

# Svovlemissioner fra anvendelse af biogas

Miljøprojekt nr. 1796, 2015



**Titel:**

Svovlemissioner fra anvendelse af biogas

**Redaktion:**

Bjørn Klaveness Eliassen, Dansk Gasteknisk Center a/s  
Torben Kvist, Dansk Gasteknisk Center a/s

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
www.mst.dk

**År:**

2015

**ISBN nr.**

978-87-93352-87-2

**Ansvarsfraskrivelse:**

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Forord</b> .....	<b>6</b>
<b>Resume og konklusion</b> .....	<b>7</b>
<b>Summary and conclusion</b> .....	<b>10</b>
<b>1 Baggrund for projektet</b> .....	<b>13</b>
1.1 Svovl i biogas.....	13
1.2 Skadesvirkninger fra svovl .....	14
1.3 Svovlbrintes umiddelbare sundhedseffekter .....	15
1.4 Oxidation af svovlbrinte .....	16
<b>2 Teknologibeskrivelse</b> .....	<b>17</b>
2.1 Kemisk fældning .....	17
2.1.1 Leverandør 1 af jernklorid/jernsulfat.....	18
2.1.2 Leverandør 2 af jernklorid.....	19
2.1.3 Konklusion kemisk fældning .....	19
2.2 Adsorption af H <sub>2</sub> S på aktivt kul.....	19
2.2.1 Leverandør 1 af aktivt kul .....	21
2.2.2 Leverandør 2 af aktivt kul.....	21
2.2.3 Leverandør 3 af aktivt kul og filtre .....	22
2.2.4 Leverandør 1 af opgraderingsanlæg .....	23
2.2.5 Leverandør 2 af opgraderingsanlæg.....	23
2.2.6 Konklusion adsorption af H <sub>2</sub> S.....	23
2.3 Biologisk rensning .....	23
2.3.1 Biologisk rensning med ilttilsætning i skrubberen.....	24
2.3.2 Biologisk filter med ekstern regenerering.....	25
2.3.3 Leverandør 1 af biologisk filter .....	26
2.3.4 Leverandør 2 af biologiske filtre.....	27
2.3.5 Leverandør 3 af biologiske filtre.....	28
2.3.6 Konklusion for biologisk rensning .....	30
2.4 Vandskrubberopgraderingsanlæg .....	31
2.4.1 Leverandør 1 af vandskrubberopgraderingsanlæg .....	32
2.4.2 Leverandør 2 af vandskrubberopgraderingsanlæg.....	33
2.4.3 Konklusion for vandskrubberanlæg .....	33
2.5 Aminskrubberopgraderingsanlæg.....	33
2.5.1 Leverandør 1 af amin-opgraderingsanlæg .....	34
2.5.2 Leverandør 2 af amin-opgraderingsanlæg.....	34
2.5.3 Konklusion for aminanlæg .....	35
2.6 Pressure swing adsorption- (PSA-) opgraderingsanlæg .....	35
2.6.1 Leverandør 1 af PSA-anlæg.....	36
2.6.2 Leverandør 2 af PSA-anlæg .....	37
2.6.3 Konklusion for PSA-anlæg.....	37
2.7 Andre teknologier til svovlfjernelse eller opgradering af biogas .....	37
2.7.1 Kalkskrubbing af SO <sub>2</sub> -afkast.....	37
2.7.2 Rensning med metaloxider eller hydroxid ("Iron sponge") .....	38

2.7.3	Membranseparation.....	38
2.7.4	Luftinjektion i rådnetanken.....	39
2.8	Udenlandske erfaringer med svovlfjernelse og biogas.....	40
2.8.1	Svenske erfaringer.....	40
2.8.2	Tyske erfaringer.....	41
<b>3</b>	<b>Kortlægning af effektiviteten af eksisterende afsvovlingsanlæg.....</b>	<b>42</b>
3.1	Udvælgelse af anlæg.....	42
3.2	Resultater fra målinger.....	42
3.2.1	Spotmålinger.....	43
3.3	DGC's kontinuerte målinger.....	45
3.3.1	Kontinuerte målinger på anlæg 5 (Biologisk skrubber).....	46
3.3.2	Kontinuerte målinger på anlæg 2 (Biologisk skrubber).....	49
3.3.3	Kontinuerte målinger på anlæg 14 (Fældning og aktivt kulfilter).....	51
3.3.4	Kontinuerte målinger på anlæg 15 (Biologisk skrubber).....	52
3.3.5	Kontinuerte målinger på anlæg 16 (Amin-opgraderingsanlæg og aktivt kul).....	53
3.4	Udleverede måldata.....	54
3.4.1	Data fra anlæg 11.....	54
3.4.2	Data fra anlæg 1.....	55
3.4.3	Data fra anlæg 4.....	56
3.4.4	Data fra anlæg 10.....	57
3.4.5	Konklusion for udleverede måldata.....	57
3.5	Konklusion for målinger.....	58
<b>4</b>	<b>Svovlemission fra motoranlæg.....</b>	<b>59</b>
4.1	Svovlemission fra eksisterende naturgasanlæg.....	59
4.1.1	DCE-emissionsfaktor for svovl.....	59
4.2	Motorleverandørers krav til svovlindhold i biogas.....	59
4.3	Andre forhold med indflydelse på svovludledningen.....	61
4.3.1	Gasreglementets bestemmelser om svovlindhold i biogas.....	61
4.3.2	Lovkrav for svovludledning fra motoranlæg.....	62
4.3.3	Lovkrav til svovludledning fra opgraderingsanlæg.....	63
4.3.4	Fremtidige lovkrav til svovludledning for motoranlæg.....	63
4.3.5	Svovlafgifter.....	64
4.4	Konvertering af naturgasmotorer til biogas.....	65
4.5	Eksempel på kommende biogasanlæg.....	66
4.5.1	Solrød Biogas.....	66
<b>5</b>	<b>Svovlfjernelse – kombination af rensning og anvendelse.....</b>	<b>67</b>
5.1	Omkostninger til H <sub>2</sub> S-fjernelse.....	68
5.2	Motoranlæg.....	69
5.2.1	Eksempel på aflæsning.....	72
5.3	PSA-opgraderingsanlæg.....	73
5.4	Aminvaskeanlæg.....	75
5.4.1	Aminvaskeanlæg med krav til svovlbrinteindholdet i biogassen.....	75
5.4.2	Aminvaskeanlæg uden krav til svovlbrinteindholdet i biogassen.....	78
5.5	Vandskrubberanlæg.....	81
5.5.1	Vandskrubber med krav til H <sub>2</sub> S < 300 ppm.....	81
5.5.2	Vandskrubber med krav til H <sub>2</sub> S < 2000 ppm.....	83
5.6	Omkostninger i forhold til udledning.....	86
5.7	Efterpolering.....	86
5.8	Opsummering af valg af svovlrensemetode.....	87
5.8.1	Generelle omkostninger til svovlfjernelse.....	88

<b>Referencer .....</b>	<b>90</b>
<b>Bilag 1: Liste over nye biogasanlæg eller anlæg, der planlægger udvidelse .....</b>	<b>92</b>
<b>Bilag 2: Forudsætninger for økonomiske beregninger .....</b>	<b>93</b>
<b>Bilag 3: Spørgeskema udsendt til biogasanlæg .....</b>	<b>94</b>
<b>Bilag 4: Målemetoder .....</b>	<b>96</b>

# Forord

Denne rapport er udarbejdet som en del af projektet ”Svovlemissioner fra anvendelse af biogas”, som er udført under Miljøstyrelsens Miljøteknologisk udviklings- og demonstrationsprogram (MUDP). Projektet er gennemført af Dansk Gasteknisk Center a/s (DGC).

Der pågår i øjeblikket en betydelig udbygning af biogas i Danmark, hvilket potentielt rummer risiko for øgede svovlemissioner pga. biogassens indhold af svovlforbindelser, primært H<sub>2</sub>S.

Rapporten beskriver kort de gældende krav vedrørende svovlemissioner.

Ud fra en række målinger dokumenterer rapporten svovlbrinteindholdet (H<sub>2</sub>S) i biogas fra danske biogasanlæg hhv. før og efter svovlrensning. Der er gennemført både spotmålinger og kontinuerte målinger.

Rapporten beskriver forskellige teknologier til svovlrensning. Omkostninger, fordele og ulemper ved de forskellige teknologier er beskrevet. Desuden rapporteres resultater af modelberegninger af omkostninger til svovlrensning afhængig af biogassens anvendelse, gasmængde og svovlindhold. Beregningerne er baseret på leverandørplysninger.

Med udgangspunkt i de angivne beregningsresultater kan rådgivere og myndigheder vurdere forskellige muligheder for at opnå den krævede svovlrensning og de dertil hørende omkostninger.

DGC vil gerne takke de mange leverandører og andre, der har stillet deres viden til rådighed for projektet. Der skal også lyde en tak til de mange biogasanlæg, som har stillet data til rådighed, og som har ladet projektet få adgang til at udføre målinger på deres anlæg. Sidst, men ikke mindst, takkes MUDP-programmet for at have støttet projektet økonomisk.

# Resume og konklusion

I Danmark er der et politisk ønske om at udbygge biogasproduktionen. En stor del af denne udbygning skal ske ved at øge andelen af husdyrsgødning, der behandles i biogasanlæg, fra ca. 7 % i dag til 50 % i 2020.

Biogas produceret på husdyrsgødning kan have et højt indhold af svovlbrinte, og derfor kan biogasudbygningen potentielt medføre store, ekstra svovludledninger, hvis ikke svovlen fjernes hensigtsmæssigt.

Svovludledning er forbundet med en række sundhedsrelaterede omkostninger. Udledningen ønskes derfor undgået for at minimere disse omkostninger.

Formålet med dette projekt er at facilitere, at biogasudbygningen kan ske med minimal svovlemission. Med det formål har vi undersøgt en række svovlfjernelsesmetoder kombineret med forskellige anvendelse af biogassen. I undersøgelsen er indhentet leverandøroplysninger, og der er udført faktiske målinger. Endelig er det beregnet, hvordan svovlbrinte bedst og billigst kan fjernes ved forskellig anvendelse. Omkostninger er beregnet ud fra leverandøroplysninger og ud fra udførte målinger af svovlkoncentration efter rensning.

Rapporten ser på svovlfjernelsesteknologier til anvendelse ved motordrift eller opgradering af biogassen og har fokus på teknologierne vist i Tabel 0-1

TABEL 0-1 TEKNOLOGIER I FOKUS

Svovlfjernelsesteknologier	Opgraderingsteknologier
Adsorption med aktivt kul	Pressure Swing Adsorption
Fældning	Aminskrubberanlæg
Biologiske svovlfiltre	Vandskrubberanlæg

## Målinger

I projektet er der udført målinger på i alt 16 biogasanlæg, hvoraf der er udført spotmålinger på 15 anlæg og kontinuerte målinger på fem anlæg. På to af anlæggene er der udført både spot- og kontinuerte målinger. Målingerne dækker de mest almindeligt anvendte svovlfjernelsesteknologier i Danmark.

For spotmålingerne på gyllebaserede biogasanlæg med et traditionelt biologisk svovlfilter er der målt svovlbrinteniveauer i den rensede gas på mellem godt 0 ppm til knap 100 ppm. Det simple gennemsnit af målingerne viser et niveau omkring 25 ppm. For den rå biogas på samme anlæg blev der målt niveauer fra omkring 200 ppm til omkring 2200 ppm.

De kontinuerte svovlmålinger på anlæggene, der benytter biologisk svovlfilter, viser, at de biologiske filtre kan opnå en høj svovlfjernelseseffektivitet. På et af filtrene ses en reduktion fra næsten 15.000 ppm til nogle få ppm.

På to af de tre biogasanlæg med biologisk svovlrensning, hvor der er gennemført kontinuerte målinger, er der konstateret perioder med øget svovlindhold i den rensede gas. Det skyldes, at

anlæggene igennem årene er blevet udvidet. Dermed er gasproduktionen steget, og kapacitetsgrænsen for det biologiske filter er overskredet. Det kan give store variationer i svovlniveauerne i den rensede biogas, hvorfor spotmålinger ikke altid er tilstrækkelige.

På anlæggene, hvor der benyttes fældning af svovl, blev der med spotmålinger målt et svovlbrinteniveau på omkring 150-200 ppm. At dette ligger højere end målt ved biologisk rensning, er sandsynligvis en konsekvens af, at omkostningerne ved fældning er direkte relaterede til mængden af svovl fjernet.

På de kontinuerte målinger på et anlæg, der benytter fældning, er målt et stabilt svovlbrinteniveau. For at opnå denne stabilitet er det vigtigt at have kendskab til materialet og mængden af nødvendigt fældningsmateriale, således at de kan kombineres i det korrekte forhold.

På de spildevandbaserede biogasanlæg blev målt niveauer i den rå biogas på mellem knap 150 ppm og godt 200 ppm.

Både spotmålingerne og de kontinuerte målinger på biogasanlæg med aktivt kulfilter til fjernelse af svovlbrinte har højst vist ganske få ppm svovlbrinte i den rensede biogas. Et aktivt kulfilter kan altså være meget effektivt, hvis det designes og køres korrekt.

### **Svovlfjernelse**

I projektet er opstillet en række cases for svovlfjernelse ved forskellige anvendelser og svovlkoncentrationer i biogassen. Casene tager udgangspunkt i teknologierne opstillet i Tabel 0-1 og danner sammen med en række leverandøroplysninger baggrund for beregninger af omkostninger til svovlfjernelse.

Som udgangspunkt er der ikke en svovlfjernelsesmetode, der altid vil udgøre den billigste løsning. Der vil være flere faktorer, så som svovlmængde, gasflow og krav til gassen efter rensning, der påvirker valget af løsning og de tilsvarende omkostninger. Der er dog visse tendenser, der er gældende.

Ved lave svovlmængder er der stor variation i, hvilken løsning der er økonomisk optimal, og det er vigtigt at overveje løsninger ud fra aktuelle leverandøroplysninger, omkostninger og forventninger til prisudviklingen på forbrugsstoffer, fx aktivt kul og jernklorid.

For større svovlmængder er der en tendens mod, at biologiske filtre har de laveste omkostninger.

Til biogas, der skal opgraderes og injiceres i naturgasnettet, vil svovlfjernelsesmetoden ofte være en kombination af flere teknologier for at opnå de laveste omkostninger til svovlfjernelse og samtidig overholde kravene til netinjektion. Det vil i mindre grad være tilfældet ved motordrift, da motorfabrikanter tillader mere svovl i biogassen, end der er tilladt ved netinjektion.

Ved design af biogasanlægget, er det vigtigt at inddrage alle leverandører, da hver leverandør har specifikke krav til gassen. Ved at kende kravene til gassen og de benyttede teknologier, er der størst mulighed for at opnå den bedste kombination og de tilsvarende laveste priser.

### **Generelle omkostninger til svovlfjernelse**

Beregningerne i projektet viser, at omkostningerne til svovlfjernelse generelt ligger lavere end de samfundsøkonomiske omkostninger ved udledning. Der er derfor en samfundsmæssig gevinst ved at foretage svovlfjernelse fra biogas.

For motoranlæg er omkostningerne til fjernelse af svovlbrinte fundet at være imellem 0,5-7 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlkoncentrationen. Ved de laveste svovlfjernelsesomkostninger vil der emitteres en vis mængde svovl. Svovlemissionen afhænger af den valgte rensningsmetode. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne ligge imellem 3-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen.



For et PSA-opgraderingsanlæg vil der ofte kræves komplet fjernelse af svovlbrinte inden opgraderingsanlægget for at undgå beskadigelse af anlægget. Omkostningerne er til dette fundet at ligge imellem 3-13 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen.

For et amin- eller vandskrubberopgraderingsanlæg, hvor der stilles krav om højst 300 ppm i den tilførte gas til opgraderingsanlægget, er omkostningerne til fjernelse fundet at ligge imellem 0,5-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen. Der vil ved denne løsning emitteres en mængde svovlbrinte. Til komplet fjernelse af svovlbrinte er omkostningerne fundet at være 3-12 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas.

Svovlbrintefjernelse på et amin-opgraderingsanlæg, der tillader svovlbrinte i den indkommende biogas, kan gøres for 0,5-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen. Løsningen vil medføre, at der udledes en mængde svovlbrinte. Ønskes svovlbrinten fuldstændig fjernet, vil omkostningerne til rensning være 2,5-11 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen.

Svovlbrintefjernelse på et vandskrubberopgraderingsanlæg, der tillader svovlbrinte i biogassen, kan gøres for 0,5-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen. Disse løsninger vil resultere i emission af en mængde svovlbrinte. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne ligge imellem 3-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen.

# Summary and conclusion

Development of biogas production is on the political agenda in Denmark. This development is mainly to be implemented by increasing the share of animal manure to be treated in biogas plants from approx. 7 % today to 50 % in 2020.

Biogas produced from animal manure may have a high content of hydrogen sulphide, so the envisaged increased biogas production may cause large, additional sulphur emissions if there is no appropriate desulphurization.

As sulphur emission entails a number of health-related costs, it must be prevented in order to minimize the health-related costs.

The purpose of this project is to facilitate the development of biogas production where sulphur emission is kept to a minimum. The project investigated a number of desulphurization technologies combined with different utilizations of the biogas. Equipment suppliers were contacted, and actual measurements were carried out. Finally, on the basis of the information received from the suppliers we calculated the best and cheapest methods of desulphurization for various utilizations. Costs were also calculated on the basis of information received from the suppliers and on the basis of results from our measurements of H<sub>2</sub>S concentrations after desulphurization.

The report looks into desulphurization technologies for biogas to be used for engine operation or upgrading of biogas, and it focuses on the technologies shown in Table 0-1.

TABLE 0-1 TECHNOLOGIES INVESTIGATED

Desulphurization technologies	Upgrading technologies
Adsorption with activated carbon filters	Pressure Swing Adsorption
Precipitation	Amine scrubber
Biological H <sub>2</sub> S filters	Water scrubber

## Measurements

During the project, we carried out measurements at 16 biogas plants. Spot measurements were carried out at 15 plants, and continuous measurements at five plants. At two plants, we carried out both spot and continuous measurements. The measurements covered most of the most commonly used desulphurization technologies in Denmark.

The spot measurements at manure based biogas plants with a conventional, biological H<sub>2</sub>S filter showed H<sub>2</sub>S levels in the cleaned gas of approx. 0 ppm – 100 ppm. The simple average of the measurements showed a level of around 25 ppm. For the raw biogas at the same plant, levels from approx. 200 – 2200 ppm were measured.

The continuous measurements showed that plants using biological filters can also achieve high desulphurization efficiencies. One of the filters showed a reduction from approx. 15,000 ppm to just a few ppm.

Continuous measurements at two of the three biogas plants with biological desulphurization revealed periods with increased content of sulphur in the cleaned gas. The reason for this is that over the years the plants have been extended resulting in an increase in gas production, which has exceeded the capacity of the biological filter. This may cause large variations in the sulphur levels in the cleaned gas, which is why spot measurements are not always sufficient.

Spot measurements at plants using sulphide precipitation showed a H<sub>2</sub>S level of approx. 150-200 ppm. The fact that this level is higher than the one measured with biological desulphurization is probably a consequence of the precipitation costs being directly related to the amount of removed H<sub>2</sub>S.

Continuous measurements at plants using precipitation showed a stable H<sub>2</sub>S level. In order to achieve this stability it is important to know the material and the amount of precipitation material needed to be able to find the correct ratio.

At the waste-water based biogas plants, H<sub>2</sub>S levels in the raw biogas between approx. 150 and 200 ppm were measured.

The spot measurements as well as the continuous measurements at biogas plants with activated carbon filters for removal of H<sub>2</sub>S showed only very few ppm H<sub>2</sub>S in the cleaned biogas. Activated carbon filters can be very efficient, if designed and operated correctly.

### **Desulphurization**

The project set up a number of cases for desulphurization for different utilizations and sulphur concentrations in the biogas. The cases are based on the technologies shown in Table 0-1, and together with information from the suppliers they were used for calculating costs for desulphurization.

Basically, there is no single desulphurization method that will always be the least costly solution. Several factors, such as amount of sulphur, gas flow and requirements to the gas after cleaning, influence the choice of solution and the ensuing costs.

At low amounts of sulphur there is a wide variety of solutions when it comes to the most cost-effective one. It is important to take up-to-date supplier information, costs and expectations to the price development of consumables, as for example activated carbon and ferric chloride, into consideration.

At larger amounts of sulphur, biological filters tended to have the lowest costs.

For biogas to be upgraded and injected into the natural gas grid the desulphurization method tended to be a combination of several technologies so as to achieve the lowest costs for desulphurization as well as to meet the requirements for grid injection. For engine operation there are other considerations, as engine manufacturers have lower requirements regarding the sulphur content in the biogas than is the case for grid injection.

When designing the biogas plant it is important to involve all suppliers, as each supplier has specific requirements to the gas. By being familiar with all requirements for the gas and with the relevant technologies, the designer will be best prepared to find the best combination and the ensuing lowest costs.

### **General costs for desulphurization**

The calculations made during the project showed that costs for desulphurization are generally lower than the socio-economic costs for emissions. Therefore, a societal benefit will be achieved by removing H<sub>2</sub>S from biogas.

For biogas to be used at engine plants the calculations showed that the costs for desulphurization are in the range 0.005-0.07 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration. At the lowest desulphurization costs, some sulphur will be emitted. This emission depends on the chosen cleaning method. If complete removal is desired, costs will be in the range 0.03-0.085 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration.

Complete H<sub>2</sub>S removal before upgrading is often desired in the case of PSA upgrading plants in order not to damage the plant. The costs for this were calculated to be in the range 0.03-0.13 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration.

In the case of amine or water scrubber upgrading plants with requirements of maximum 300 ppm in the gas supplied to the upgrading plant, the costs for removal were calculated to be between 0.005 and 0.085 DKK treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration. This solution will result in some H<sub>2</sub>S emission. If complete removal is desired, costs will be in the range 0.03-0.12 DKK per treated m<sup>3</sup>.

Removal of H<sub>2</sub>S at an amine upgrading plant permitting H<sub>2</sub>S in the incoming biogas can be done at a cost of 0.005-0.085 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration. This solution will result in some H<sub>2</sub>S emission. If complete removal is desired, costs will be in the range 0.025-0.11 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration.

Removal of H<sub>2</sub>S at a water scrubber upgrading plant permitting H<sub>2</sub>S in the incoming biogas can be done at a cost of 0.005-0.075 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration. This solution will result in some H<sub>2</sub>S emission. If complete removal is desired, costs will be in the range 0.03-0.075 DKK per treated m<sup>3</sup>, depending on the flow and the H<sub>2</sub>S concentration.

