrigt til [17] for prisforhold vedrørende valg af forskellige opgraderingsløsninger.

5.4. Katalytisk fjernelse

Hvis der allerede er ilt i bionaturgassen – fra fx utætheder, biomasseindføring, svovlrensning eller opgradering – så kan den fjernes inden injektion i gasnettet, hvis man ønsker en iltfri bionaturgas. En mulig teknologisk løsning på dette er katalytisk fjernelse. Her vil bionaturgassen blive ledt over en katalysator, hvor ilten i gassen vil blive brugt til at oxidere en lille mængde af metanen, hvorved der dannes lidt CO₂ og vand. Vandet vil efterfølgende skulle tørres bort, mens forøgelsen i CO₂-mængden bør være lav nok, til at bionaturgassen stadig overholder de lovmæssige krav til injektion.

Denne løsning vil dog kræve en betydelig investering i et katalytisk anlæg med dertilhørende behov for bemanning, vedligeholdelse og energitilførsel. Desuden vil det medføre et tab i metanindhold i bionaturgassen og dermed et økonomisk tab for biogasproducenten. For et anlæg med en produktion på 3000 Nm³/h bionaturgas med 0,3 % ilt vil der blive oxideret 9 Nm³/h CH₄. Det svarer til et tab i omsætning på knap 450.000 kroner om året¹. Overvejelser om udgifter ved katalytisk fjernelse kan desuden findes i [4].

¹ Antaget iltindhold på 0,3% og metanindhold på 98% i bionaturgas (normen for vandskrubberanlæg [1][2]), salgspris for bionaturgas på 159 kr/GJ inkl. tilskud [15] og antaget oppetid på 8600 timer om året [16].

6. Undersøgelse af anlæg

De nævnte muligheder i afsnit 5.2 og 5.3 giver potentiale til at producere bionaturgas med meget lavt iltindhold. Men det kvantificeres ikke, hvor lavt ”meget lavt” er i forhold til kravene i EN 16726, og hvad kan der opnås med de eksisterende anlæg i Danmark. Der er derfor blevet foretaget målinger på tre forskellige biogasanlæg i Danmark:

- Et biogasanlæg med aminopgradering, som udelukkende fjerner svovl på CO₂-afkastet.
- Et biogasanlæg, som har to opgraderingsanlæg: et aminanlæg og et vandskrubberanlæg. For begge anlæg renses svovl udelukkende på CO₂-afkastet.
- Et biogasanlæg med membranopgradering, som har tilbudt at undlade O₂-tilsætning i biogasreaktoren.

Målingerne er foretaget flere steder i biogasprocessen, afhængig af hvad der var relevant for det enkelte anlæg. Der er målt på O₂ med mobil gaskromatograf i 20-30 minutter pr. måling.

6.1. Vandskrubberanlæg

Vandskrubberanlæg tilfører ilt til bionaturgassen (som nævnt i afsnit 4.3), og en del vandskrubberanlæg har derfor haft problemer med driften, hvis de også tilførte større mængder ilt inden opgraderingen. Det stod dog ikke klart, præcist hvor meget ilt der reelt kom fra vandskrubberanlægget, og hvor meget iltproblemerne også har skyldtes ilt fra andre kilder. Ønsker man at producere iltfri/-fattig bionaturgas fra et vandskrubberanlæg, er det relevant at vide, hvad iltindholdet i bionaturgassen vil være, hvis man ellers prøver at køre iltfri drift.

Der blev derfor i projektet målt på iltindholdet, både i biogassen før opgradering og på bionaturgassen efter opgradering:

Tabel 1 Iltmålinger på vandskrubberanlæg (kapacitet 1000 Nm³/h bionaturgas). Usikkerhed ±13 %.

	O ₂
Biogas før opgradering	0,01 %
Bionaturgas efter opgradering	0,27 %

Som det ses af Tabel 1 var iltniveauet i bionaturgassen meget højt, selv når biogassen til anlægget var praktisk talt iltfri. Har man derfor et vandskrubberanlæg, som man ønsker skal producere iltfri bionaturgas, så kræver det en form for iltfjernelse (katalytisk eller andet) af betydelige mængder ilt.

6.2. Membran

Intentionen med disse målinger var oprindeligt at demonstrere det beskrevne i afsnit 5.2.3 med at køre et kulfilter med den minimale mængde ilt. Det deltagende membranlæg beskrev dog en situation, hvor de selv uden ilttilsætning i biogasreaktoren eller biogassen havde et betydeligt iltindhold i gassen. Anlægssejer mener, at dette iltindhold stammer fra biomassetilførslen (især luftlommer i halm), da utætheder og indtræk fra ventiler allerede var identificeret og ordnet. Da dette ikke passede overens med teorien på området (se øverst afsnit 4) om, at ilten burde blive omdannet i reaktortanken, blev det besluttet, at dette også var interessant at undersøge/dokumentere.

Der blev derfor målt på biogassen før og efter kulfilteret (uden ilttilførsel) samt på den producerede bionaturgas.

Tabel 2 Iltmålinger på membranlæg (kapacitet 600 Nm³/h bionaturgas). Usikkerhed ±13 %.