# 1 Baggrund for projektet

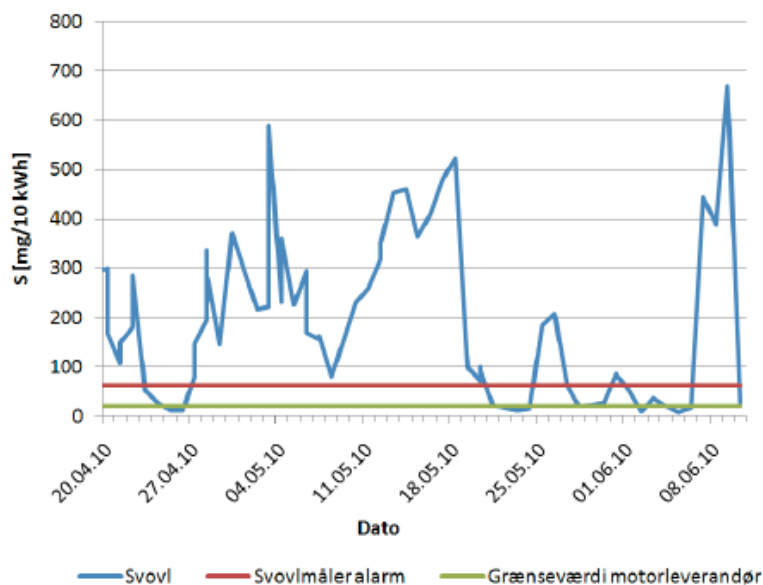
Der er et politisk ønske om at øge biogasproduktionen i Danmark betragteligt. I dag er det ca. 7 % af husdyrgødningen, der behandles i biogasanlæg, og målet er, at op til 50 % af al husdyrgødning skal behandles i biogasanlæg i 2020 [1]. Det forventes, at udbygningen vil øge biogasproduktionen med 8 PJ/år, svarende til produktionsudvidelse på ca. 370 mio. m<sup>3</sup> biogas/år.

Indtil 2012 har biogasproduktion kun fået økonomisk støtte, hvis gassen blev anvendt til kraftvarmeproduktion. For at øge produktion af biogas er der indført en tilskudsmæssig ligestilling mellem anvendelse af biogas til kraftvarmeproduktion og til produktion af bionaturgas. Desuden er støtten hævet med over 50 % - fra 75 til 115 kr./GJ. På grund af disse ændringer ses en kraftig biogasudbygning. DGC har kendskab til ca. 20 biogasprojekter, der er i planlægningsfasen.

## 1.1 Svovl i biogas

Rå biogas har et relativt højt indhold af svovlbriener - H<sub>2</sub>S. Det er særligt udtalt for biogas baseret på husdyrgødning, hvor H<sub>2</sub>S-indholdet i biogassen kan indeholde 3.000-10.000 mg/m<sup>3</sup> [2]. Hidtil har der ikke været meget fokus på miljømæssige forhold omkring svovlemissioner fra biogas.

Ifølge DMU er emissionsfaktoren for SO<sub>2</sub> fra biogasmotorer 19,2 g/GJ biogas. Emissionsfaktoren for SO<sub>2</sub>-emission er baseret på data fra et Eltra-PSO-projekt [3], der blev publiceret i 2003. Den er baseret på fem målinger, hvor H<sub>2</sub>S-koncentrationen varierede fra 7-940 mg/Nm<sup>3</sup> biogas. Projektet "Reduktion af NO<sub>x</sub>-formaldehyd og lugtgener fra biogasyrede gasmotorer" [4], hvor der blev målt på Vegger Biogasanlæg, viste betydelige variationer i svovlindholdet efter svovlfjernelsen, se Figur 1-1. På mange af de danske biogasanlæg anvendes samme teknologi til svovlreduktion som i Vegger. Det er derfor nødvendigt at fastlægge de faktiske SO<sub>2</sub>-emissioner og variationen heraf.



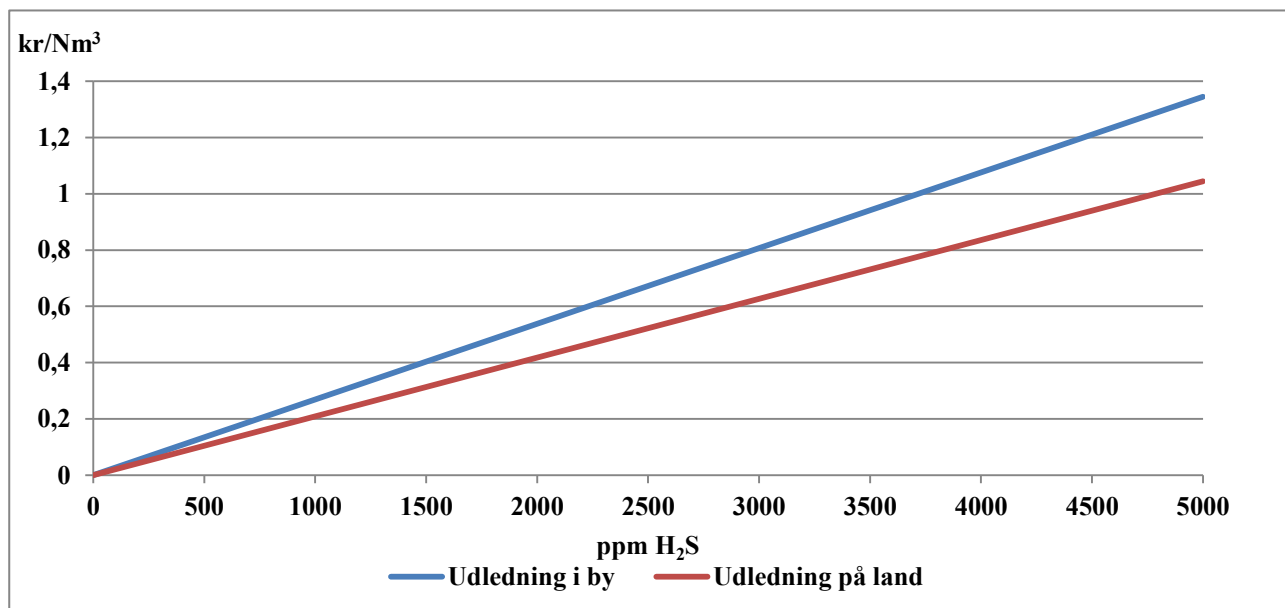
FIGUR 1-1 EKSEMPEL PÅ SVOVLMÅLING FØR GASMOTOR PÅ VEGGER BIOGASANLÆG [4]

## 1.2 Skadesvirkninger fra svovl

Der er betydelige samfundsøkonomiske omkostninger forbundet med svovlemissioner.

I [5] angives, at SO<sub>2</sub>-emission fra stationære anlæg placeret på landet medfører skadesomkostninger svarende til 73 kr./kg (2012 priser). Tilsvarende tal for SO<sub>2</sub>-emission i byer er i samme kilde angivet til at være 94 kr./kg. H<sub>2</sub>S-oxideres til SO<sub>2</sub> jf. kapitel 1.4, og det er derfor relevant at se på skadesvirkningerne fra SO<sub>2</sub>.

I Figur 1-2 er vist sammenhængen mellem svovlindhold i biogassen og de eksterne svovlomkostninger.



FIGUR 1-2 OMKOSTNINGER VED SVOVLUDLEDNING I BY OG PÅ LAND I FORHOLD TIL PPM H<sub>2</sub>S I BIOGASSEN

For biogas, der benyttes til kraftvarmeproduktion, vælges det ofte at afsvoвле biogassen for at leve op til motorproducenternes krav og mindske omkostningerne til vedligeholdelse. Typisk afsvoviles biogassen i biologiske skrubberanlæg, før gassen anvendes i motorer. Den fjernede svovl spredes derefter på marker sammen med den afgassede gylle. Motorleverandører stiller forskellige krav til maksimalt tilladeligt H<sub>2</sub>S-indhold i biogassen før motoren. Vist for nogle producenter nedenfor. Uddybning er vist i kapitel 4.2.

Rolls-Royce	1000	ppm
GE Jenbacher	300	ppm (uden katalytisk efterbehandling)
	80	ppm (katalytisk CO-reduktion)
	8	ppm (katalytisk CO- og FA-reduktion)

Hvis man som værdi for skadesvirkning ved SO<sub>2</sub>-emission anvender 73 kr./kg, fås at skadesvirkningen pga. svovl fra biogas, der er rensat sådan, at den lever op til Rolls-Royces krav på 1.000 ppm - svarende til 0,20 kr./m<sup>3</sup> biogas.

For en gas, der netop lever op til GE Jenbachers krav på 300 ppm, svarer skadesvirkning pga. svovl til 0,06 kr./m<sup>3</sup>.

I stedet for at anvende gassen til kraftvarme kan den opgraderes og afsættes til f.eks. naturgasnettet. Visse opgraderingsteknologier fjerner svovl fra biogassen sammen med dens indhold af CO<sub>2</sub>, hvor H<sub>2</sub>S efterfølgende vil følge CO<sub>2</sub>-strømmen. Dvs. at al svovl fra biogassen emitteres som H<sub>2</sub>S eller SO<sub>2</sub> sammen med CO<sub>2</sub>. Hvis der til opgradering anvendes en teknologi, der kan håndtere biogas med op til 2.500 ppm H<sub>2</sub>S, fås, at skadesvirkninger som følge af svovlemission (regnet som SO<sub>2</sub>) beløber sig til 0,50 kr./m<sup>3</sup> biogas.

Der er altså potentielt store eksterne omkostninger forbundet med biogasudbygningen, hvis svovlemissionen ikke håndteres fornuftigt. Et worst case-scenario vil være opgradering, hvor al ny biogasproduktion opgraderes uden reduktion af svovlemission. Det vil resultere i eksterne omkostninger på over 185 mio. kr. pr. år. DGC har kendskab til knap 20 biogasprojekter, hvor man planlægger opgradering og afsætning via gasnettet.

Med de store biogas-ambitioner og med så store potentielle skadesvirkninger herfra er det vigtigt at implementere de rigtige løsninger til afhjælpning af problemet.

### 1.3 Svovlbrintes umiddelbare sundhedseffekter

Svovlbrinte, H<sub>2</sub>S, er en giftig, korrosiv og brændbar gasart, der dannes i reaktoren på biogasanlæg ud fra bl.a. proteiner og andre svovlholdige bestanddele. Svovlbrinte har også en kraftig lugt, der selv i meget små koncentrationer kan lugtes, og vil ved et koncentrationsniveau på 20-30 ppm lugte stærkt af rådne æg. Grundet svovlbrintes giftighed har arbejdstilsynet opsat en grænseværdi for et tilladeligt svovlbrinteniveau på 10 ppm [6]. Yderligere grænser for svovlbrinte og dens virkning kan ses i Tabel 1-1.

TABEL 1-1 GRÆNSER FOR SVOVLBRINTE OG DENS VIRKNING. [7]

ppm H <sub>2</sub> S	
0,0001-0,15	Lugtgrænse
0,7-4	Øjenirritation og påvirkninger af åndedrættet
3-5	Påvirker blodværdierne
10	Hygiejnisk grænseværdi
10-50	Reduceret lungekapacitet
50-100	Kroniske hjerne- og lungeskader
100	Lugtesansen lammes
300-500	Umiddelbar besvimelse
500-1.000	Umiddelbar åndedrætsskader
>1.000	Død indtræffer efter meget kort tid

## 1.4 Oxidation af svovlbrinte

Svovlbrinte vil ved forbrænding eller oxidation omdannes til svovldioxid ved reaktionen vist i ligning 1.1. Dette vil også være tilfældet, når svovlbrinte forbrændes i en gasmotor.



Svovlemissionerne fra en biogasmotor vil derfor være i form af svovldioxid.

Andre strømme, både på biogasanlæg og opgraderingsanlæg, indeholdende svovlbrinte og/eller metan vil ofte vælges at oxideres inden udledning for at undgå udledning af metan og lugtgener fra svovlbrinte. Generelt kan det derfor siges, at størstedelen af den svovl, der emitteres fra produktion og anvendelse af biogas, emitteres som svovldioxid.

Det kan dog sjældent helt undgås, at der udledes en mindre mængde svovlbrinte. Udledningen af svovlbrinte kan stamme fra lækager på anlæggene, processer, eller utilsigtet udledning af biogas.

I forhold til udledningen af svovlbrinte skal det bemærkes, at svovlbrinte har en relativ kort opholdstid i atmosfæren. Et litteraturstudium [8] af svovlbrintes opholdstid i atmosfæren har vist, at den generelle opholdstid i atmosfæren ligger i området 18 timer til 3 dage afhængigt af vejrtilstandene, niveauet af ozon og OH-radikaler. Den længste observerede opholdstid var 42 dage, som blev observeret om vinteren ved nordligt beliggende områder, dvs. meget lave temperaturer og derfor lav reaktionshastighed. En mindste opholdstid på 2 timer blev observeret i forurenede byluft.

Set i lyset af dette, kan det forventes, at al udledt svovlbrinte fra et biogasanlæg hurtigt vil omdannes til svovldioxid, enten accelereret fx ved hjælp af et oxidationsanlæg eller naturligt. At se på udledningen af  $SO_2$  som funktion af  $H_2S$  ses derfor retvisende for projektet. Ligeledes vil der som følge af, at  $H_2S$  omdannes til  $SO_2$ , være fokus på skadesvirkningerne fra  $SO_2$ .



# 2 Teknologibeskrivelse

Dette kapitel vil indeholde en grundlæggende beskrivelse af en række teknologier til afsvovling af biogas og teknologier til opgradering af biogas. De teknologier der vil være fokus på i rapporten er:

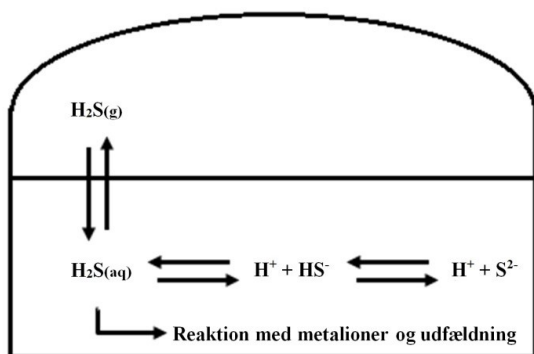
- Rensning
  - Kemisk fældning, hvor svovl fældes i biogasreaktoren i stedet for at blive frigivet som  $H_2S$ .
  - Adsorption, fx vha. aktivt kul.
  - Biologisk rensning, både med et traditionelt biologisk filter og et med en proces, hvor lufttilsætningen sker i et separat trin for at undgå iblanding af luft i biogassen.
- Opgradering
  - Vandskrubberanlæg.
  - Aminskrubberanlæg.
  - Pressure swing adsorption (PSA).

Yderligere vil der i dette afsnit være en kortere beskrivelse af andre teknologier til svovlrensning og opgradering.

For yderligere beskrivelse af biogasopgraderingsteknologier henvises til SGC-rapport 2013:270 Biogas opgradering – Review of commercial technologies [9].

## 2.1 Kemisk fældning

Kemisk fældning af svovl i rådnetanken er en simpel metode til fjernelse af svovlbrinte fra biogassen. Ved biogasproduktionen vil svovlbrinte dannes som et biprodukt. Afhængig af pH-værdien og temperaturen i gyllen vil en større eller mindre del af denne gå på gasfase [10]. En lavere pH vil medføre, at en større del  $H_2S$  vil gå i gasfasen. Ligeledes vil en højere temperatur have samme effekt grundet lavere opløselighed. For at undgå at svovlbrinte går i gasfasen, kan svovlbrinten fjernes direkte i gylletanken.



FIGUR 2-1 SVOVLBRINTE I REAKTOREN [36]

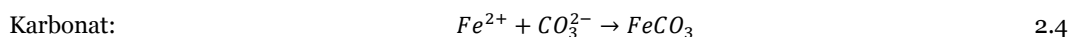
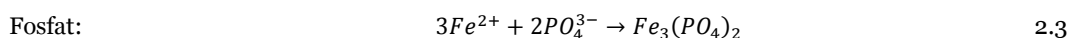
Svovlbrintefjernelsen udføres ved, at der tilsættes en reaktant ofte i form af jernsalte til rådnetanken, som H<sub>2</sub>S i væskefasen vil reagere med, og produktet vil bundfalde i tanken. Et almindeligt anvendt jernsalt er jernklorid, FeCl<sub>2</sub>, som vil reagere med svovlbrinten og bundfalde som jernsulfid, vist i ligning 2.4.



Andre metalsalte kan være FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. I tilfælde af at der benyttes Fe<sup>3+</sup> i stedet for Fe<sup>2+</sup>, vil reaktionen være som vist i ligning 2.2.



Afhængig af blandt andet pH-værdien kan jern-ionerne også reagere med andre stoffer i tanken, såsom fosfat og karbonat. Reaktionen kan her være, som vist i ligning 2.3 og 2.4.



For at opnå tilstrækkelig reduktion af H<sub>2</sub>S i gasfasen vil der oftest foretages en overdosering i forhold til støkiometriske forhold. Denne vil typisk være 1,7-2,3 for biogasanlæg til behandling af spildevandslam og 3-5 for andre biogasanlæg [11].

Produktet af reaktionen vil fældes i tanken, hvorved man undgår, at H<sub>2</sub>S frigives til biogassen. Det fældede produkt vil sammen med den afgassede gylle efterfølgende kunne spredes som gødning på markerne. Tilsættes jernkloriden til gylletanken, kan det også medvirke til en reduktion af lugtgener herfra.

Ved brug af fældningsprocessen er det muligt at reducere svovlniveaue i biogassen fra meget høje niveauer til et niveau på 50-150 ppm [9]. Metoden kræver små investeringsomkostninger, da der kun kræves et doserings- og opbevaringsanlæg til jernkloriden. Driftsomkostningerne vil derimod være høje og være stærkt afhængige af svovlindholdet i biomassen, da forbruget af jernklorid er direkte afhængigt af den nødvendige svovlreduktion. Processen er derfor mest velegnet til mindre anlæg, eller hvor den nødvendige svovlreduktion er begrænset, og der ikke stilles krav om komplet fjernelse af svovlbrinten fra biogassen.

### 2.1.1 Leverandør 1 af jernklorid/jernsulfat

En leverandør har oplyst priser for både jernklorid og jernsulfat. Priserne for jernklorid, regnet som jern, er oplyst til at ligge i intervallet 11-24 kr./kg Fe. Jernkloriden er oplyst til at indeholde Fe<sup>3+</sup>. Priserne er afhængige af aftag og leveringsform mv. Ved en støkiometrisk reaktion, som vist i ligning 2.2, vil omkostningerne for svovlfjernelse ligge omkring 7,5-16 kr./kg S fjernet, modsvarende 4-8 kr./kg SO<sub>2</sub>. Det er vigtigt at bemærke, at priserne er uden en eventuel overdoseringsfaktor, som vil ligge i omegnen af 1,7-5 jf. afsnit 2.1.

For jernsulfat er priserne, omregnet til jern, oplyst til at ligge i intervallet 5-11 kr./kg Fe, igen afhængig af leveringsform og mængde. Det oplyses, at deres jernsulfat indeholder Fe<sup>2+</sup>. Ved den støkiometriske reaktion, ligning 2.1, vil det modsvare omkostninger i intervallet 5-11 kr./kg S fjernet, modsvarende 2,5-5,5 kr./kg SO<sub>2</sub> fjernet. Igen skal der tages højde for nødvendig overdosering.

Det oplyses, at jernklorid har en lav pH-værdi og derfor vil sænke pH'en i reaktoren.

### 2.1.2 Leverandør 2 af jernklorid

En anden leverandør af jernklorid har oplyst en pris beregnet som jern (Fe) til at ligge i intervallet 10-17 kr./kg Fe. Produktet er et blandingsprodukt indeholdende både Fe<sup>2+</sup> og Fe<sup>3+</sup>. Der kan også leveres andre produkter, men prisen er oplyst for det produkt, de leverer mest af til det danske marked. Prisen vil afhænge af leveringsform og aftag. Antages produktet at indeholde lige dele af Fe<sup>2+</sup> og Fe<sup>3+</sup> vil den støkiometriske reaktion medføre omkostninger i omegnen af 8,5-14 kr./kg S fjernet, modsvarende 4-7 kr./kg SO<sub>2</sub> fjernet. Der skal yderligere tillægges en overdoseringsfaktor jf. afsnit 2.1.

### 2.1.3 Konklusion kemisk fældning

Kemisk fældning er en simpel metode til fjernelse af svovlbrinte fra biogas. Teknologien kan hurtigt og nemt indbygges i et eksisterende biogasanlæg, da der ikke kræves store investeringsomkostninger eller opbygning af et fysisk stort anlæg.

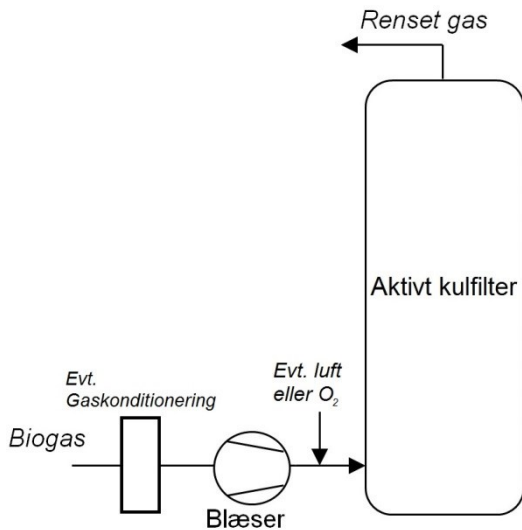
Det er en metode, der kan benyttes, hvor der stilles krav om, at biogassen ikke må tilføres ilt. Til gengæld vil den i praksis benyttes, hvor det ikke er nødvendigt at nå meget lave niveauer af H<sub>2</sub>S.

Den kan også benyttes til at supplere eksisterende svovlfjernelse, hvis biogasproduktionen eller dennes niveau af svovlbrinte overskrider kapaciteten af det eksisterende.

Investeringsomkostningerne er begrænset, men til gengæld er driftsomkostningerne direkte afhængige af den fjernede mængde svovl. Omkostningerne vil afhænge af, hvilket fældningsmateriale der vælges, hvilken leveringsform samt hvilken overdoseringsfaktor der er nødvendig på det enkelte anlæg. Tages der højde for overdosering, leveringsform mv. vil omkostningerne ligge i intervallet 8,5- 85 kr./kg S fjernet, modsvarende omkostninger på 4,5-45 kr./kg SO<sub>2</sub> fjernet. Spandet inkluderer både levering i fulde vognlæs og palletanke. Omkostningerne til levering i palletanke er ca. det dobbelte af levering i vognlæs, hvorfor de højeste omkostninger vil halveres, hvis der kun sker levering i vognlæs.

## 2.2 Adsorption af H<sub>2</sub>S på aktivt kul

Svovlbrinte kan fjernes fra biogas ved adsorption på aktivt kul, som vil have en høj adsorptionsevne af det stof, der ønskes fjernet. Et filter af denne type er meget simpelt og består af en beholder, hvori der findes aktivt kul. Beholderens design kan variere, men grundlæggende er der blot tale om en beholder, der indeholder aktivt kul, hvor der kan blæses gas igennem. Udover beholderen består system også af en blæser, som kan føre gassen igennem filteret. Der kan desuden være krav om gaskonditionering, såsom justering af luftfugtigheden, temperaturen mv. En principskitse er vist i Figur 2-2.



FIGUR 2-2 PRINCIP SKITSE AF ET AKTIVT KULFILTERFILTER

Rensningen sker ved, at urensset biogas føres ind i bunden af filteret, og rensset biogas kommer ud i toppen. I et aktivt kulfilter sker to processer under svovlfjernelse. Den ene er adsorption af svovlen på kullene og den anden en kemisk reaktion med det imprægnerede materiale. Til den kemiske reaktion kræves ilt. Ilten kan enten komme direkte fra biogassen, eller det kan være nødvendigt at tilsætte denne, hvis biogassen er iltfattig. Hvis der er ilt til stede, vil dele af den adsorbere svovlbrinte oxideres til elementært svovl. Den kemiske reaktion er:



En katalysator, såsom kaliumiodid (KI), kaliumkarbonat ( $K_2CO_3$ ) eller kaliumhydroxid (KOH), tilsættes ofte for at forøge reaktionshastigheden [12] [13] eller forøge den mulige loading på kullene, hvorfor kullet også kan kaldes dopet eller imprægneret aktivt kul. Loading på kullene betegner den mængde svovlbrinte, som kullene kan optage, før de er mættede, og opgøres i kg materiale (af det fjernede stof) pr. kg kul. De kemiske og fysiske egenskaber af kullet kan modificeres til at passe til specifikke applikationer, i dette tilfælde kul tilpasset svovlbrinte. Aktivt kul benyttes til et udvalg af renseapplikationer inden for gas- og væskerensning, hvorfor der findes kul med andre tilpasninger. Her vil fokus dog være på fjernelse af svovlbrinte fra biogas.

Aktivt kul kan være et hvilket som helst organisk materiale med højt kulstofindhold, hvor eksempler på anvendt materiale er stenkul, brunkul, tørv, træ og kokosnødsaller. Det organiske materiale omdannes til aktivt kul ved termisk nedbrydning, hvor oxygen åbner porer mellem kulatomerne, hvorved der opnås et meget stort indre overfladeareal.

Aktivt kul har en begrænset kapacitet, og når denne kapacitet er opbrugt, vil man begynde at se gennemslag i filteret, dvs. at det uønskede stof ikke vil fjernes fuldstændigt. Når der kommer gennemslag, skal det aktive kul skiftes for igen at opnå fuld effektivitet.

Generelt ligger effektiviteten af et korrekt designet aktivt kulfilter meget højt. Filtrene kan designes til at fjerne svovlbrinte ned mod nul eller ganske få ppm.

I nogle anlægsdesign vil der være to filtre i serie. Dette kaldes i nogle tilfælde et "lead lag"-design. Når der kommer gennemslag i det første filter, vil det andet filter tage over, indtil filtermaterialet i

det første filter er skiftet. For at opnå høj udnyttelse af kullet, flyttes kullet fra det andet filter til det første filter, og det andet filter påfyldes nyt kul.

### **2.2.1 Leverandør 1 af aktivt kul**

En leverandør af aktivt kul oplyser en kulpris på ca. 35 kr./kg kul, hvortil der skal tillægges bortskaffelsesomkostninger. I alt er omkostningerne pr. kg aktivt kul ca. 40 kr./kg, dog uden levering og evt. lønomkostninger.

Under optimale betingelser, er det for leverandørens kul muligt at få en udnyttelsesgrad/loading på kullene op mod 50 %, dvs. 1 kg. kul kan fjerne 0,5 kg svovl.

Hvis der ikke er ilt til stede, er det kun muligt at få en loading på kullene på ca. 5 %, dvs. 100 kg kul kan fjerne 5 kg svovlbrinte. Leverandøren oplyser, at på nogle anlæg med kulfilter tilsættes den støkiometriske mængde ilt, hvor der på andre anlæg tilsættes den dobbelte mængde støkiometriske mængde ilt for at være godt dækket ind. Det er vigtigt, at ilttilsætningen holdes lav, hvis biogassen skal sendes ud i naturgasnettet. Det kan derfor være nødvendigt med kontinuerlig overvågning af svovlbrinteniveaue for at kunne tilsætte den korrekte mængde ilt.

Producenten oplyser, at et korrekt designet kulfilter, hvor kapacitetsgrænsen ikke er opbrugt, har meget høj renseseffektivitet.

### **2.2.2 Leverandør 2 af aktivt kul**

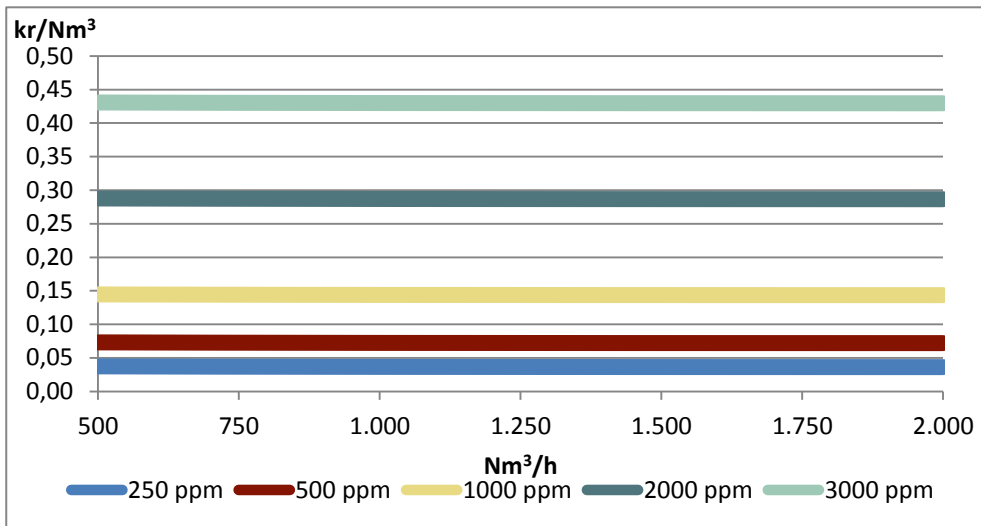
En anden leverandør af aktivt kul har oplyst en pris på ca. 30 kr./kg kul afhængig af mængden. Prisen er oplyst for kul til fjernelse af H<sub>2</sub>S i biogas, hvor der er ilt til stede. Den oplyste pris er uden eventuelle bortskaffelsesomkostninger og lønninger til udskiftning af kul samt prisen for selve filteret.

Leverandøren leverer både aktivt kul til rensning af biogas, hvor der forefindes ilt, og hvor der ikke gør. Kullene vil være imprægneret forskelligt i forhold til, om de skal bruges til biogas med ilt eller uden ilt - hhv. imprægneret med KI eller KOH. Det oplyses, at det er muligt at opnå en loading for kullene til biogas med ilt på ca. 30-35 %. Den krævede mængde ilt (O<sub>2</sub>) vil her være svarende til ca. 1,7 gange mængde af H<sub>2</sub>S.

For de KOH-imprægnerede kul til biogas uden ilt vil det kun være muligt at opnå en loading på omkring 5-7 procent ved praktisk brug i biogas. Laboratorieforsøg har vist højere loading, men denne kan ikke opnås i praksis.

Ved en pris på ca. 30 kr./kg kul og en loading på 30-35 % svarer det til en kulomkostning på ca. 85-100 kr. pr. kg fjernet S. Det modsvarer ca. 42-50 kr. pr. kg fjernet SO<sub>2</sub>.

Leverandøren har også oplyst priser for selve kulfilteret. Samlet set giver det omkostninger, som vist ved Figur 2-3.

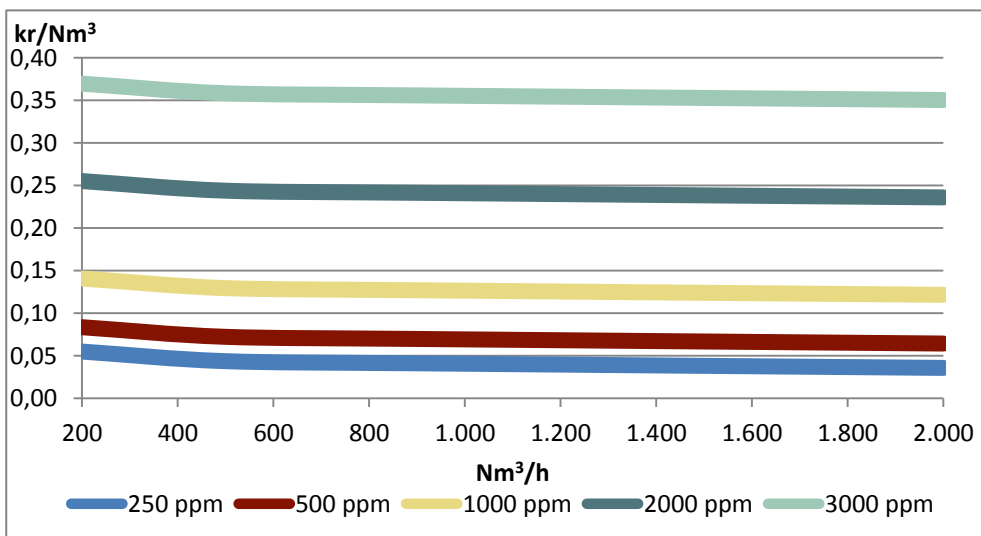


FIGUR 2-3 OMKOSTNINGER FOR H<sub>2</sub>S-FJERNELSE PR. NM<sup>3</sup> BEHANDLET BIOGAS I FORHOLD TIL ANLÆGSKAPACITET. VIST VED 250, 500, 1000, 2000 OG 3000 PPM H<sub>2</sub>S I BIOGASSEN.

Leverandøren er også blevet forespurgt om mulighederne for at regenerere den aktive kul imprægneret med KI, men det oplyses, at imprægneringen forhindrer dette, og kullene kan derfor ikke regenereres.

### 2.2.3 Leverandør 3 af aktivt kul og filtre

En tredje leverandør af aktivt kul og filtre har oplyst en kulpris på ca. 40 kr./kg kul. Det oplyses, at der som minimum kan opnås en loading på kullene på 50 %, men at der under gunstige forhold kan opnås en loading på op til 80 %. Prisen er oplyst for selve kulprisen, hvorfor der skal tillægges bortskaffelsesomkostninger og omkostninger til udskiftning af kullet. Benyttes den oplyste pris og loading, vil det betyde en kulomkostning på omkring 50-80 kr. pr. kg fjernet svovl (S), modsvarende 25-40 kr. pr. kg fjernet SO<sub>2</sub>. Hertil skal tillægges omkostninger til selve filteret. Inkluderes leverandørens filterpris og antages en loading på 50 %, vil det modsvare omkostninger, som vist i Figur 2-4.



FIGUR 2-4 OMKOSTNINGER FOR H<sub>2</sub>S FJERNELSE PR. NM<sup>3</sup> BEHANDLET BIOGAS I FORHOLD TIL ANLÆGSKAPACITET. VIST VED 250, 500, 1000, 2000 OG 3000 PPM H<sub>2</sub>S I BIO-GASSEN.

I producentens produktblad for filtrene står der, at der skal ilt dosering på filtrene, hvis biogassen indeholder  $<0,5\% \text{ O}_2$ . Leverandøren har oplyst, at det endnu ikke har været nødvendigt at levere et ilt doseringsanlæg til deres filtre i Danmark.

Til filterets drift stilles der også krav om, at gassens relative luftfugtighed ligger imellem 50-60 %. I anlægsdesignet skal der derfor inkluderes gasbehandling, så dette opnås. I de filterpriser, leverandøren har oplyst, er omkostninger til dette udstyr inkluderet. Omkostningerne, som er vist i Figur 2-4, dækker derfor over investeringsomkostninger til filteret og nødvendig anlægsinvestering til behandling af gassens luftfugtighed samt kulomkostninger.

#### **2.2.4 Leverandør 1 af opgraderingsanlæg**

En producent af biogasopgraderingsanlæg oplyser, at de benytter aktiv kulfilter til at fjerne  $\text{H}_2\text{S}$  inden opgraderingsprocessen. Omkostningerne til denne proces ligger i omegnen af 72.000 kr. pr. 50 ppm reduktion for et anlæg med  $1.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , 8.600 årlige driftstimer. Dette modsvarer en pris for fjernet svovl på 110 kr./kg S. Omregnet giver dette en pris på 1,67 øre/ $\text{m}^3$  indeholdende 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### **2.2.5 Leverandør 2 af opgraderingsanlæg**

En anden producent af biogasopgraderingsanlæg oplyser, at svovlbrintefjernelse med aktivt kul koster i omegnen af 100 kr./kg  $\text{H}_2\text{S}$ . Det oplyses, at et kulfilter kan have en  $\text{H}_2\text{S}$ -loading på op mod 40-50 % af egenvægten.

Producenten har også oplyst, at der skal tilsættes ilt, men at det er mindre, end hvad der tilsættes et biologisk filter. Det kan derfor gøre et kulfilter egnet til brug ved opgradering.

De største omkostninger ved svovlrensning med aktivt kulfilter er driftsomkostningerne til fornyelse af kul. Investeringsomkostningerne er til gengæld små. Fx kan anlægsomkostninger over en 10-års periode kun udgøre 1 % af de samlede omkostninger.

Leverandøren oplyser, at det er dyrt at fjerne store mængder svovl med aktivt kul.

#### **2.2.6 Konklusion adsorption af $\text{H}_2\text{S}$**

Omkostningerne til fornyelse af aktivt kul er oplyst til at ligge omkring 75-110 kr. pr. kg fjernet svovlbrinte ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Det modsvarer en omkostning på ca. 40-60 kr. pr. kg fjernet svovldioxid ( $\text{SO}_2$ ).

Effektiviteten af et veldesignet aktivt kulfilter er meget høj. Aktivt kul kan derfor være attraktivt at benytte, hvor der stilles høje krav til et lavt indhold af svovlbrinte i biogassen. Det kan især være attraktivt at benytte til den sidste efterpolering af gassen, hvor den største mængde svovlbrinte fjernes med en billigere metode, som måske ikke er så effektiv, og den restende  $\text{H}_2\text{S}$  fjernes i kulfilteret.

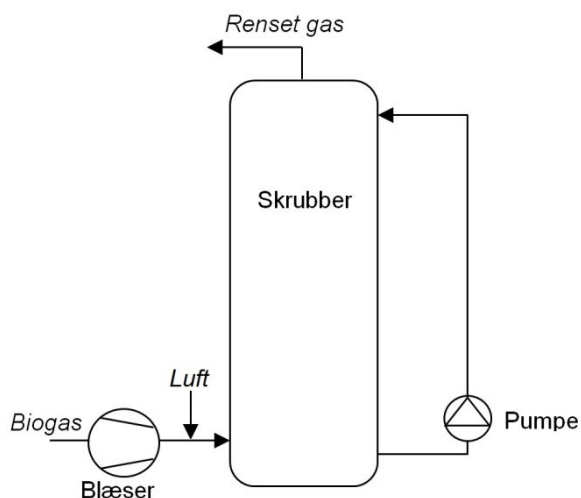
For at opnå høj effektivitet og loading på kullene er det nødvendigt at tilsætte en lille mængde ilt. Denne mængde vil dog ofte være begrænset og muliggør brugen af aktivt kul, hvor der sættes krav til et meget lavt iltindhold i biogassen. Er det nødvendigt med en helt iltfri gas, findes der kultyper, der kan benyttes til sådanne applikationer. I tilfældet med iltfri gas, vil det ikke være muligt at opnå samme høje loading på kullene.

### **2.3 Biologisk rensning**

Der findes flere design af biologiske filtre til svovlbrintefjernelse fra biogas. I denne rapport vil der blive behandlet to typer af filtre; et biologisk filter med ilttilsætning i skrubberen, og et biologisk filter med ekstern regenerering af skrubbevæsken.

### 2.3.1 Biologisk rensning med ilttilsætning i skrubberen

I Danmark er en almindelig metode til fjernelse af svovlbrinte fra biogas brug af biologiske filtre. Ofte benyttes filtrene til fjernelse af svovlbrinte inden gassen ledes i en gasmotor til kraftvarme. Biologisk rensning har visse ligheder med vandskrubning og sker ved, at biogas og vand ledes i modstrøm ind i en skrubber. En principskitse er vist i Figur 2-5.



FIGUR 2-5 SKITSE AF ET BIOLOGISK FILTER

I skrubberen føres strømmene over fyldmateriale, hvorpå der findes bakterielt materiale. Det er det bakterielle materiale, der står for selve svovlombdannelsen og fjernelsen. Reaktionen ved hjælp af bakterierne i skrubberen er som følgende:



Eller direkte opskrevet



Fra reaktionen i ligning 2.6 og 2.7 bemærkes det, at  $H_2S$  først reagerer til frit svovl, hvorefter den frie svovl omdannes til svovlsyre,  $H_2SO_4$ . Det bemærkes ligeledes, at reaktionen (dvs. bakterierne) kræver ilt, som er nødvendig at tilføre for at omdannelsen og derved rensningen af biogassen kan ske. Tilføres der ikke nok ilt, vil reaktionen og rensningen ikke ske effektivt. Den manglende ilt vil også betyde, at reaktionen ikke kan omdanne den frie svovl til  $H_2SO_4$ , hvorfor det kan betyde, at der vil ske en ophobning af fast svovl. Dette løses ofte ved at tilsætte rigelige mængder ilt, så der vil være et iltoverskud, typisk i omegnen af  $\frac{1}{2}$ - $1\frac{1}{2}$  %. Ilten kan tilføres enten ved brug af atmosfærisk luft eller ren ilt. Benyttes atmosfærisk luft, hvilket ofte er tilfældet, hvor biogassen ledes i en gasmotor, vil biogassen efter skrubberen udover ilten også indeholde store mængder nitrogen. Afhængig af svovlbrinteindhold og luftoverskud kan nitrogenindholdet være op mod 8-10 % af den rensede biogas. Benyttes der i stedet for luft ren ilt, vil der ikke tilføres  $N_2$  til biogassen. Ligesom  $CO_2$ -indholdet i den rå biogas vil denne mængde  $O_2$  og  $N_2$  i biogassen ikke være et problem, hvis biogassen benyttes til afbrænding i en kedel eller i en gasmotor. Ønskes biogassen derimod opgraderet og afsat til naturgasnettet, kan der skabes problemer med at overholde kravet til gassens wobbetal. Kravet til wobbetallet på  $50,76 \text{ MJ/Nm}^3$  kræver, at biogassen har et metanindhold på 97,3 %. Benyttes et filter med et iltoverskud på ca. 0,5 %, som tilføres som luft, vil der være en lufttilførsel på ca. 5 % af biogasmængden, og det vil derfor ikke være muligt at overholde kravet til wobbetal. Vælges der i stedet at benytte ren ilt kan wobbetallet for biogassen hæves, så det



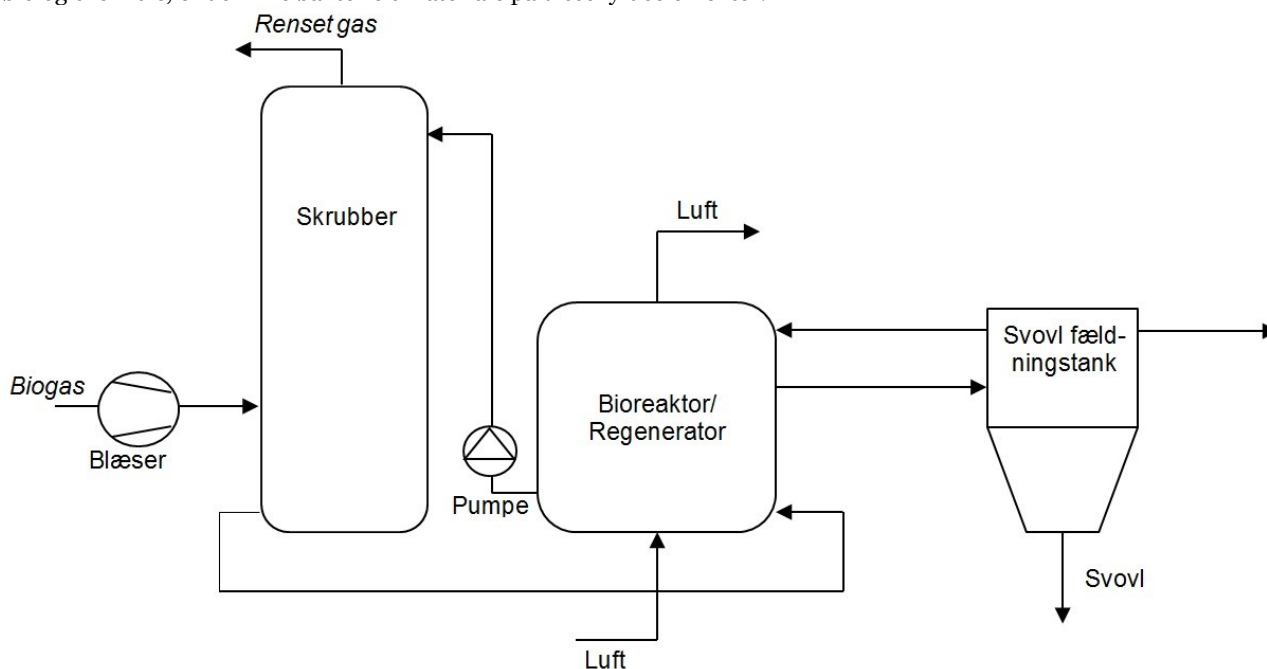
overholder kravet for naturgasnettet. Der vil dog stadig være problemer med iltindholdet, da der stilles krav om et maksimalt iltindhold på 0,5 % for opgraderet biogas, der injiceres i naturgasnettet.

I den ovenstående beskrivelse er det antaget, at det biologiske svovlfilter er monteret i den gasstrøm, som senere skal benyttes. Det er denne konfiguration, der er mest udbredt. Et biologisk svovlfilter kan også benyttes til at rense andre gasstrømme end biogas. Det er fx muligt at montere et biologisk svovlfilter på afkastet fra et amin- eller vandskrubberopgraderingsanlæg.

### 2.3.2 Biologisk filter med ekstern regenerering

For at undgå at der tilføres ilt til biogassen, er der producenter, der har udviklet en variation af det biologiske filter, hvor bakterierne og den biologiske omdannelse af svovl sker i et separat trin. Det betyder, at iltten kan tilføres i det separate trin, og at man derved undgår, at biogassen kontamineres med ilt.

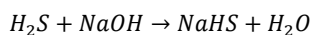
Ligesom ved andre vaskemetoder indføres biogas og rensesvæske i modstrøm i en skrubber, der indeholder fyldemateriale. En principskitse er vist i Figur 2-6. I modsætningen til de "almindelige" biologiske filtre, er der ikke bakterielt materiale på disse fyldeelementer.



FIGUR 2-6 PRINCIPSKITSE AF BIOLOGISK SVOVLFILTER MED SEPARAT REGENERATION

Væsken, der indføres i skrubberen, er en vandig opløsning, der er lettere basisk, dvs. indeholdende hydroxid-ioner. Hydroxid-ionerne kan tilsættes i form af en opløsning af natriumhydroxid (NaOH).

I skrubberen renses svovlbrinten ud af biogassen ved at reagere med opløsningen i vandet, vist i ligning 2.9.



2.9

Renset gas føres ud af toppen af skrubberen, og opløsningen af vand og NaHS løber ned i bunden af skrubberen og kan herefter pumpes over i en anden tank - en bioreaktor, hvor opløsningen skal regenereres. Regenerationen sker ved hjælp af bakterier, som med en biologisk proces kan regenerere opløsningen af natriumhydrosulfid til fast svovl, vist i ligning 2.10.



Bakterierne kræver ilt. Ilttilførslen i denne proces sker ikke direkte i biogassen, men i et separat trin, og det er derfor muligt at undgå, at biogassen "forurenes" med ilt, som det ønskes, hvis biogassen skal opgraderes.