	O ₂
Biogas før kulfilter	0,16 %
Biogas efter kulfilter / før opgradering	0,12 %
Bionaturgas efter opgradering	0,13 %

Som man kan se, er der et bemærkelsesværdigt højt iltindhold i den rå biogas, taget i betragtning at der ikke bevidst tilføres ilt. Det ses desuden, at iltindholdet falder som forventet over kulfilteret (svarende til omkring 800 ppm H₂S), mens der ikke sker nævneværdig opkoncentrering hen over membranen, da membranerne er delvist permeable for ilt.

6.3. Aminanlæg

Der blev i projektet målt på to forskellige aminoskrubberanlæg, der begge udelukkende rensede for svovl på CO₂-afkastet. Forudsætningerne var derfor optimale for at opnå et meget lavt iltindhold. Formålet her var at demonstrere, hvor lavt iltindhold bionaturgas kan produceres med på eksisterende anlæg, når anlægsdesignet er optimalt til formålet.

Der blev målt følgende på de to anlæg:

Tabel 3 Iltmålinger på aminskrubberanlæg (kapacitet 1800 Nm³/h bionaturgas). Usikkerhed ±13 %.

O₂	
Biogas før opgradering	0,01% *
Bionaturgas efter opgradering	0,01% *
Bionaturgas efter polish-filter	0,04% *

* Reel koncentration lavere end målt pga. indtræk af falsk luft, se nedenstående.

Tabel 4 Iltmålinger på aminskrubberanlæg (kapacitet 1200 Nm³/h bionaturgas).

O₂	
Biogas før opgradering	0,02 % *
Bionaturgas efter opgradering	0,02 % *
Bionaturgas efter polish-filter	0,03 % *

* Reel koncentration lavere end målt pga. indtræk af falsk luft, se nedenstående.

Som man kan se på data i Tabel 3 og Tabel 4 var iltkoncentrationen meget lav og lå lige omkring detektionsgrænsen for instrumentet. Efter målinger blev det desværre konstateret, at en utæthed medførte indtræk af falsk luft i målecellen. Iltkoncentrationen forventes derfor at ligge noget lavere end de 100-200 ppm (før polish-filteret), som der blev målt, da der ikke bevidst tilføres ilt nogle steder i processen. Der er planlagt gentagelse af målingerne i efteråret 2022, som vil blive publiceret i en revideret udgave af denne rapport.

Koncentrationen efter polish-filteret er mindre vigtig, da lufttilsætning nemt kan undgås med en anden type kul som nævnt i afsnit 5.2.5. Skulle man ønske at sænke grænseværdien for ilt i den injicerede bionaturgas, skulle det være muligt at gøre det med denne type anlæg uden betydelige modifikationer af anlægget.

Referencer

- [1] Münther, Anette: ”Erfaringsindsamling fra danske biogasopgraderingsanlæg”, Dansk Gasteknisk Center, projektrapport (afventer udgivelse), 2019
- [2] Münther, Anette: ”Analysis of biomethane composition”, Dansk Gasteknisk Center, notat (uudgivet), 2020
- [3] Bekendtgørelse om Gaskvalitet - bekendtgørelse nr. 230 af 21/03/2018
- [4] Kvist, Torben: ”Reduktion af ilt i bionaturgas”, Dansk Gasteknisk Center, kunderapport (udgives ikke), 2019
- [5] GERG-CEN/TC 408 project: ”Trace components in biomethane”, ongoing GERG project
- [6] CEN/SFGas GQS project: ”Task Force 3 Oxygen”, ongoing CEN project
- [7] Hoyer, Kerstin et al: ”Biogas Upgrading – a Technical Review”, Energiforsk, 2016
- [8] Münther, Anette: ”Svovlrensning - Metoder og Anbefalinger”, DGC projektrapport, 1. revision, 2021
- [9] Andersen, Asbjørn: ”Vurdering af risikoen for korrosion ved injektion af biogas i det eksisterende danske fordelingsnet for naturgas”, FORCE, 2012
- [10] Jørgensen, Peter Jacob: ”Biogas – Grøn Energi”, Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, Aarhus Universitet, 2009
- [11] Telefonsamtale med Anders H. Nedergaard, Projektleder hos PlanEnergi, maj 2021
- [12] Münther, Anette: ”Erfaringer med svovlrensning for danske bio-gasopgraderingsanlæg”, Dansk Gasteknisk Center, projektrapport (afventer udgivelse), 2021
- [13] Eliassen, Bjørn Klaveness; Kvist, Torben: ”Svovlemissioner fra anvendelse af biogas”, Dansk Gasteknisk Center & Miljøstyrelsen, 2015
- [14] Møde med Peter W. Knudsen, CEO for Wendt & Sørensen, maj 2021
- [15] Danmarkskort over bionaturgasanlæg i Danmark:
https://www.google.com/maps/d/u/0/viewer?mid=1BplE3JdTnkv6G3-EFukUCRQFEmH-e_vt&ll=56.23881422161828%2C10.405118949999988&z=7
- [16] Allegue, Laura Bailon; Hinge, Jørgen: ”Biogas upgrading - Evaluation of methods for H2S removal”, Rapport, Teknologisk Institut, 2014
- [17] Münther, Anette: ”Estimering af omkostninger til opgradering af biogas”, Dansk Gasteknisk Center, notat, 2018
- [18] Hernø, Thomas: ”Kortlægning af produktionskæde for opgraderet biogas”, beregninger bag projektrapport, 2020