Regenerationen af procesvandet er ikke 100 %, og det er derfor nødvendigt at udskifte mindre mængder procesvand og tilføje en lille mængde NaOH.

Fra bioreaktoren pumpes dele af procesvandet over i en svovlseparator, hvor dele af det frie og faste svovl, som blev dannet under regenerationen, kan fjernes/separeres. Det rensede procesvand kan herefter pumpes tilbage til bioreaktoren.

Det separerede svovl kan efterfølgende benyttes til spredning på markerne som gødning.

For begge variationer af den biologiske renseproces gælder, at bakterierne, foruden svovlet, skal have tilført en mængde næringsstoffer. Dette vil ske henholdsvis i skrubberen og i bioreaktoren.

Ens for begge design er, at det er muligt at komme ned på lave svovlbrintekonzentrationer imellem få eller få hundrede ppm. Det kræver selvfølgelig, at designspecifikationerne overholdes, fx flowmængde og indkommende svovlniveau. Ønskes svovlreduktion ud over den biologiske proces' formåen, kan et kulfilter installeres efter det biologiske filter. Da svovlbrinteniveauerne vil være lave efter det biologiske filter vil omkostningerne til kulfilter være lav.

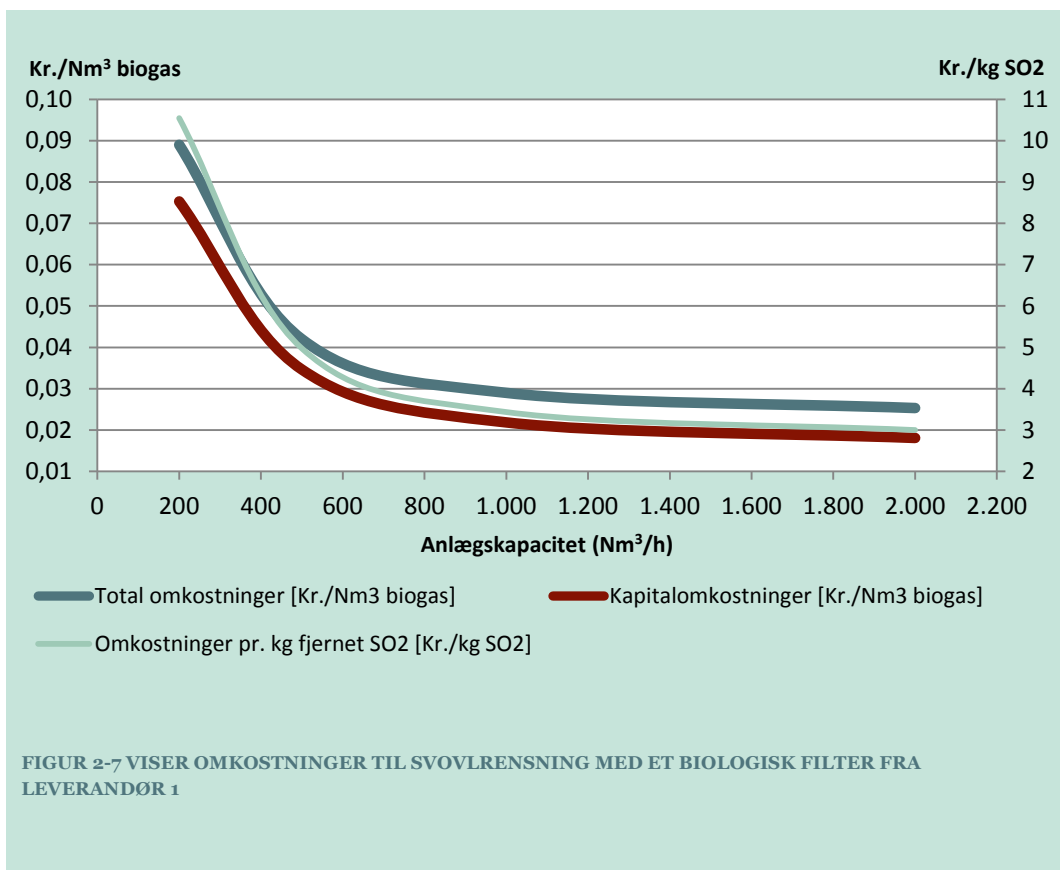
For biologisk rensning gælder det, at investeringsomkostningerne er relativt høje, men til gengæld er driftsomkostningerne lave. Ved forøgelse af anlægsstørrelsen falder den specifikke anlægsomkostning, dvs. anlægningsomkostningen pr. m<sup>3</sup> kapacitet biogas falder.

### 2.3.3 Leverandør 1 af biologisk filter

En leverandør af biologiske svovlrensingsanlæg er blevet forespurgt om budgetpris på deres anlæg. Anlæggene er af den i afsnit 2.3 først beskrevne type, dvs. typen hvor der findes bakterier i selve skrubberen. Leverandøren oplyser, at deres teknologi kan designes til brug af enten lufttilførsel og tilførsel af ren ilt som iltkilde til bakterierne i skrubberen. Hvis der benyttes lufttilførsel, vil O<sub>2</sub>- og N<sub>2</sub>-indholdet i biogassen efter rensning være hhv. 0,5-1 % og ca. 3,5 %. Omregnet svarer det til, at der tilføres en luftmængde på ca. 4,5 % af biogassen.

Anvendes der i stedet for luft ren ilt, vil iltindholdet i biogassen stadig være 0,5-1 %.

Leverandøren har oplyst budgetpriser og anslået elforbrug og omkostninger til næringsstoffer. Priserne er for et anlæg, der kan foretage svovlbrintereduktion fra 3.000 ppm til 50 ppm. Omkostningerne til svovlrensning er vist ved grafen i Figur 2-7.



### 2.3.4 Leverandør 2 af biologiske filtre

Leverandør 2 leverer svovlfjernelse ved hjælp af et biologisk svovlfiltre med ekstern regeneration af rene vandet, dvs. af filtertypen beskrevet i afsnit 2.3.2 og vist i Figur 2-6.

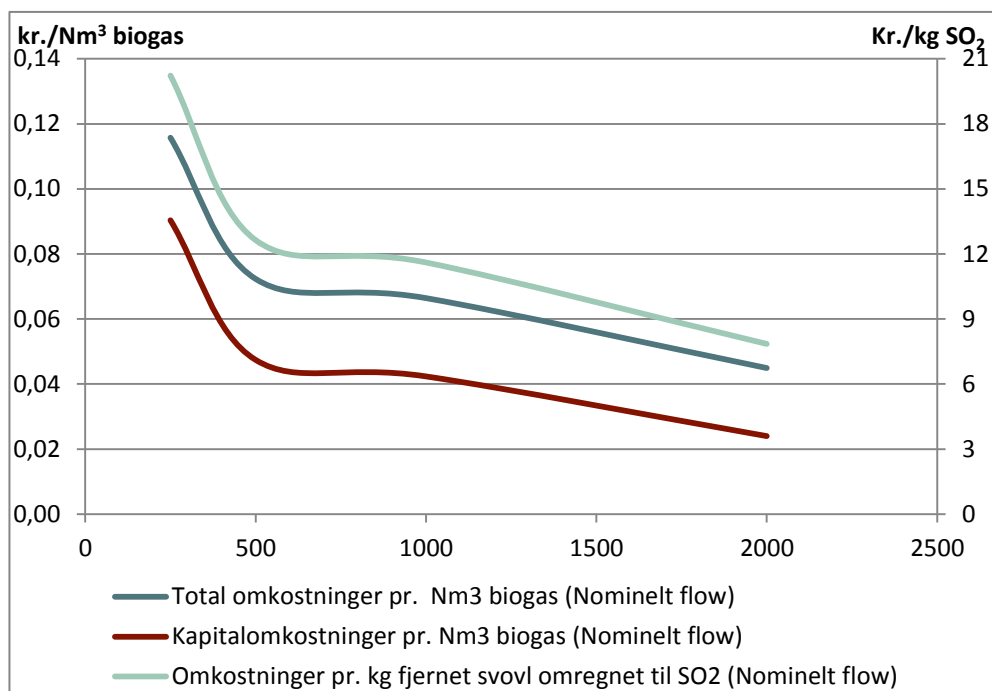
Leverandøren skriver, at der ved denne konfiguration er visse fordele, såsom at biogassen ikke blandes med luft, og at der ikke sker ophobning af svovl i skrubberen.

Det oplyses, at den rensede biogas højst vil indeholde 5 ppm O<sub>2</sub>, hvilket opfylder gasreglementets afsnit C-12, om biogas der tilsættes naturgasnettet. Det oplyses også, at enheden tillader Ammoniak (NH<sub>3</sub>) i skrubberen.

Producenten oplyser også, at det er muligt at benytte anlægget til rensning af afkastluft fx afkast fra et aminanlæg. Det gør producentens anlæg eksempelvis i USA for naturgasrensning (acid gas treatment).

Leverandøren har oplyst budgetpriser for anlæggene, elforbrug og omkostninger til næringsstoffer mv. Priserne er for anlæg med et nominelt svovlindhold i den rå biogas på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, og som kan klare op til 3000 ppm H<sub>2</sub>S. Driftsomkostningerne er beregnet ud fra en svovlreduktion fra 2000 ppm til 200 ppm, og et CO<sub>2</sub> indhold i gassen på 40 %.

Prisoverslaget er opstillet i Figur 2-8.

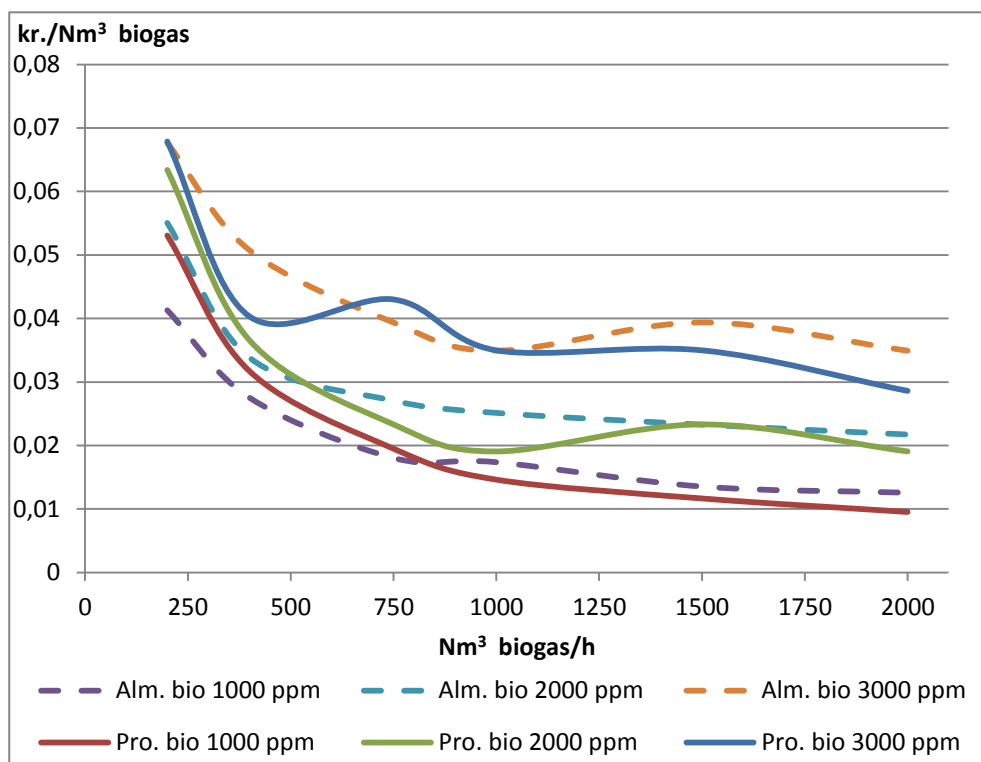


FIGUR 2-8 OMKOSTNINGER TIL SVOVLFJERNELSE FOR LEVERANDØR 2 AF BIOLOGISKE SVOVLFILTRE. SVOVLEN FJERNES MED BIOLOGISK SKRUBBER MED EKSTERN REGENERATION.

### 2.3.5 Leverandør 3 af biologiske filtre

Denne leverandør leverer to typer af biologisk renseteknologier; et konventionelt biologisk filter af den første type beskrevet i afsnit 2.3, og et biologisk filter baseret på producentens egen teknologi.

For det "almindlige" biologisk filter gør det sig gældende, at der skal tilføres ilt i omegnen af 2-2,2 vol-%. Dette medfører, at gassen vil have et iltindhold i omegnen af 1,8-1,9 vol-% efter rensning. Tilførslen af ilt kan ske i form af luft, men også i form af ren ilt. Hvis der tilføres luft, vil den rensede gas indeholde i omegnen af 8 vol-% N<sub>2</sub>.

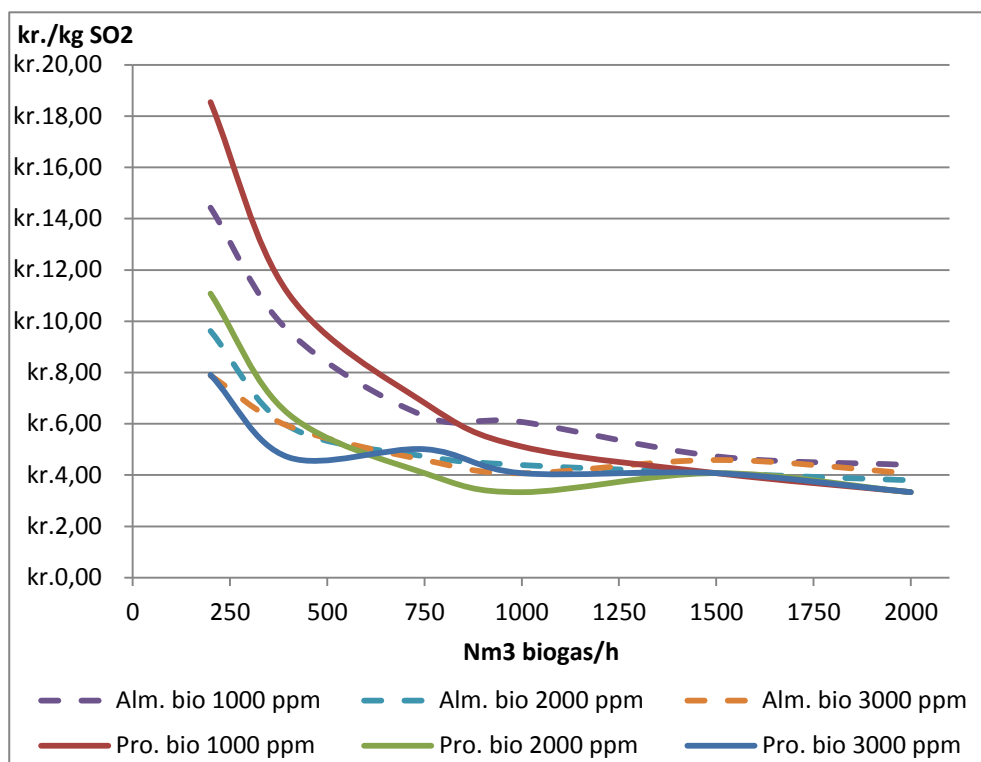


FIGUR 2-9 VISER OMKOSTNINGERNE FOR FJERNELSE AF H<sub>2</sub>S FRA BIOGAS I FORHOLD TIL PRIS PR. BEHANDLET NM<sub>3</sub>, VED BRUG AF DE TO FORSKELLIGE TYPER BIOLOGISKE FILTRE FRA LEVERANDØR 3 AF BIOLOGISKE FILTRE. "ALM. BIO" ER BETEGNELSEN FOR PRODUCENTENS ALMINDLIGE BIOLOGISKE FILTRE AF TYPEN NÆVNT I AFSNIT 2.3, OG "PRO. BIO" ER BETEGNELSEN FOR PRODUCENTENS EGET DESIGN.

I forhold til et traditionelt biologisk filter adskiller producentens filterdesign sig på en række punkter. Et af punkterne, hvor filtrene adskiller sig, er ved at satse på at danne fast svovl i stedet for at danne svovlsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Et andet punkt er designet af skrubberen. Heri findes ikke fyldelegemer, som i et "almindeligt" biologisk filter, men i stedet en række lodrethængende elementer med biologisk materiale. Elementerne er hængende i den ene ende og kan derfor bevæges. Når elementerne banker ind i hinanden, vil den faste svovl falde ned i bunden af skrubberen ned i en vand/svovl-blanding, hvorved den kan pumpes ud af skrubberen. Producenten nævner, at der ikke konstant recirkuleres vand, men i stedet benyttes korte overrislingsperioder. Yderligere skriver producenten, at der blandt andet benyttes mindre vand og energi til processen, men at anlægget er dyrere i anlægsomkostninger end et tilsvarende traditionelt filter.

I producentens eget design af filter skal der også tilføres en mængde ilt, men denne er mindre end i det "almindlige" filter og her i omegnen af 0,4-0,5 vol-%. Det medfører, at den udgående rensede biogas skulle indeholde omkring 0,2-0,3 vol-% ilt. Tilføres ilten i form af luft, vil den rensede biogas indeholde i omegnen af 2 vol-% N<sub>2</sub>.

Omkostningerne til svovlfjernelse ved brug af producentens teknologier er vist i Figur 2-9 og i Figur 2-10.



FIGUR 2-10 VISER OMKOSTNINGERNE FOR FJERNELSE AF H<sub>2</sub>S FRA BIOGAS I FORHOLD TIL PRIS PR. FJERNET KG SO<sub>2</sub> VED BRUG AF DE TO FORSKELLIGE TYPER BIOLOGISKE FILTRE FRA LEVERANDØR 3 AF BIOLOGISKE FILTRE. "ALM. BIO" ER BETEGNELSEN FOR PRODUCENTENS ALMINDLIGE BIOLOGISKE FILTRE AF TYPE BENÆVNT I AFSNIT 2.3, OG "PRO. BIO" ER BETEGNELSEN FOR PRODUCENTENS EGET DESIGN.

### 2.3.6 Konklusion for biologisk rensning

Leverandørerne af biologiske svovlfiltre lover generelt en høj effektivitet af svovlfjernelse og gør derfor anlæggene velegnede til der, hvor der kræves biogas med lavt svovlindhold. Anlæg kan designes til at rense ned til få ppm H<sub>2</sub>S.

I blandt producenterne findes der variation i design, metode og driftsbetingelser, og hvor nogle anlæg er designet som meget traditionelle skrubbere, har andre mere specifikke design.

Den biologiske proces benyttet til svovlrensning kræver ilt, hvorfor det er nødvendigt, at tilføres ilt for at processen kan forløbe. Afhængig af de enkelte producenters driftsparametre og design vil mængden af ilt variere. I et traditionelt biologisk filter vil ilten tilføres direkte i biogassen. Nogle producenter oplyser, at de vil kunne holde iltprocenten lav nok til, at biogassen efterfølgende vil kunne opgraderes og afsættes til naturgasnettet. Andre producenter ønsker en høj iltprocent for at sikre, at der ikke dannes for store mængder fast svovl i skrubbere. Andre anlæg er designet således, at der ikke sker ilttilførslen til biogassen, men i en ekstern regenereringsenhed, og ilttilsætning er derfor ikke kritisk i forhold til opgradering.

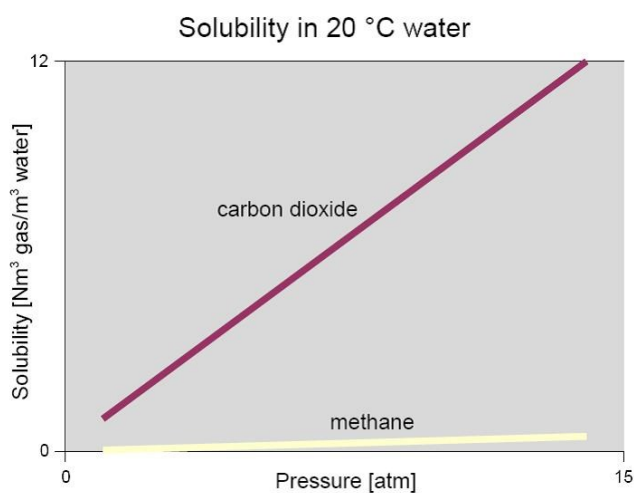
Ilten kan i flere anlæg tilføres enten som ren ilt eller som luft. Tilføres ilten i form af luft, vil det ligeledes medføre, at der tilsættes en mængde nitrogen. Tilførsel af nitrogen vil ikke være kritisk i forhold til motor eller kedeldrift, men kan give problemer, hvis gassen skal opgraderes. Flere producenter tilbyder derfor at tilsætte ren ilt i stedet for luft, hvis gassen skal opgraderes til netinjektion.

For de biologiske filtre gør det sig generelt gældende, at de har store investeringsomkostninger, men til gengæld er driftsomkostningerne relativt lave. Det betyder, at anlægsomkostningerne har stor indflydelse på omkostningerne for svovlrensningen. Det gør sig yderligere gældende for alle producenterne, at investeringsomkostningerne ikke stiger lineært med kapaciteten, hvilket vil sige, at et større anlæg er billigere pr. kapacitetsenhed end et mindre anlæg. For de undersøgte anlæg og intervaller ligger prisen pr. behandlet kubikmeter 3-5 gange højere for de små anlæg end for de store anlæg. Ligeledes er prisen pr. fjernet kg svovl 4-5 gange højere for de små anlæg end for de store anlæg.

Omkostningsmæssigt vil et biologisk anlæg derfor have sin styrke ved store gasmængder og/eller høj svovlkoncentration.

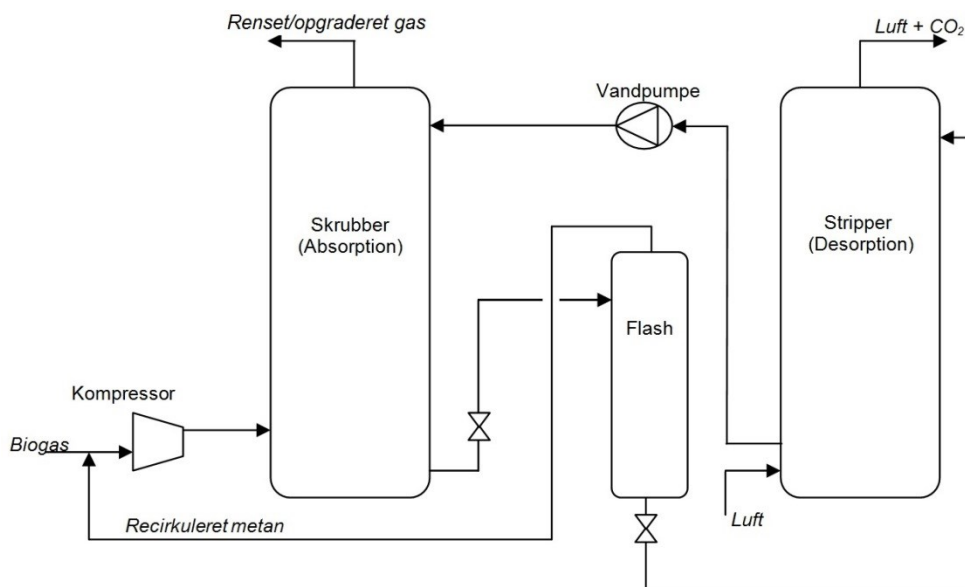
## 2.4 Vandskrubberopgraderingsanlæg

Ved opgradering vha. et vandskrubberanlæg, også kaldet trykvandsabsorptionsanlæg, udnyttes, at CO<sub>2</sub> og metan har forskellig opløselighed i vand, og at opløseligheden og forskellen stiger ved stigende tryk, se Figur 2-11. Det samme er også tilfældet imellem H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> og metan. Derfor kan et vandskrubberopgraderingsanlæg også bruges til at fjerne H<sub>2</sub>S fra biogassen.



FIGUR 2-11 OPLØSELIGHED AF METAN OG CO<sub>2</sub> I VAND. [26]

Processen fungerer ved, at komprimeret biogas ledes ind i bunden af en skrubber også kaldet vasketårn, hvor den kommer i kontakt med vand, der ledes ind i toppen af skrubberen, dvs. vand og gas ledes i modstrøm. En skitse af processen er vist i Figur 2-12.



FIGUR 2-12 PRINCIPDIAGRAM FOR ET TRYKVANDSANLÆG TIL OPGRADERING AF BIOGAS

Skrubberen indeholder fyldlegemer, der sikrer god fysisk kontakt mellem gas og vand. Ud af skrubberen kommer rensed gas. Foruden  $\text{CO}_2$  og/eller  $\text{H}_2\text{S}$  indeholder vaskevandet en del opløst metan. For at genindvinde denne metan sænkes trykket i en flashtank. Her udnyttes det, at metan lettere desorberes end  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$ . Den desorbereede metanholdige gas fra flashtanken føres tilbage til den rå biogas. Vandet fra flashtanken ledes herefter over i stripperen, der ligesom skrubberen indeholder fyldlegemer. Heri strømmer vandet i modstrøm med luft, hvorved den opløste  $\text{CO}_2$  og/eller  $\text{H}_2\text{S}$  desorberes fra vandet og følger med luften ud af stripperen. Målinger har vist at der benyttes et luftflow på ca. fire gange den frigivne  $\text{CO}_2$  mængde. Sammen med  $\text{CO}_2$  og/eller  $\text{H}_2\text{S}$  frigives også en smule metan. Denne metanmængde svarer for nye anlæg typisk til ca. 1 % af metanen i den indkomne biogas [9]. Det kan være nødvendigt med efterfølgende behandling af luftstrømmen, hvis emission af metan, svovlbrinte mv. ønskes elimineret. Dette kan gøres på flere måder, herunder termisk oxidation, biologisk rensning for  $\text{H}_2\text{S}$ , eller brug af diverse filtre.

Gassen, der forlader skrubberen, er mættet med vanddamp og skal tørres, inden den anvendes eller injiceres i naturgasnettet.

#### 2.4.1 Leverandør 1 af vandskrubberopgraderingsanlæg

En leverandør af opgraderingsanlæg baseret på vandskrubberteknologi oplyser, at deres anlæg kan klare op til 300 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  i biogassen med kortvarige peak-belastninger på 1000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , uden det påvirker anlægget og dets drift nævneværdigt. Producenten skriver yderligere, at de kan garantere at den opgraderede biogas højst indeholder 5 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ , svarende til < 3,5 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , ved svovlbrinteniveauer i den rå indkommende biogas op til 2000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ . Selvom det er muligt for anlægget at fjerne  $\text{H}_2\text{S}$  niveauer op til 2.000 ppm, vil anlægget drift blive påvirket, hvis niveauet er højere end 300 ppm, hvor forbruget af vand og pH justeringsmiddel stige. Yderligere vil der ved  $\text{H}_2\text{S}$ -niveauer over 1.000 ppm være tale om, at levetiden på udstyret bliver reduceret.

Som ved andre vandskrubberanlæg vil den fjernede  $\text{H}_2\text{S}$  følge  $\text{CO}_2$ -fraktionen ud af strippertårnet, som efterfølgende kan behandles for at fjerne  $\text{H}_2\text{S}$  fra strømmen. Producenten nævner, at afkastgassen kan behandles enten i biofilter, kulfilter, eller at procesluften ledes til en kedel.

Det er producentens erfaring, at det samlet set er billigst at reducere  $\text{H}_2\text{S}$  så tidligt som muligt i kæden, helst allerede i rådnetanken med f.eks. jernklorid, eller at benytte en biologisk skrubber.



### 2.4.2 Leverandør 2 af vandkrubberopgraderingsanlæg

En anden leverandør af vandkrubberopgraderingsanlæg skriver, at deres anlæg har høj tolerance over for svovlbrinte, op til 2.500 ppm. I deres anlæg er det vandflowet i skrubberen, der sætter begrænsningen for svovlbrinte. Den fjernede svovlbrinte fra biogassen vil overføres til CO<sub>2</sub>-strømme, hvorfor det kan være nødvendigt at behandle denne, hvis emissioner ønskes undgået. Til at behandle CO<sub>2</sub>-strømmen benytter leverandøren normalt en RTO- (Regenerative thermal oxidizer) enhed eller et biologisk filter.

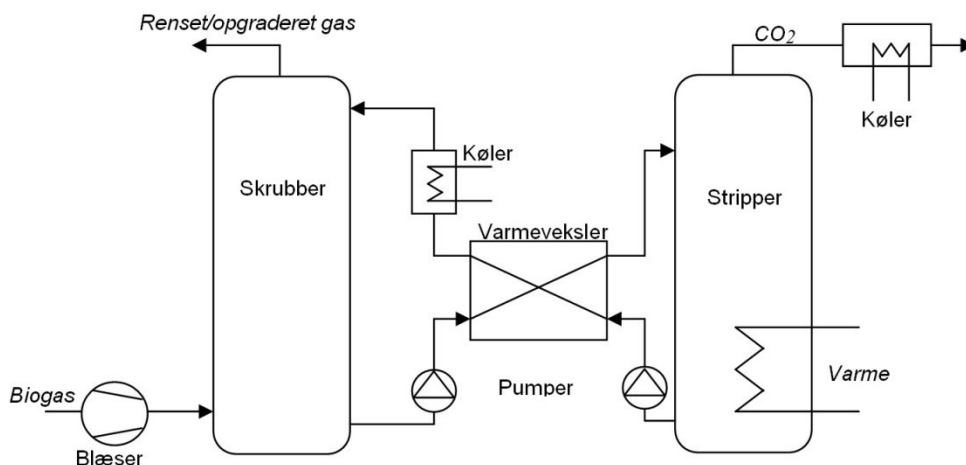
### 2.4.3 Konklusion for vandskrubberanlæg

I et vandskrubberopgraderingsanlæg er det muligt at behandle biogas indeholdende svovlbrinte. Afhængig af producenten, kan nogle anlæg behandle biogas med et H<sub>2</sub>S indhold op mod 2.500 ppm, hvor den rensede og opgraderede biogas, kun vil indeholde meget små mængder svovlbrinte. Da et vandskrubberanlæg kun fjerner svovlbrinten fra biogasstrømmen og flytter denne til afkastluften, er det nødvendigt at behandle denne, hvis svovlemissioner skal undgås. Da det er afkastluft, der behandles, er denne ikke kritisk i forhold til behandlingsmetode. Der er derfor stor frihed til at vælge den bedste og billigste metode til at fjerne svovlen. I et vandskrubberopgraderingsanlæg tilsættes der luft for at drive CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S mv. ud af procesvandet. Afkastmængden påvirkes derfor af mængden af "afdrivningsluft", og det kan derfor ske, at afkaststrømmen er større end den indkommende strøm af biogas. Dette skal der tages højde for, når anlægget designes, og afkastbehandlingsmetoden fastlægges.

Afhængigt af anlægsdesign kan der være ekstraomkostninger forbundet med svovlfjernelse i vandskrubberen. Omkostningerne kan ligge både i form af øgede investeringsomkostninger til et anlæg, der tåler højere svovlbrinte, og i form af øgede drifts og vedligeholdelsesomkostninger. Fra de adspurgte producenter af vandskrubberanlæg er der ikke oplyst konkrete priser.

## 2.5 Aminskrubberopgraderingsanlæg

En aminskrubber, også kaldet et aminvaskeanlæg, har store ligheder med en vandskrubber. I begge tilfælde bringes biogassen i fysisk kontakt med en væske i en skrubber, hvor CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S går fra gassen og over i den modstrømmende væske og følger denne ud af skrubberen. Renset biogas vil ledes ud gennem toppen af skrubberen efter gasrens. En principskitse er vist i Figur 2-13.



FIGUR 2-13 PRINCIPSKITSE AF AMINSKRUBBER-OPGRADERINGSANLÆG

I modsætning til trykvandsanlæg, hvor CO<sub>2</sub> mv. opløses i vandet, sker der i skrubberen på aminvaskeanlæg en egentlig kemisk reaktion med den cirkulerende væske og den tilstedeværende

CO<sub>2</sub> mv. Fra skrubberen føres væsken igennem en varmeveksler over til stripperen. I stripperen hæves temperaturen af den cirkulerende væske, hvilket medfører, at de i væsken optagne stoffer fra biogassen atter frigives. De frigivne gasser og stoffer ledes efterfølgende ud af stripperen. Den frigivne gas er primært CO<sub>2</sub>, og afkastgasmængden vil derfor i store træk svare til den tilførte mængde CO<sub>2</sub>.

Foruden CO<sub>2</sub> kan der med denne teknologi også fjernes andre gasser som H<sub>2</sub>S og COS [14]. Benyttes processen til fjernelse af andet end CO<sub>2</sub>, kan det, lige som for vandskrubberteknologien, være nødvendigt at behandle afkaststrømmen for at undgå udledning af uønskede stoffer.

En aminskrubber kører ofte trykløst, hvilket betyder, at kompressionsarbejdet, og dermed elforbruget, er lavt i forhold til PSA- og vandskrubberanlæg. Til gengæld skal der benyttes varme til regeneration. Aminanlægget har desuden den fordel, at metantabet bliver meget lavt.

Som absorptionsmiddel anvendes ofte mono- og dietanolamin (MEA og DEA) i en vandig opløsning.

### **2.5.1 Leverandør 1 af amin-opgraderingsanlæg**

En leverandør af biogasopgraderingsanlæg oplyser, at deres anlæg er baseret på aminskrubberteknologi og arbejder trykløst. I skrubberen overføres CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S mv. fra biogassen til aminvæsken. Producenten oplyser, at anlægget kan fjerne H<sub>2</sub>S fra biogassen med en effektivitet på op mod >99,9 %.

Leverandøren oplyser, at for at regenerere aminrensevæsken, opvarmes denne i en stripperkolonne, hvor CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S mv. frigives. De frigivne gasser går efterfølgende til afkast, men ønskes H<sub>2</sub>S ikke emitteret, er det nødvendigt at tage hånd om dette. Der vil være stor frihed til at vælge proces til håndtering af H<sub>2</sub>S-indholdet, da håndtering af H<sub>2</sub>S sker efter selve opgraderingen. Det kan vælges, om H<sub>2</sub>S blot ønskes oxideret til SO<sub>2</sub>, som efterfølgende emitteres med luftafkastet, eller om H<sub>2</sub>S ønskes fjernet.

Producenten har oplyst, at de har gjort forsøg med at optimere processen efter kravene til injiceret gas. Det medfører, at anlægget kører med en smule mindre CO<sub>2</sub>-fjernelseeffektivitet, dvs. lader en smule mere CO<sub>2</sub> blive i biogassen, men stadig fjerner tilstrækkeligt, så det overholder kravene til injektion. Det betyder, at der kan benyttes mindre varme til regeneration af aminen, og giver derved en energibesparelse. Det betyder også, at effektiviteten af H<sub>2</sub>S-fjernelsen falder en smule. Den resterende mængde H<sub>2</sub>S i den opgraderede biogas vil dog stadig ligge lavt, hvorfor det er valgt at benytte et aktivt kulfilter til efterpolering af gassen. Leverandøren oplyser, at den sparede energiomkostning ligger lavere end omkostningerne til aktivt kul, hvorfor der samlet set opnås en besparelse.

### **2.5.2 Leverandør 2 af amin-opgraderingsanlæg**

En anden leverandør af opgraderingsanlæg baseret på aminskrubberteknologi har oplyst, at kravet til den indkommende biogas er et indhold af H<sub>2</sub>S < 300 ppm. Producenten oplyser, at der er udført performancetest på deres anlæg for at undersøge effektiviteten af svovlfjernelsen i selve opgraderingsprocessen. Testen er udført på anlægget, inden der er påbegyndt tilsætning af jernklorid til rådnetanken, ligesom kulfilteret er bypasset under testen. Disse tests har demonstreret en svovlreduktion fra 3.000 ppm til 230 ppm, svarende til en reduktion på 92 %. Leverandøren oplyser, at aminen i opgraderingsanlægget også benyttes i H<sub>2</sub>S-rensningsanlæg i gas/kemi-industrien.

Leverandøren oplyser, at de ud fra testene har estimeret et merforbrug af varme til regenerering af aminen pga. H<sub>2</sub>S-indholdet til at ligge i omegnen af 500 MWh/år for et anlæg med nominelt flow på 1800 Nm<sup>3</sup>/h og maksimalt flow på 2000 Nm<sup>3</sup>/h Ved det nominelle flow og et metanindhold i

biogassen på 65 % svarer mervarmeforbruget til ca. 0,03 kWh/Nm<sup>3</sup> rå biogas, modsvarende ca. 0,5 % af energiindholdet i biogassen.

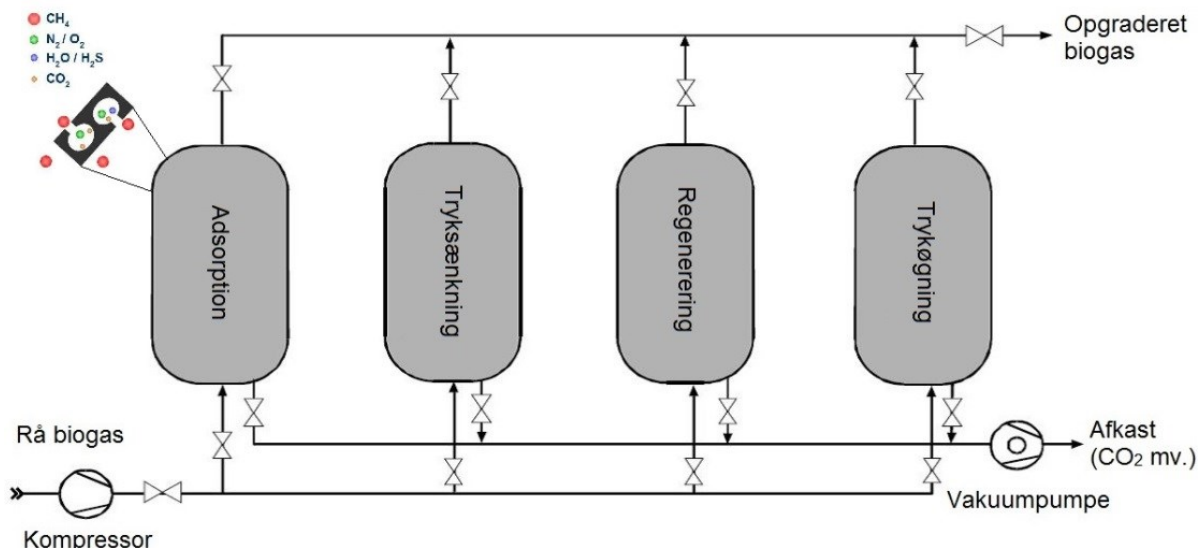
### 2.5.3 Konklusion for aminanlæg

Et aminbaseret opgraderingsanlæg har mulighed for at behandle biogas indeholdende svovlbrinte. Der er stor variation i, hvilket niveau producenterne tillader i den indkommende gas; nogle producenter oplyser, at biogassen skal indeholde < 300 ppm H<sub>2</sub>S, hvor andre producenter ikke nævner en egentlig grænse. Det er derfor vigtigt, at anlægsdesignet og producenten inddrages, når grænsen for svovlniveauet i biogassen, der føres til amin-opgraderingsanlægget, fastslås. Ved opgradering af biogas i et amin-anlæg flyttes H<sub>2</sub>S fra biogassen sammen CO<sub>2</sub>-fraktionen. Det er derfor nødvendigt at behandle CO<sub>2</sub>-fraktionen, hvis svovlemissioner skal undgås. Hvis det er afkaststrømmen, der behandles, har den ikke indflydelse på den opgraderede gas, og der er stor frihed i valg af rensningemetode. Der er derfor stor frihed til at vælge en billig metode til fjernelse af svovlen. I et aminskrubberopgraderingsanlæg flyttes CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S mv. ud af procesvandet ved hjælp af varme, hvorfor processtrømmen ud af strippen består overvejende af CO<sub>2</sub> og evt. H<sub>2</sub>S. Det betyder, at der vil ske en opkoncentration af de fra biogassen fjernede stoffer. Antages det, at biogas indeholder ~65 % metan, ~35 % CO<sub>2</sub> og ~2000 ppm H<sub>2</sub>S, vil det, hvis der antages fuldstændig fjernelse, medføre, at der i afkastgassen er ~99,5 % CO<sub>2</sub> og ~5700 ppm H<sub>2</sub>S. Flowet vil samtidig være mindre, da det nu kun er CO<sub>2</sub>-delen, der skal behandles. Der skal derfor tages højde for dette, når anlægget designes, og metoden til behandling af CO<sub>2</sub>-fraktionen vælges.

Afhængig af anlægsdesign og drift kan der være ekstraomkostninger forbundet med at benytte aminskrubbereren til svovlbrintefjernelse. Omkostningerne kan ligge både i form af øgede investeringsomkostninger til et anlæg, der tåler højere svovlbrinte og i form af øgede drifts og vedligeholdelsesomkostninger. Det er oplyst, at der kan være en mindre stigning i varmekonsumet til regenerering af aminvæsken grundet svovlbrinten. En producent har oplyst et energiforbrug svarende til ca. 0,5 % af energiindholdet i biogassen.

## 2.6 Pressure swing adsorption- (PSA-) opgraderingsanlæg

Pressure Swing Adsorption er et meget sigende navn for denne teknologi. I et PSA-anlæg separeres CO<sub>2</sub> fra metan ved adsorption på et fast materiale som zeolitter eller aktivt kul under tryk, se principskitse i Figur 2-14. Et PSA-anlæg består af en række parallelle beholdere, typisk 4-6, der indeholder adsorptionsmateriale. Hver beholder arbejder i fire forskellige faser, adsorption, tryksænkning, regenerering og trykøgning. Under adsorption føres den komprimerede biogas ind gennem beholderens bund. Mens gassen ledes op gennem beholderen, adsorberes CO<sub>2</sub> og en del af O<sub>2</sub> og N<sub>2</sub> på overfladen af adsorptionsmaterialet. Gassen, der har passeret adsorptionsmaterialet, indeholder omkring 97 % metan. Når adsorptionsmaterialet i beholderen er ved at være mættet med CO<sub>2</sub>, ledes den ikke-opgraderede biogas til en anden beholder med regenereret adsorptionsmateriale. Beholderen med det mættede adsorptionsmateriale skal nu regenereres. Det sker ved, at trykket i beholderen sænkes trinvis. Den gas, der frigøres ved den første tryksænkning, indeholder en del metan og føres derfor tilbage til rå biogas. Ved sidste tryksænkning indeholder den frigivne gas primært CO<sub>2</sub>, men dog stadig noget metan. Denne metan giver anledning til metanslip fra et PSA-opgraderingsanlæg [14].



FIGUR 2-14 PRINCIPSKITSE AF PSA-ANLÆG. [13]

Foruden  $\text{CO}_2$  adsorberes også  $\text{H}_2\text{S}$  i PSA-anlæg, men i modsætning til  $\text{CO}_2$  frigives den ikke igen under regenereringen. Derfor skal den rå biogas renses for  $\text{H}_2\text{S}$ , inden den ledes til et PSA-anlæg.

I PSA-processen adsorberes vanddamp, hvilket medfører, at det er en tør gas, der produceres.

I de fleste PSA-opgraderingsanlæg vil der kun fjernes en lille mængde ilt fra biogassen, hvorfor gassen der ledes til et PSA-opgraderingsanlæg kun må indeholde små mængder ilt, som ikke vil medføre at iltmængden i den opgraderede gas er højere end tilladt i gasnettet. Der findes dog producenter der er i gang med udvikling af anlæg der kan fjerne både  $\text{CO}_2$  og  $\text{O}_2$ . Et sådan anlæg vil kunne benyttes sammen med et traditionelt biologisk svovlfiler hvis denne forsynes med ilt og ikke luft.

### 2.6.1 Leverandør 1 af PSA-anlæg

En leverandør af PSA-anlæg, anbefaler et maksimalt svovlbrinteindhold i den indkommende gas på 10 ppm. Ved at gå under denne grænse er det muligt at undvære forbehandling af gassen, inden den ledes til PSA-opgraderingen. Et forhøjet svovlniveau i den indkommende gas, vil resultere i et forhøjet niveau af svovlbrinte i produktgassen, hvorfor det kan overskride grænser for netinjektion. Det højere svovlniveau kan også betyde, at leverandørkravene til anlæggets drift ikke kan overholdes, og garantien for anlægget derfor bortfalder. Et højere svovlniveau kan også have betydning for adsorptionsmaterialet i PSA-anlægget, som det derfor kan være nødvendigt at udskifte oftere. Ved høje svovlbrintekonzentrationer tvivler leverandøren på, at der kan stilles nogle garantier, og at der vil være stor risiko for PSA-materialet bliver forurenet med svovlbrinte.

Til svovlrensning inden deres opgraderingsanlæg benytter leverandøren sig af rensetårn med "iron sponge", hvor svovlbrinten reagerer med bed-materialet. Se Afsnit 2.7.2 for yderligere forklaring.

Baggrunden for dette valg er ifølge leverandøren, at svovlbrinte og det brugt bed-materiale er forholdsvis sikkert at håndtere og bortskaffe. Ved at benytte et "dobbelt tårn", hvor to rensetårne er i serie, kan der garanteres et svovlniveau  $< 5$  ppm.

På et biogasanlæg med større mængder svovl (mere end 50 kg/dag) skriver leverandøren, at der vil blive benyttet en bioskrubber, men de har ulempen at være dyre i indkøb.

### **2.6.2 Leverandør 2 af PSA-anlæg**

En anden leverandør af PSA-opgraderingsanlæg skriver, at de ikke har nogen egentlige krav til niveauet af svovlbrinte i biogassen, som skal opgraderes i deres anlæg, men at det er et spørgsmål om driftsomkostninger. Det skyldes, at biogassen i deres anlægsdesign altid først sendes igennem rensning i et aktivt kulfilter, inden det ledes til PSA-delen af anlægget. Det gøres for at forhindre skade på PSA-systemet. Leverandøren anbefaler, at biogassen gennemgår en grovrengsning for svovlbrinte, eksempelvis en kemisk eller biologisk proces, så svovlbrinteniveauet reduceres til et niveau på 150-300 ppm, gerne under 150 ppm, inden gassen sendes til opgraderingsanlægget. Leverandøren skriver, at fjernelse af svovlbrinte med aktivt kulfilter har en meget høj effektivitet. Det kan forventes, at der efter et velfungerende aktivt kulfilter vil være et svovlbrinteniveau  $< 1$  ppm. Når filteret er ved at være mættet, vil der langsomt ske gennemslag af svovlbrinte, og der vil ske en stigning af i svovlbrinteniveauet efter filteret. Denne stigning vil ske relativt langsomt, men indikationen af et stigende svovlniveauet bruges til at fastlægge levetiden af det aktive kulfilter.

For at forhindre svovlgennemtrængning til PSA-systemet benyttes et "Lead-lag" -design af kulfilter, dvs. et primært og et sekundært filter. For producentens design betyder det, at det er muligt at skifte filtermaterialet på det primære filter og lade det sekundære filter overtage rensningen uden driftstop.

Leverandøren anslår, at omkostningerne til aktivt kul er i omegnen af 30 kr. pr. kilo. Inkluderes omkostningerne til udskiftning og bortskaffelse af filtermaterialet, udført af et lokalfirma, ligger omkostninger omkring 55 kr. pr. kilo aktivt kul.

### **2.6.3 Konklusion for PSA-anlæg**

Et PSA-opgraderingsanlæg har lille tolerance over for biogas, der indeholder svovlbrinte. Det er derfor vigtigt at fjerne svovlbrinte biogassen, inden den føres til PSA-anlægget. Fra de adspurgte leverandører er der enten et krav eller en anbefaling om et svovlbrinteniveau under 10-20 ppm i biogassen, der skal opgraderes. Det stiller derfor store krav til effektiviteten af svovlfjernelsen inden opgraderingsanlægget. Flere leverandører monterer et aktivt kulfilter foran PSA-enheden for at undgå, at svovlbrinte ledes til PSA-delen.

Da PSA-biogasopgraderingsanlæggene som hovedregel ikke fjerner ilt fra biogassen, stiller det også krav til svovlfjernelsesmetoden om, at det ikke må introducere ilt i biogassen i mængder, der er større end tilladt i forhold til injektion i gassetet.

## **2.7 Andre teknologier til svovlfjernelse eller opgradering af biogas**

Der vil i dette afsnit være en kortere beskrivelse af andre svovlrenseteknologier og biogasopgraderingsteknologier, som ikke er nævnt i de forgående kapitler. Listen er ikke komplet, men skal bidrage til at give læserne et overblik over, hvilke teknologier til svovlrensning og opgradering der findes.

Teknologierne nævnt i dette afsnit ligger uden for projektets fokus, og der vil derfor kun være en kortere teknisk beskrivelse, baseret på litteratur og i mindre grad på kontakt med leverandører.

### **2.7.1 Kalkskrubbing af SO<sub>2</sub>-afkast**

Som tidligere beskrevet vil oxidation af H<sub>2</sub>S-holdig gas resultere i SO<sub>2</sub>. Det betyder, at H<sub>2</sub>S i biogas, der anvendes til motordrift vil resultere i en SO<sub>2</sub>-holdig røggas. Tilsvarende vil en H<sub>2</sub>S-holdig CO<sub>2</sub> fraktion fra et opgraderingsanlæg kunne oxideres. Herved bliver CH<sub>4</sub> til CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S til SO<sub>2</sub>. På visse opgraderingsanlæg er der installeret en RTO (regenerative thermal oxidizer) til behandling af den CO<sub>2</sub> holdige fraktion efter selve opgraderingen.

I Danmark anvendes RTO-teknologien af DONG Energy i forbindelse med opgradering af biogas fra Fredericia Centralrenseanlæg. I forbindelse med biogas er formålet primært at undgå metanudledninger og evt. reduktion af lugtgener, men eventuelle organiske svovlforbindelser vil blive oxideret til SO<sub>2</sub>.

På fx større kraftværksblokke anvendes ofte en våd proces til fjernelse af SO<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub> reagerer med kalk under dannelse af gips. Det er dog en proces, der kræver at svovl er til stede i oxideret form (SO<sub>2</sub>). Den SO<sub>2</sub>-holdige gas reagerer med kalk og danner gips-slurry, der efterfølgende afvandes. Pga. den dannende gips er det en proces som stiller store krav til pumper og hvis der er tale om en varm gas efter oxidationen er der desuden betydelig risiko for at belægningsdannelse.

Det betyder at for biogas, hvor der det er muligt at fjerne svovlen i form af H<sub>2</sub>S inden oxidation, er andre metoden umiddelbart mere egnede. DGC har ikke kendskab til anlæg i relevante størrelse, hvor svovl fjernes vha. kalk

### **2.7.2 Rensning med metaloxider eller hydroxid ("Iron sponge")**

Svovlbrinte i biogas kan fjernes ved at lade biogassen passere igennem en bed, der består af et materiale med passende metaloxider eller hydroxider. Svovlbrinte vil ved denne rensning reagerer med bed-materialet og sætte sig herpå. Et eksempel på materiale er jernoxid. Materialet i bedden kan evt. udgøres af rustent ståluld, hvorfor metoden og kaldes "iron sponge". Der findes også andre udformninger, heraf en hvor bedden udføres af træflis imprægneret med jernoxid. Materialet i bedden kan også produceres ud fra rødt slam, der er et metaloxidholdigt restprodukt fra aluminiumproduktion.

Reaktionen er endoterm og kræver en mindstetemperatur i omegnen af 12 °C, for at der er nok energi, til at reaktionen kan forløbe. Den optimale procestemperatur ligger i intervallet 25-50 °C. Ud over varme kræves også vand, for at reaktionen kan forløbe, og biogassen må derfor ikke være for tør, når den indføres i bedden.

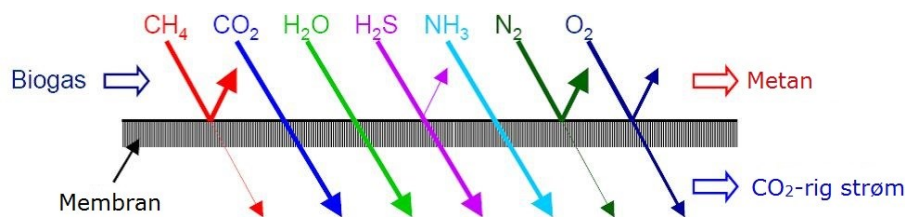
Processen kan opbygges både med materiale, der kan regenereres, eller engangsmateriale. En eventuel regeneration udføres ved at lade ilt strømme igennem bedden. Materialet når ikke fuldstændig regeneration og skal efterhånden udskiftes. Da regenerationen sker ved en exotermisk reaktion, er det vigtigt at kontrollere luftstrømmen og temperaturen for at undgå antændelse.

"Iron sponge" er mest brugt i USA og kan være et billigere alternativ til aktivt kul.

Svovlfjernelse ved brug af jernoxid kan opnå en høj effektivitet. Der er rapporteret tilfælde, hvor biogassen efter rensning indeholder mindre end 1 ppm H<sub>2</sub>S [15].

### **2.7.3 Membranseparation**

Ved membranteknologi udnyttes, at visse materialer ikke er lige gennemtrængelige (permeable) for alle stoffer, se illustration på Figur 2-15. Dette kan udnyttes til opgradering af biogas. Den drivende kraft er forskellen i partialtryk hen over membranen.



FIGUR 2-15 ILLUSTRATION AF, HVORDAN SEPARATIONEN SKER VED ANVENDELSE AF MEMBRANTEKNOLOGI TIL OPGRADERING AF BIOGAS. [13]

Den fraseparerede gas indeholder foruden CO<sub>2</sub> op til 5 % af den metan, der er til stede i den indkomne biogas. Metoden kan designes med flere membraner i serie, hvorved der kan opnås bedre adskillelse af ønskede gasser og et lavere tab.

Metoden er relativt simpel og er velegnet til mindre anlæg. Det er også muligt at benytte metoden til batchproduktionen.

En ulempe ved metoden er, at membranens effektivitet kan aftage, efterhånden som den bliver slidt.

En leverandør skriver, at hvis svovlbrinteniveauet i biogassen stiger, vil afkastgassen også få et højere indhold af svovlbrinte. Yderligere kan svovlbrinteniveauet påvirke membranens levetid, så et højere svovlbrinteniveau kan resultere i, at membranen skal udskiftes oftere. Drifts- og vedligeholdelsesomkostninger påvirkes også kraftigt af stigende svovlbrinteniveauer.

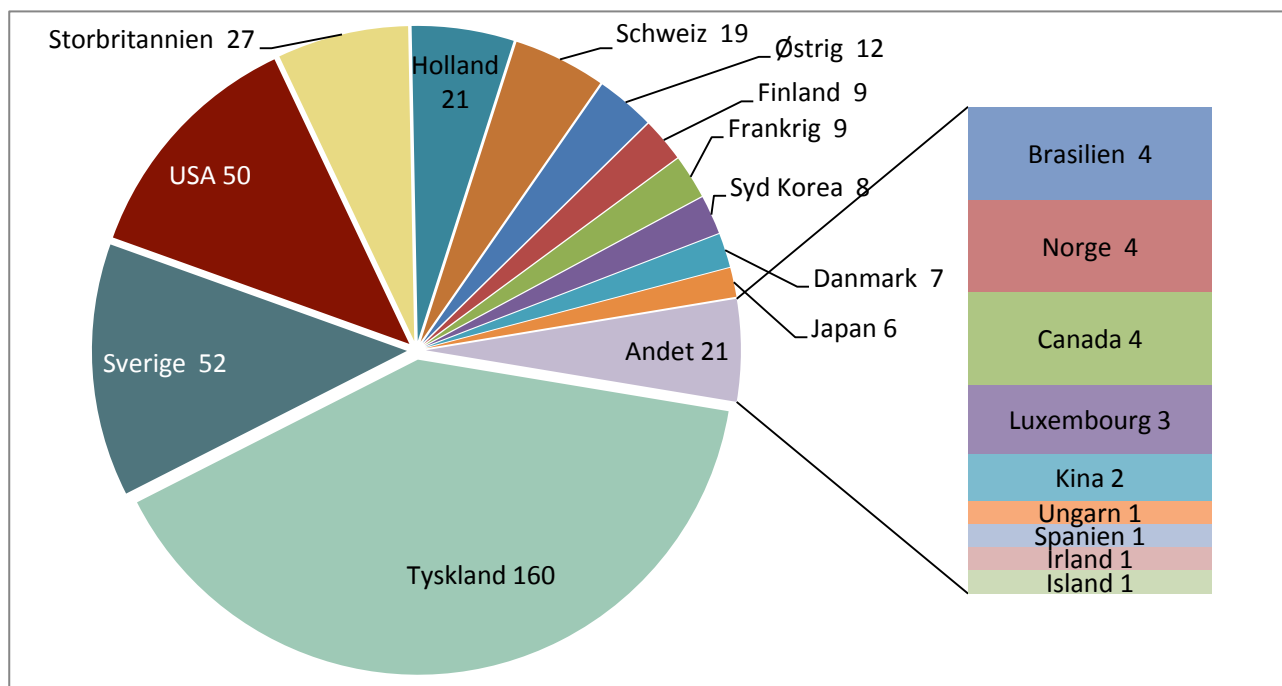
#### 2.7.4 Luftinjektion i rådnetanken

Luftinjektion i rådnetanken, også kaldet beluftning, er en enkel metode til afsvovling af biogas, hvor afsvovlingen sker direkte i reaktoren. Nedbrydningen af svovlbrinte opnås ved indsprøjtning af kontrollerede mængder ilt eller luft ind i reaktoren, hvor svovlbrinte vil oxideres ved hjælp af mikroorganismer. Mikroorganismene kan være i form af blandt andet Thiobacillus og Sulfolobus [16]. Mikroorganismene vokser på overfladen af det fermenterede, som giver de nødvendige mikro-aerobe omgivelser og på samme tid tilfører de nødvendige næringsstoffer fra gyllen [17]. Iltten anvendes primært som en elektronacceptor til sulfidoxidationen og er ikke rettet mod aerob oxidation af andet organisk stof. Denne metode kan anvendes i svovlbrinteniveauer op mod ca. 2500 ppm [18]. Ifølge en producent af biologisk renseanlæg er luftinjektion gerne brugt til de mindre anlæg i Tyskland [19].

Metanogener har vist en højere tolerance over for lavere koncentration af ilt, end der klassisk er accepteret, og fordi luft er en omkostningsfri iltkilde til mikro-aerobe processer, er luftinjektion en metode, der er et økonomisk overkommeligt alternativ til svovlbrintefjernelse. H<sub>2</sub>S-fjernelseeffektiviteten er rapporteret til at nå ned til et niveau under 350 ppm H<sub>2</sub>S. Dette niveau kan være tilstrækkeligt for kraftvarmeanlæg, afhængigt af motorproducenten. Tilsætning af meget små mængder ilt har kun vist lille til ingen effekt på biogasproduktion og metanudbyttet [16]. En ulempe med denne metode er, at der kræves stor nøjagtighed i ilttilsætningen. Tilsættes for store mængder ilt, vil det påvirke metanproduktionen i negativ retning, hvorimod tilsætning af for små mængder ilt vil betyde lavere svovlrensning. Yderligere opstår der også problemer ved at tilsætte luft til biogassen, hvis biogassen skal opgraderes.

## 2.8 Udenlandske erfaringer med svovlfjernelse og biogas

I flere lande arbejdes der med opgradering af biogas. IEA har i Task 37 udarbejdet en oversigt over opgraderingsanlæg i IEA's medlemslande og ikke-medlemslande. I oversigten findes der her ca. 400 bio- og lossepladsgasopgraderingsanlæg.



FIGUR 2-16 OVERSIGT OVER ANTALLET AF OPGRADERINGSANLÆG I ET UDVALG AF LANDE. [33]

Som det fremgår af Figur 2-16, har især Tyskland og Sverige et stort antal opgraderingsanlæg. Grundet det store antal opgraderingsanlæg i de to lande er det nærliggende at se på deres erfaringer om svovlfjernelse fra biogas i forbindelse med opgradering.

### 2.8.1 Svenske erfaringer

Fra [20] oplyses det, at der i november 2013 fandtes 54 opgraderingsanlæg i Sverige, og at 11 af disse indfører biogas til naturgasnettet.

Brugen af biogas i Sverige er især fokuseret på biogas til transport, hvor mere end 50 % af biogassen afsættes. Dette kan være en forklaring på, hvorfor kun en mindre andel af opgraderingsanlæggene sender biogas på naturgasnettet, og at en stor del kun producerer brændstof til køretøjer.

Energiforsk (tidligere SGC) er yderligere blevet kontaktet om deres erfaringer med opgraderingsanlæg i Sverige. De oplyser, at der i Sverige primært benyttes kulfiltre til at fjerne svovlbrinte fra biogassen. Dette skal også ses i lyset af, at størstedelen af Sveriges biogasanlæg er baseret på spildevandsslam, efterfulgt af biogasproduktion fra lossepladser [21]. Biogas produceret fra denne type anlæg vil ofte have et forholdsvis lavt indhold af svovlbrinte, hvorfor kulfilter kan være økonomisk attraktivt.



### 2.8.2 Tyske erfaringer

I Tyskland findes der over 10.000 biogasanlæg [22], heri er inkluderet renseanlæg, der producerer biogas og lossepladsgasanlæg. Ud af disse anlæg foretages der på ca. 160 af dem opgradering af biogassen, hvor en stor del af opgraderingsanlæggene sender gassen på nettet. Biogasanlæggene producerer årligt i omegnen af 40 TWh (december 2013).

Gennemsnitsstørrelsen af biogasanlæggene med opgradering er i omegnen af 1.200 m<sup>3</sup>/h gasproduktion. Derimod er biogasanlæggene der producerer gas til kraftvarme noget mindre med en gennemsnitsstørrelse på 175 m<sup>3</sup>/h gasproduktion (350 kW eleffekt) [23]. Der benyttes både gylle og energiafgrøder til biogasproduktionen med en energifordeling på 10-15 % fra gylle og resten fra energiafgrøder. Massefordelingen er derimod mere lige og ligger i omegnen af 50/50 % fra hhv. gylle og energiafgrøder. Den høje andel af energiafgrøder gør, at H<sub>2</sub>S-indholdet i biogassen ligger lavt. Til sammenligning må der på massebasis maksimalt benyttes 25 % energiafgrøder i Danmark, som fra august 2018 sænkes til maksimalt 12 % [24].

Gyllen benyttes primært på de mindre anlæg, dvs. biogas til kraftvarme, hvor de større anlæg med opgradering og netinjektion primært benytter energiafgrøder.

#### Fjernelse af svovlbrinte fra biogas

Generelt for Tyskland gælder det, at rensning af biogas ofte sker ved hjælp af luftinjektion i gylletanken. På nogle anlæg bliver der også benyttet tilsætning af jernklorid til reaktortanken. Der er kun kendskab til få anlæg med ekstern svovlrensning, såsom biologisk rensning mv.

For de mindre anlæg < 500 Nm<sup>3</sup>/h sker svovlrensningen primært med luftinjektion i rådnetanken. Det gør det muligt at holde svovlbrinteniveauet i biogassen i omegnen af 2-300 ppm. Enkelte anlæg benytter også et aktivt kulfilter for at opnå yderligere fjernelse af svovlbrinte og mindske vedligeholdelsesomkostningerne på kraftvarmeanlægget, blandt andet ved at forlænge olieskifteintervallet.

I Tyskland har der tidligere været større fokus på opgradering, men dette fokus flytter sig hen mod kraftvarme. Kan 50 % af varmen fra kraftvarmen afsættes, er dette attraktivt, grundet en høj støtte til el produktionen.

#### Konklusion for tyske erfaringer

Større biogasanlæg – dvs. anlæg, der har en størrelse, der er relevant i forbindelse med opgradering, og som vi vil se flest af i fremtiden i Danmark - er primært baseret på energiafgrøder i Tyskland. Det betyder, at svovlniveauet i gassen er lavt – mindre end 300 ppm. Derfor vælger man oftest en anden svovlfjernelse end skrubberanlæg, da denne er forbundet med høje kapitalomkostninger.

Dvs. situationen er væsentlig anderledes end i Danmark, hvor den væsentligste del af gasproduktion kommer fra afgangning af gylle og derfor vil have høje svovlbrintekonzentrationer.

# 3 Kortlægning af effektiviteten af eksisterende afsvovlingsanlæg

I projektet kortlægges effektiviteten af eksisterende afsvovlingsanlæg. Ved at se på effektiviteten af anlæggene kan der dannes et overblik over den nuværende svovlemission ved brug af biogas. Ud fra målingerne er det desuden muligt at kortlægge svovlens rute og mængde fra gylletank til forbrug/udledning.

Målingerne kan bruges til at give en indikation over den faktiske effektivitet sammenlignet med leverandørens specifikationer.

For at opnå et rimelig datagrundlag er der udført svovlmålinger på 16 anlæg. Målingerne har været fordelt på flere svovlfjernelsesteknologier for at give det største overblik. En del af målingerne er udført som spotmålinger, hvorved der fås et øjebliksbillede af teknologiens effektivitet. For at supplere spotmålingerne er der udført kontinuerede målinger på 5 anlæg for at afklare variationsområdet af svovlindholdet. For beskrivelse af målemetoderne henvises til bilag 4.

## 3.1 Udvalgelse af anlæg

I projektet er det valgt at fokusere på de fællesejede biogasanlæg, da de generelt er større end de gårdbaserede anlæg. Der er en tendens til, at nye biogasanlæg bliver større, og det er derfor de store anlæg, der er mest repræsentative, for hvad vi vil se i fremtiden.

Forud for målingerne er der foretaget en spørgeskemaundersøgelse blandt de fællesejede biogasanlæg. Formålet med spørgeskemaet var at opnå kendskab til anlæggene, herunder produktionsmængde, svovlrenseteknologi, og om de ønskede at deltage i undersøgelse. Skemaet kan ses i bilag 3. Ud fra besvarelserne blev anlæggene udvalgt, således at målingerne dækkede det største antal svovlrenseteknologier.

Generelt har anlægspersonalet været villige til at besvare spørgeskemaet, og de fleste har også, efter kortere eller længere tid, fremsendt en besvarelse, enkelte har svaret pr. telefon. Det har kun været få anlæg, der ikke har ønsket at besvare spørgeskemaet. Fra de fleste besvarelser har der været positive tilkendegivelser, for at DGC skulle komme ud og foretage svovlbrintemålinger på anlæggene.

## 3.2 Resultater fra målinger

I de efterfølgende afsnit gennemgås de målinger, der er udført som del af dette projekt. Målingerne er suppleret med data fra enkelte anlæg, som har stillet data til rådighed for projektet.

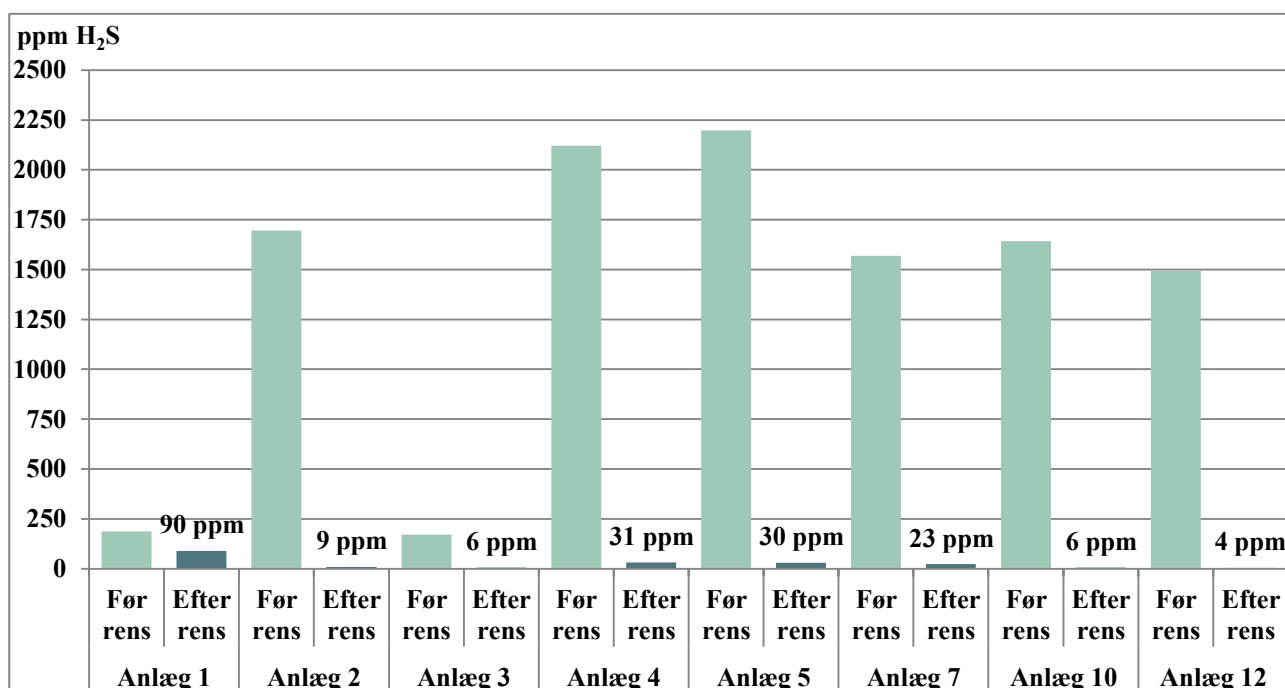
Der er primært målt på gyllebaserede biogasanlæg, men også på anlæg baseret på spildevandsslam.

### 3.2.1 Spotmålinger

Spotmålingerne i projektet er udført med elektrokemisk celle i perioden april - juni 2014. Resultatet for målingerne er i de efterfølgende afsnit fordelt på rensemetode og anlægstype.

#### 3.2.1.1 Anlæg med biologisk svovlrensning

Figur 3-1 viser resultaterne fra målingerne på biogasanlæggene med svovlrensning uden for gylletanken. De biogasanlæg med svovlrensning uden for gylletanken, som DGC har foretaget spotmålinger på, benytter sig alle af biologisk svovlrensning, jf. den første metode beskrevet i afsnit 2.3 og vist i Figur 2-5. Ud over den biologiske rensning suppleres der på nogle anlæg med jernklorid i rådnetanken, ligesom der på nogle anlæg benyttes aktivt kulfilter til at fjerne den sidste svovl fra biogassen.



FIGUR 3-1 SPOTMÅLINGER AF SVOVLBRINTEINDHOLDET PÅ BIOGASANLÆG FØR OG EFTER SVOVLBRINTEFJERNELSE

Supplementet med jernklorid i rådnetanken sker for at mindske belastningen på det biologiske filter. Fra flere anlæg er det oplyst, at der er sket produktionskapacitetsudvidelse løbende, men at svovlfilteret ikke nødvendigvis er udvidet. Det kan derfor være nødvendigt at mindske svovlniveauet i biogassen for at komme under filterets kapacitetsgrænse. Dette gøres så ved at tilsætte jernklorid til rådnetanken, som derved sænker svovlmængden i biogassen.

Ændres sammensætning af biomassen, kan denne også have indflydelse på svovlmængden i biogassen. Ændres biomassen til en type, der afgiver mere svovlbrinte end designniveauet for filteret, kan det også være nødvendigt at supplere med jernklorid for at komme under svovlfilterets kapacitetsgrænse.

Fra spotmålingerne vist i Figur 3-1 ses det, at de fleste undersøgte anlæg har et højt svovlbrinteindhold i biogassen før rensning. Samtidig viser spotmålingerne, at der kan opnås en høj effektivitet af svovlfjernelsen.

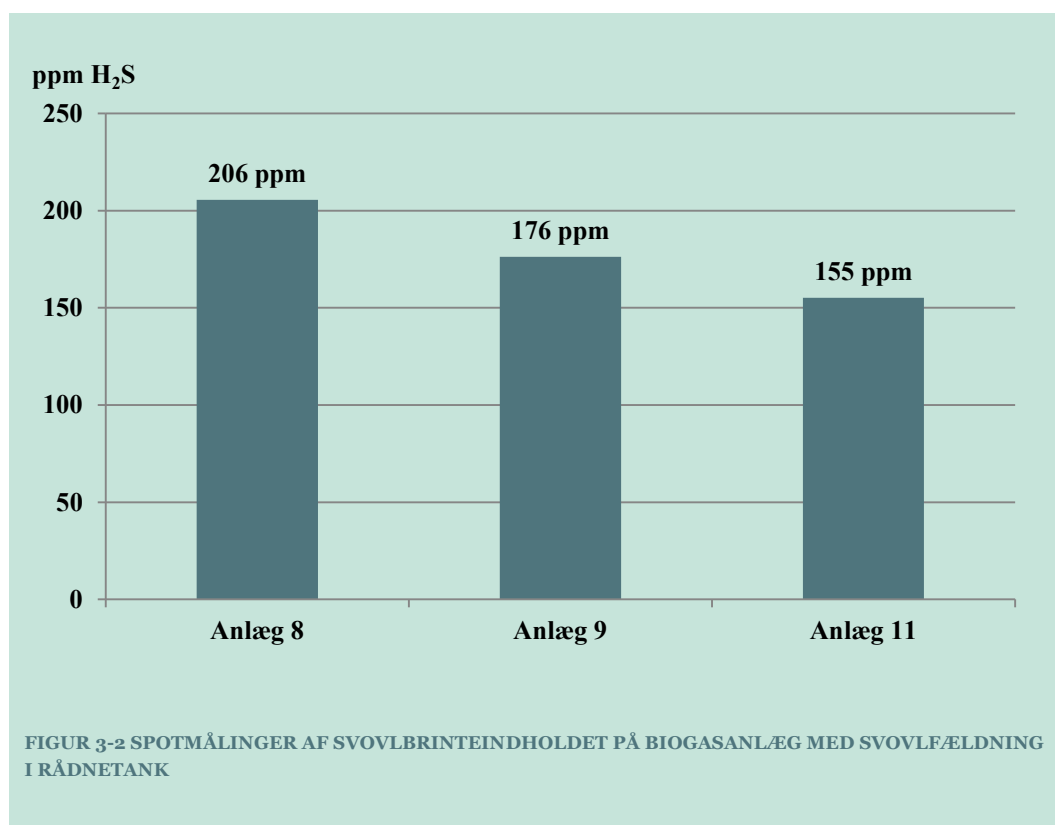
Det kan bemærkes, at anlæg 1 og 3 har et lavt svovlbrintniveau i den rå biogas sammenlignet med de andre anlæg. Forklaringen på anlæg 1 kan være, at de modtager okker fra landbruget. Okker er en jernforbindelse og vil ligesom jernklorid fælde svovl i rådnetanken. Baggrunden for det lave svovlniveau på anlæg 3 kendes ikke.

Ses der på gennemsnittet af det målte svovlbrintniveau for biogassen, er gennemsnitsniveauet på 25 ppm. Det modsvarer en udledning på 38 mg H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup>, svarende til 72,5 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>. Benyttes denne mængde og de tidligere nævnte omkostninger for udledning af SO<sub>2</sub> som udgangspunkt for skadesvirkningen, fås der en skadesvirkning for svovludledningen på 0,5 øre/Nm<sup>3</sup> og 0,65 øre/Nm<sup>3</sup> for udledning i hhv. landområde og byområde.

Baseret på resultaterne fra spotmålingerne kan det konkluderes, at et velfungerende og et korrekt betjent biologisk svovlfilter kan opnå en høj effektivitet, op mod 99 % svovlfjernelse.

### 3.2.1.2 Anlæg med fældning i rådnetank

I Figur 3-2 er vist resultatet af spotmålingerne foretaget af DGC på biogasanlæg med svovlfældning i rådnetanken. Der ses, at svovlbrintniveauet målt på anlæggene med svovlfældning i rådnetanken generelt er højere end niveauet for den rensede gas på anlæg med biologisk rensning.



Anlæg 8 og 9 benytter begge jernklorid til fældning af svovlen i rådnetanken, det ene anlæg med automatisk dosering og det andet anlæg med manuel dosering. På anlæg 11 styres indholdet af svovlbrinte i biogassen ved hjælp af sammensætningen af biomassen.

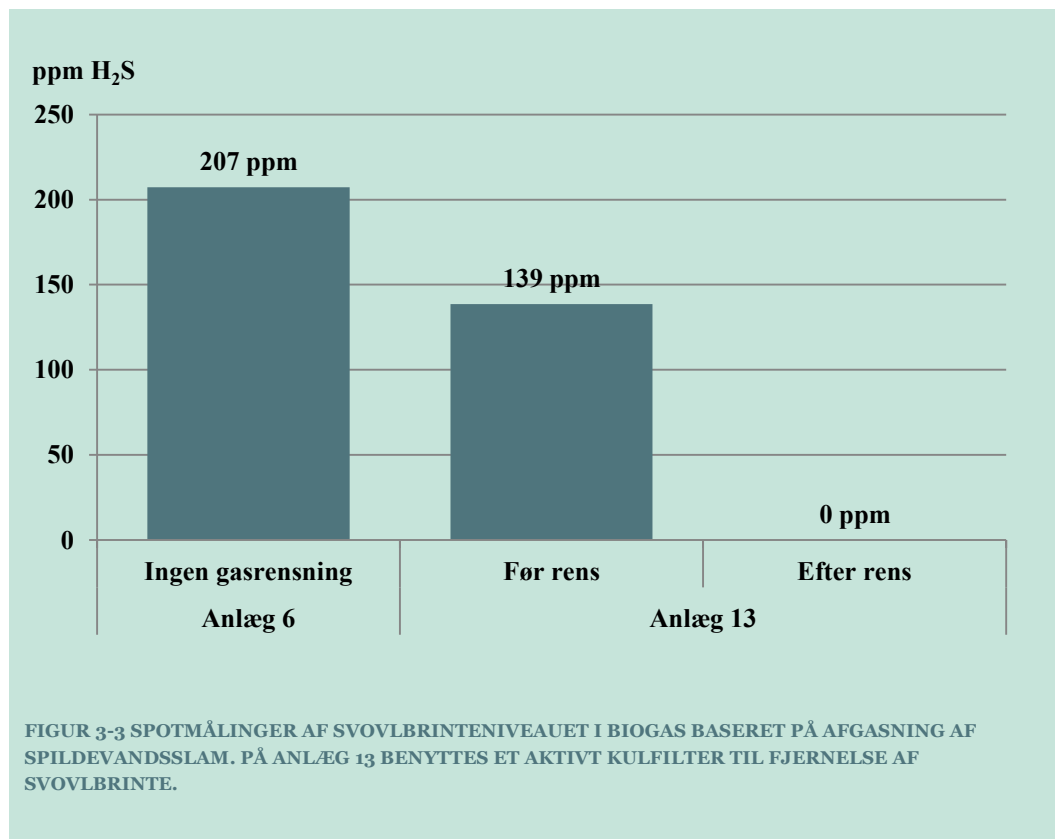
Svovlbrintniveauet fra målingerne vist i Figur 3-2 ligger op ad det niveau, der er forventeligt ved svovlfjernelse ved hjælp af jernklorid.

Svovludledningen pr. kubikmeter gas fra anlæggene med fældning i rådnetanken ses på de udførte målinger at være større end udledningen på anlæg med biologisk rensning. Fra målingerne kan

gennemsnittet af svovlbrinteindholdet i gassen på måletidspunktet bestemmes til at være 179 ppm, svarende til 272 mg H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup> eller 512 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>. Benyttes samme tal som tidligere, fås en skadesvirkning fra svovludledningen på 3,5 øre/Nm<sup>3</sup> og 4,6 øre/Nm<sup>3</sup> for udledning i hhv. landområde og byområde.

### 3.2.1.3 Anlæg til afgasning af spildevandsslam

Ud over spotmålinger foretaget på gyllebaserede biogasanlæg har DGC udført spotmålinger på to anlæg baseret på afgasning af spildevandsslam. Resultatet fra disse målinger er vist i Figur 3-3. På anlæg 6 findes der ingen gasrensning, hvor der på anlæg 13 benyttes et aktivt kulfilter til rensning. De to målinger af rå biogas på spildevandsanlæggene viser begge et lavt svovlniveau i den rå gas, sammenlignet med niveauet målt i den rå gas på de gyllebaserede biogasanlæg.



For anlæg 13, der benytter aktivt kulfilter til rensning af biogas, kunne der ikke detekteres svovl i den rensede gas. Dette er også forventeligt i forhold til den benyttede teknologi. Kulfilter er, som tidligere nævnt, meget effektivt, så længe filterkapaciteten ikke er brugt op, og filtermaterialet ikke trænger til udskiftning.

Den producerede biogas fra anlæg 6 blev på tidspunktet for målebesøget brugt til hhv. procesvarme på anlægget og solgt til en nærliggende etageejendom, hvor den blev benyttet til boligopvarmning. Der var her planer om, at dele af gassen skulle sendes til en gasmotor til kraftvarmeproduktion. På anlægget blev oplyst, at svovlniveauet generelt lå lavt, og derfor var der ikke forventninger om, at der skulle etableres svovlfjernelse, hvis der blev installeret en gasmotor.

## 3.3 DGC's kontinuerede målinger

I de efterfølgende afsnit præsenteres DGC's kontinuerede målinger, der blev udført som beskrevet i bilag 4. Kontinuerede målinger forstås i rapporten som målinger udført og logget hvert 30. minut.

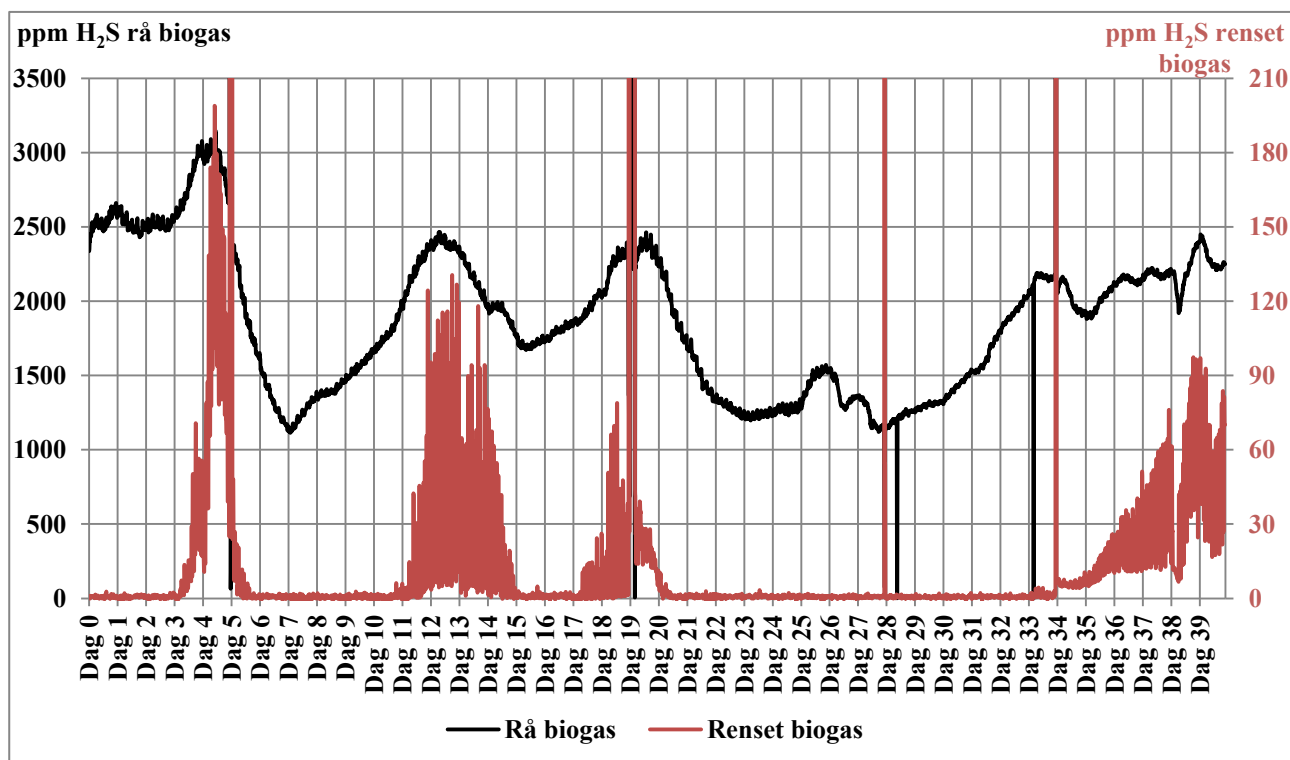
### 3.3.1 Kontinuerte målinger på anlæg 5 (Biologisk skrubber)

På dette anlæg benyttes en biologisk skrubber til fjernelse af svovlbrinte fra biogassen. På anlægget findes to rådnetanke, som tilnærmelsesvis tilføres samme type biomasse. Tilførslen sker batchvis, hvor biomasse først pumpes ind i den ene rådnetank, og efter en tidsperiode skiftes over til indpumpning i den anden rådnetank. Dette forløb gentages et antal gange jævnt fordelt over døgnet.

For den rå biogas er målepunktet placeret i gasstrømmen fra den ene rådnetank. Årsagen til denne placering er, at der ikke fandtes gasudtag fra den samlede rågasstrøm, og der derfor kun kunne måles på den ene gasstrøm. Da rådnetankene tilføres tilnærmelsesvis samme biomasse, antages det, at svovlindholdet i begge gasser ligner hinanden. Det er ikke altid tilfældet, og der kan optræde variation, men antagelsen har været nødvendigt grundet måleforholdene.

Begge gasstrømme føres til det biologiske filter, hvori rensningen sker. Efter filteret er måleudstyret tilkøbtet gasudtag, og der måles derfor på den samlede gasstrøm, dvs. rensset gas fra begge rådnetanke.

Resultatet fra målingerne er vist i Figur 3-4.

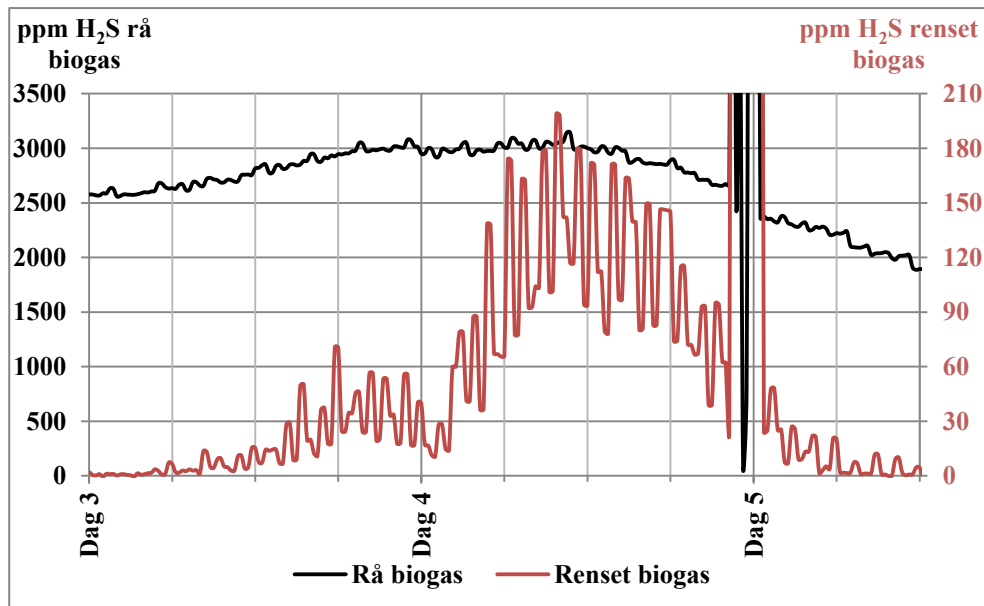


FIGUR 3-4 KONTINUERTE MÅLINGER PÅ ANLÆG 5. UDSLAGENE VIST VED DAG 5, 19 OG 28 SKYLDES KALIBRERING/TJEK AF ENHEDEN. VED DAG 34 ER DEN ELEKTROKEMISKE CELLE BENYTTET TIL DE LAVE MÅLINGER UDSKIFTET.

Som det ses på Figur 3-4, dækker måleperioden over rå biogas med svovlbrintniveau imellem ca. 1.000 ppm og ca. 3000 ppm og for den rensede biogas et niveau imellem ca. 0 ppm til ca. 200 ppm.

Fra målingerne i den rå biogas ses det, at svovlniveauet for den rå biogas ændres med forholdsvis stor tidskonstant.

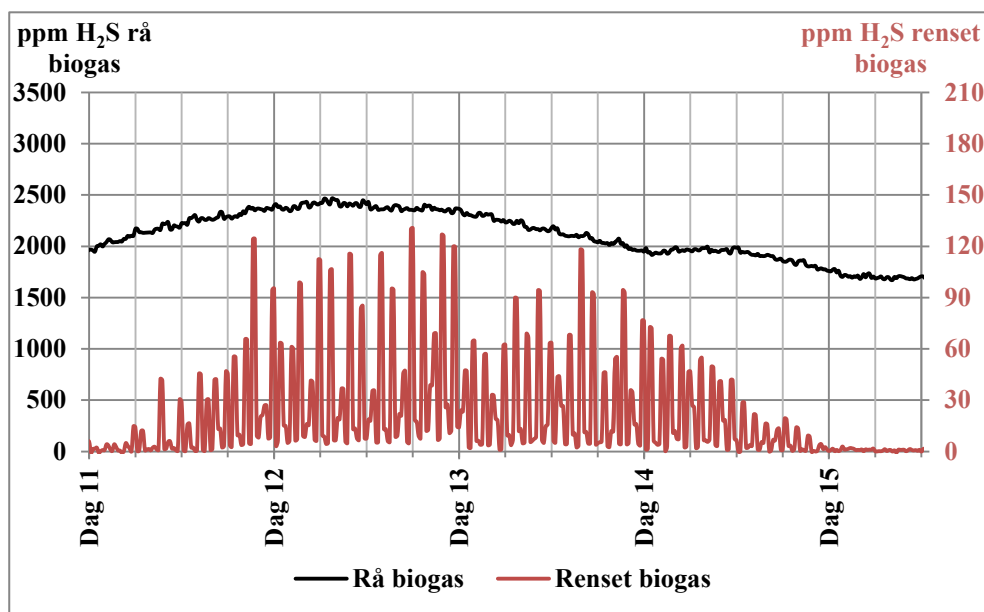
Svovlbrinteniveauet i den rensede biogas ligger en stor del af tiden på niveauet omkring detektionsgrænsen for måleudstyret. Det betyder, at der på det biologiske filter på anlæg 5 kan opnås en høj effektivitet af svovlrensning. Det samlede måleforløb dækker også over fire perioder, hvor svovlrenseren ikke opnår lige så høj svovlfjernelsesgrad. Dog gør det sig gældende, for den periode hvor der er målt, at svovlniveauet ikke kommer væsentligt over, hvad der normalt opnås på anlæg, hvor svovlfjernelse sker ved fældning med jernklorid. Derfor overholder anlægget også størstedelen af de krav, motorfabrikanterne stiller til svovlbrinteindhold i gassen, jf. afsnit 4.2, selv når svovlfilteret er mindre effektivt. Der kan dog være krav i serviceaftalen, som ikke nødvendigvis bliver overholdt.



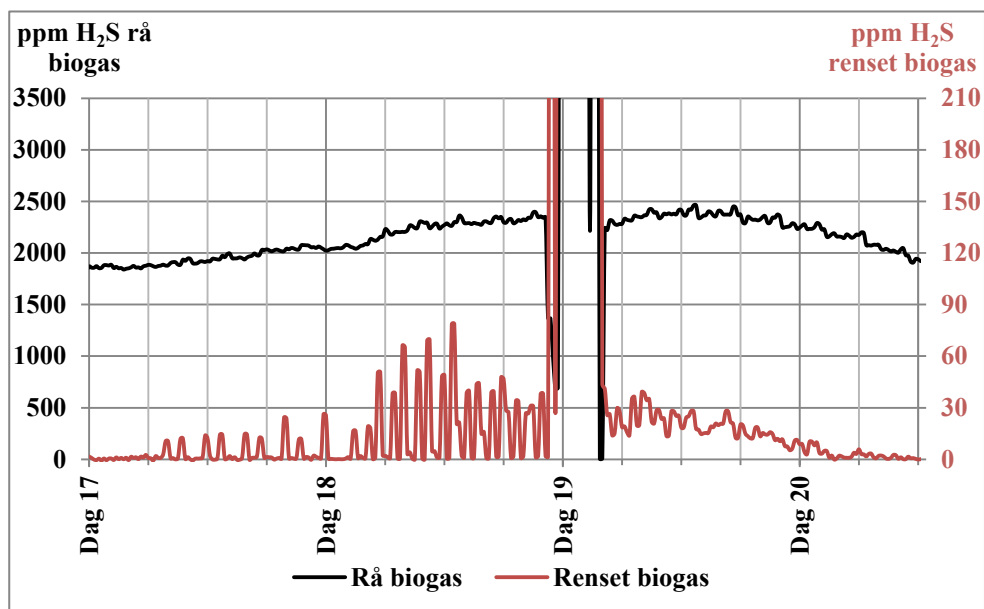
FIGUR 3-5 UDSNIT FRA MÅLING PÅ ANLÆG 5

De fire perioder med højere svovlbrinteindhold i den rensede biogas er vist i Figur 3-5, Figur 3-6, Figur 3-7 og Figur 3-8.

Fra målingerne ses det, at svovlbrinteniveauet i den rensede gas stiger, når svovlbrinteniveauet i den rå gas kommer over et vist niveau. For den første periode med forhøjet svovlniveau i den rensede gas, vist ved Figur 3-5, sker stigningen ved omkring 2.500 ppm H<sub>2</sub>S i rågassen og falder igen ved 2.000 ppm. For de tre andre perioder stiger svovlbrinteniveauet i den rensede gas, når niveauet i rågassen kommer over ca. 2.000 ppm, og ligeledes falder det, når rågasniveauet kommer under samme niveau. Årsagen til stigningen i svovlniveauet i den rensede biogas er sandsynligvis, at det er her, svovlfilterets kapacitet overskrides, og at det derfor ikke kan fjerne al svovlen fra biogassen.



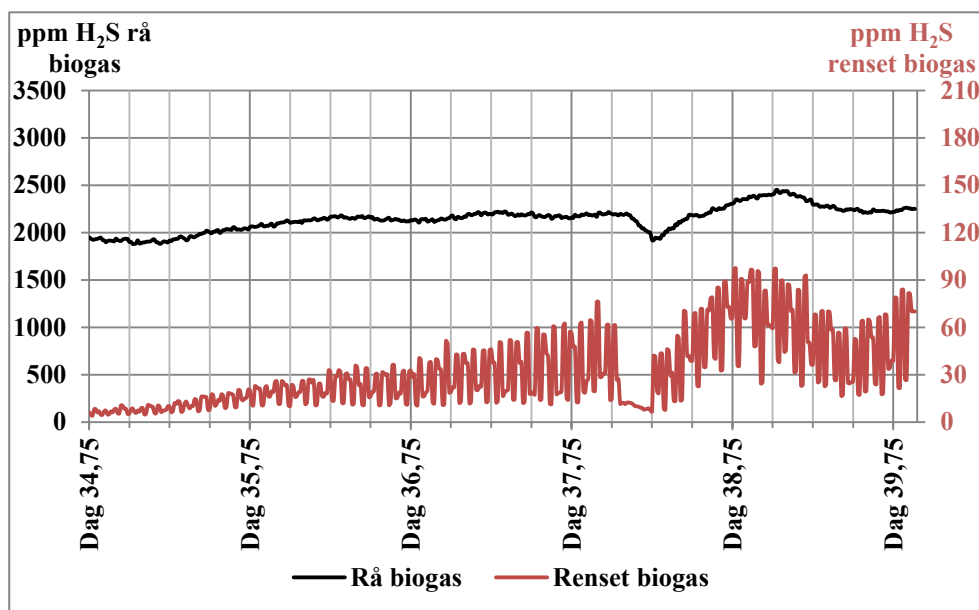
FIGUR 3-6 UDSNIT FRA MÅLING ANLÆG 5



FIGUR 3-7 UDSNIT FRA MÅLING PÅ ANLÆG 5

Når kapaciteten for filteret overskrides, forventes svovlniveauet i den rensede gas at have et forløb, der følger stigningen i den rå biogas. For det pågældende anlæg har det vist sig, at svovlniveauet i den rensede biogas har et cyklisk forløb, som kun svagt følger den rå biogas. I løbet af 24 timer varierer svovlniveauet 18-19 gange, svarende til en cyklustid på ca. 1 time og 20 minutter. Da cyklussen ikke følger niveauet i den rå biogas, må årsagen til udsvingene i den rensede biogas findes et andet sted, som har vist sig at være variationen i gasflowet. Som tidligere nævnt indpumpes biomasse til rådnetanken et antal gange i døgnet. Variationen af svovlniveauet har vist sig at passe med indpumpningscyklussen. Når biomasse indpumpes til rådnetanke, stiger gasproduktionen. Og når svovlniveauet i rågassen ligger på grænsen af eller over, hvad filteret kan klare, vil det øgede gasflow betyde, at filterets kapacitet i større eller mindre grad overskrides i takt med flowet. Det giver så svovlgennemslag og derved måleresultater, som svinger meget.





FIGUR 3-8 UDSNIT FRA MÅLING PÅ ANLÆG 5

Ved spotmålinger kan det være kritisk med denne variation i den rensede biogas. Da DGC's spotmålinger blev foretaget, var der ikke kendskab til den store variation i svovlniveauet. Ved målingen blev der heller ikke set på flowet af gassen eller variationen af dette. Det kan derfor ikke fastslås, om der er målt i en periode med højt eller lavt gasflow. På spotmålingen er der målt ca. 2.200 ppm H<sub>2</sub>S i rågassen og ca. 30 ppm H<sub>2</sub>S i den rensede gas. Sammenlignes denne måling med de kontinuerte målinger, bemærkes det, at de 2.200 ppm ligger, hvor filterets kapacitetsgrænse kan overskrides ved de høje gasflow, men samtidig hvor filteret har stor fjernelsesgrad ved de lavere gasflow. På det pågældende anlæg kan der derfor ved spotmåling være en stor usikkerhed for, hvilket svovlniveau der gennemsnitligt findes i biogassen, og derved også den gennemsnitlige svovlemission.

Det kan konkluderes, at der på anlæg 5 kan opnås en høj grad af svovlfjernelse, og at filteret er effektivt, når det kører under dets kapacitetsgrænse.

Det kan yderligere konkluderes, at spotmålinger på det pågældende anlæg kan være forbundet med stor usikkerhed, da der ved højt svovlindhold i rågassen er set store variationer i den rensede gas. For at fastlægge den nøjagtige svovlemission vil det derfor være nødvendigt at kende det konkrete flow og svovlkoncentration i den rensede gas for at kunne beregne emissionen.

### 3.3.2 Kontinuerte målinger på anlæg 2 (Biologisk skrubber)

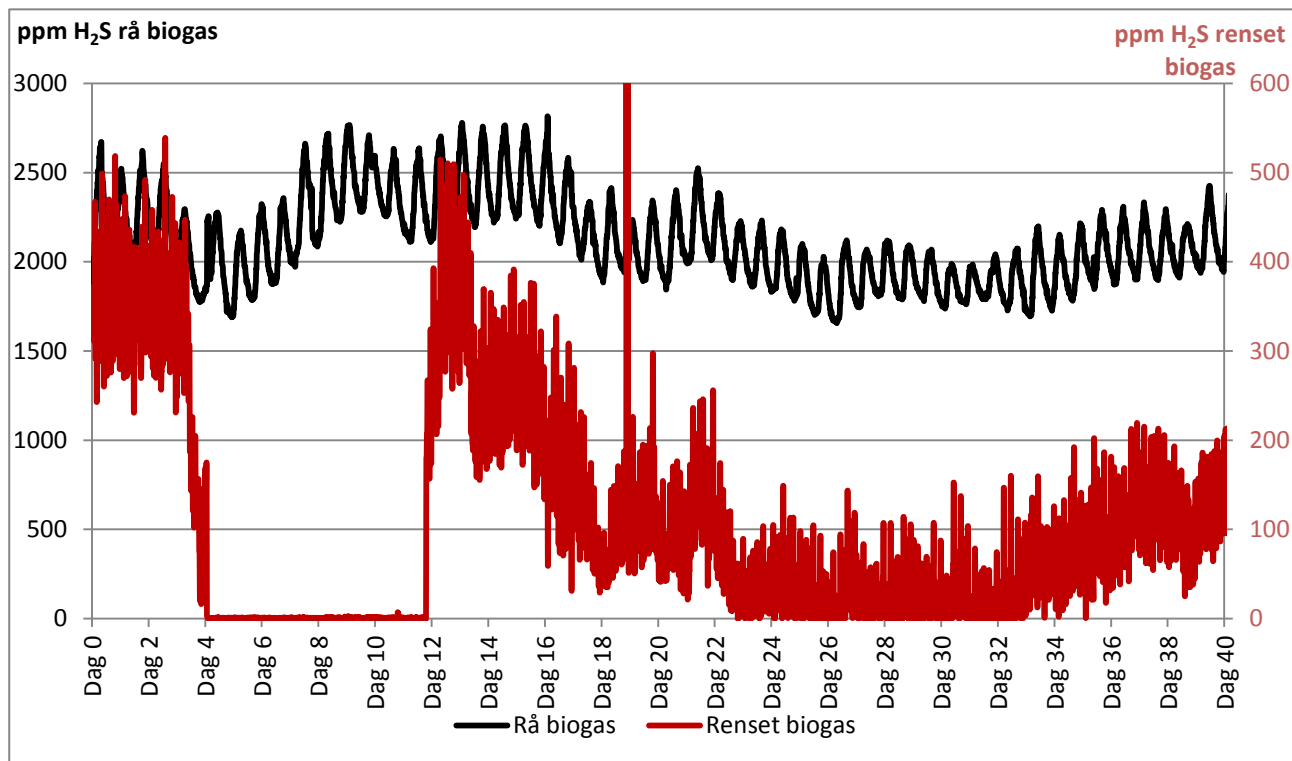
På dette anlæg benyttes en biologisk skrubber til fjernelse af svovlbrinte af biogassen. På anlægget findes tre rådnetanke, som tilføres tilnærmelsesvis samme type biomasse. Indpumpningen sker sekventielt, og hver tank gennemgår en 18 timers cyklus, bestående af 6 timers indpumpning, 10 timers hold, efterfulgt af 2 timers udpumpning.

Målepunktet for den rå biogas er placeret i gasstrømmen fra den ene rådnetank. At der ikke måles på den samlede gasstrøm, skyldes, at der ikke har været tilgængelige gasudtag i den samlede strøm. Da rådnetankene tilføres tilnærmelsesvis samme råmateriale, antages det, at svovlniveauet er tilnærmelsesvis det samme i biogassen fra alle tankene. Det er dog ikke eftervist, hvorvidt dette er tilfældet.

Målepunktet i den rensede biogas er i den samlede gasstrøm, da biogassen fra de forskellige tanke

blandes i svovlfilteret. Svovlniveauet i den rensede gas vil derfor være det endelige, som sendes til motoranlægget.

Der er vist 40 dages måleperiode, hvori der bl.a. foretages rensning af filteret, hvor svovlen, der er ophobet i filteret, fjernes. Måleperioden ses i Figur 3-9.



**FIGUR 3-9 DGC'S KONTINUERTE MÅLINGER PÅ ANLÆG 2 PÅ HHV. DEN RÅ OG RENSEDE BIOGAS. DET LAVE NIVEAU PÅ DAG 4-12 SKYLDES, AT SVOVLFILTERET ER BLEVET RENSSET. MÅLEUDSTYRET ER HER FRAKOBLET DEN RENSEDE BIOGAS FOR AT BESKYLDE ENHEDEN MOD HØJE SVOVLKONCENTRATIONER. PEAKET OMKRING DAG 18-19 SKYLDES, AT UDSITYRET ER BLEVET KALIBRERET.**

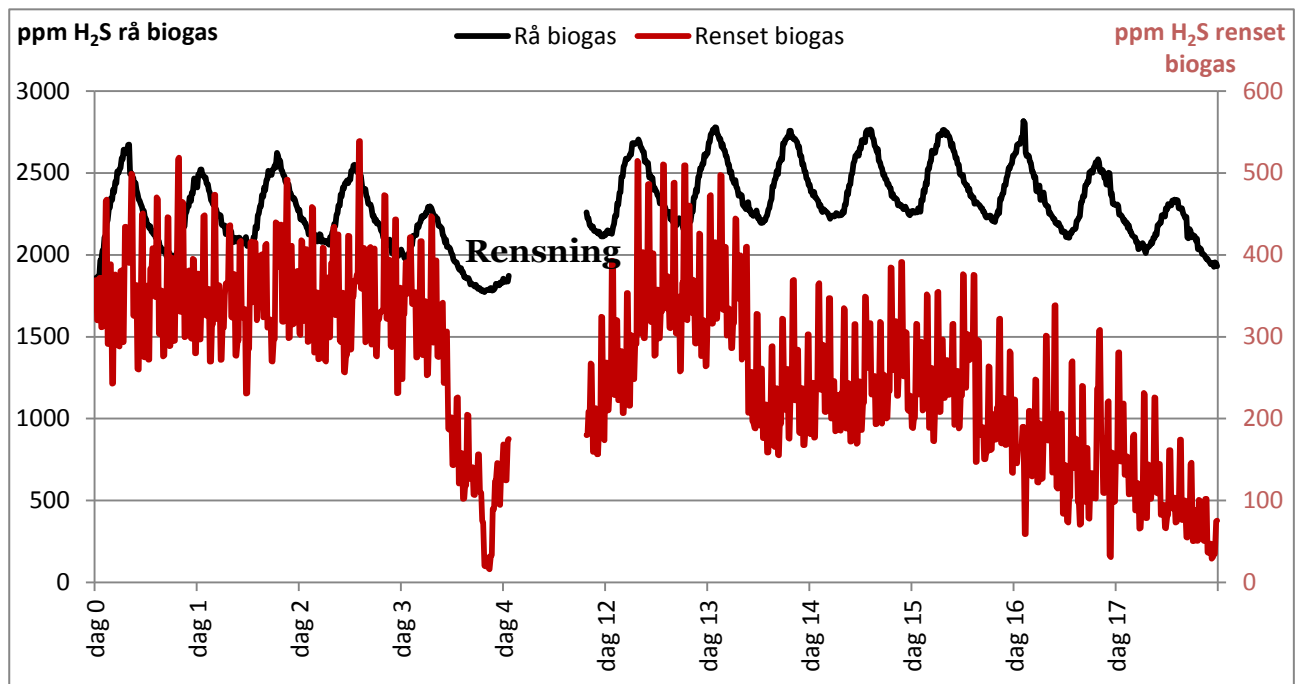
For måleperioden er gennemsnitsværdien af H<sub>2</sub>S i den rå biogas ca. 2000 ppm H<sub>2</sub>S, med højeste værdi omkring 2800 ppm H<sub>2</sub>S og mindste værdi omkring 1350 ppm H<sub>2</sub>S. For den rensede biogas i måleperioden, dog ekskl. perioden imellem dag 4 og dag 12, ligger gennemsnitsværdien omkring 85 ppm H<sub>2</sub>S; højeste værdi omkring 550 ppm H<sub>2</sub>S og mindste værdi omkring 0 ppm H<sub>2</sub>S.

Den lave værdi imellem dag 4 og dag 12 skyldes, at svovlfilteret er blevet rensset. Rensningen er udført for at fjerne den svovl, der er ophobet i filteret. Selve rensningen tager ca. 1-2 dage, men da filteret fungerer ved en biologisk proces, tager det lidt længere tid, før biologien igen har opnået fuld effektivitet. I perioden fra før rensningen påbegyndes til perioden, hvor filteret igen er effektivt, har målepunktet i den rensede biogas været frakoblet. Det skyldes, at svovlniveauet her overstiger det tilladelige niveau for måleudstyrets målepunkt benyttet i den rensede biogas, og det ikke har været ønsket at overbelaste udstyret.

Peaket omkring dag 18-19 skyldes, at udstyret er blevet kalibreret, og ikke måler, men i stedet udsender maksimal værdi.

Da der er foretaget målinger før og efter rensning af det biologiske filter, er det muligt at vurdere, hvorvidt rensningen har haft indflydelse på filterets ydelse. Et udsnit af måleperioden før og efter rensning af filteret er vist i Figur 3-10. Fra målingerne ses ingen signifikant forskel i filterets

ydeevne som følge af rensningen, hvorfor det er nødvendigt med yderligere data for at vurdere, om der er sket forbedring i ydelsen.



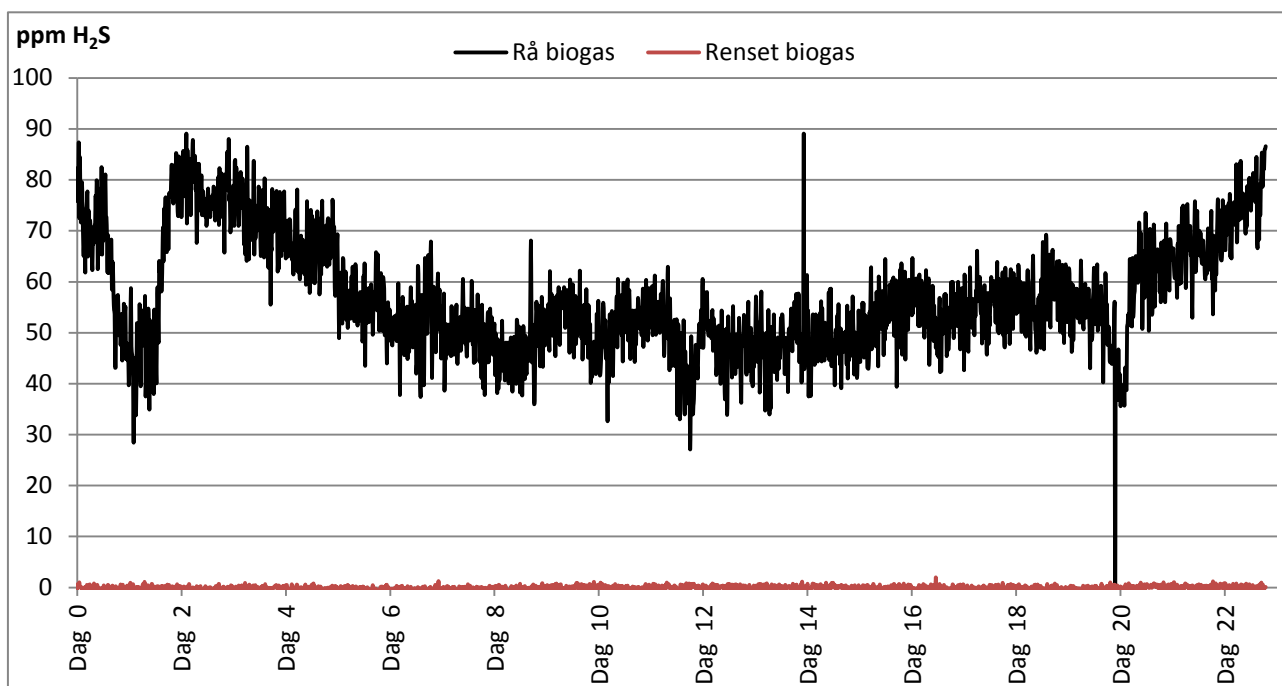
FIGUR 3-10 UDDRAG AF MÅLEPERIODEN PÅ ANLÆG 2 FØR OG EFTER RENSNING AF SVOVLFILTERET

### 3.3.3 Kontinuerte målinger på anlæg 14 (Fældning og aktivt kulfilter)

På dette anlæg benyttes der jernklorid og kulfilter til fjernelse af svovlbrinten fra biogassen.

Anlægget består af to reaktorer, hvorfra gassen føres til et samlet kulfilter. Da der benyttes jernklorid til fældning af svovlen, vil svovlbrintniveauet i den rå biogas ligge forholdsvis lavt. DGC har foretaget målinger i den samlede biogasstrøm før og efter kulfilteret, se Figur 3-11.

For målingerne ses der overensstemmelse med forventede svovlbrintniveauer ifølge teknologibeskrivelserne i afsnit 2 for både jernklorid og aktivt kulfilter.

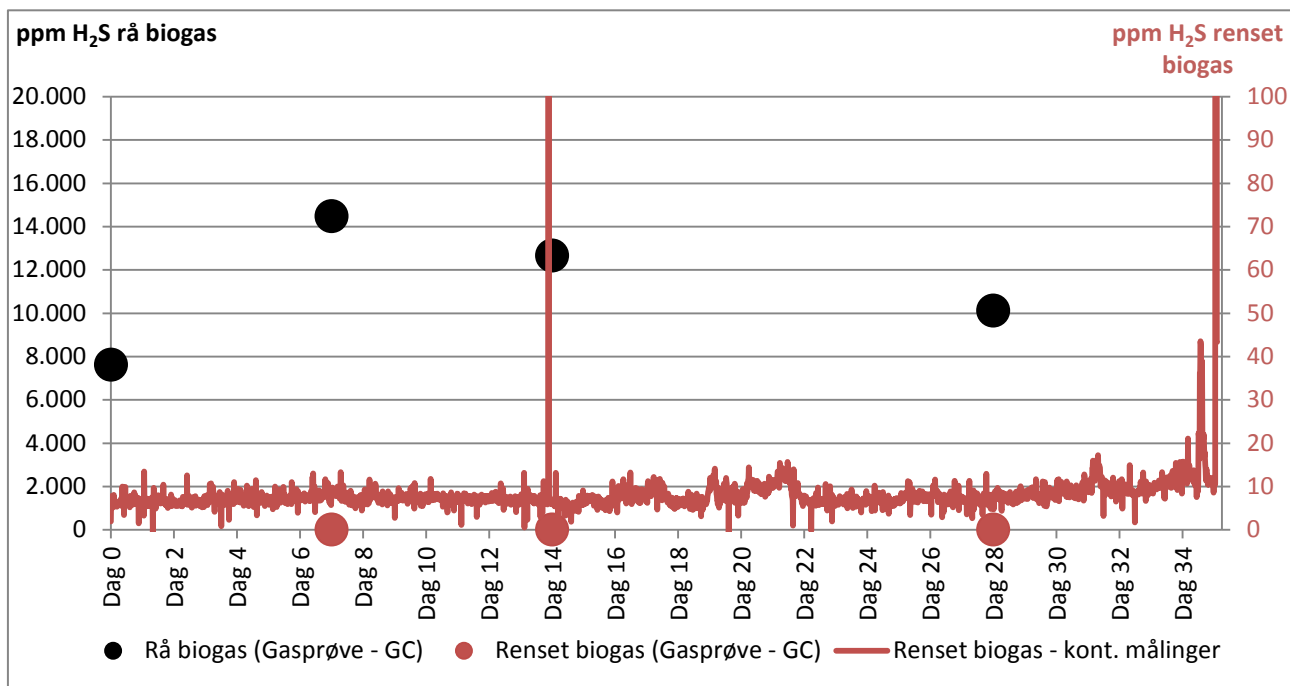


FIGUR 3-11 KONTINUERTE SVOVLBRINTEMÅLINGER PÅ ANLÆG 14

### 3.3.4 Kontinuerte målinger på anlæg 15 (Biologisk skrubber)

Anlæg 15 er baseret på industrirestprodukter og industrispildevand. På anlægget benyttes en biologisk skrubber med ekstern regenerering af skrubbevæsken, beskrevet i afsnit 2.3.2. På biogasanlægget er der en enkelt biogasreaktor. Fra denne sendes biogassen til svovlrensning efterfulgt af afbrænding i en gasmotor. DGC har udført kontinuerte målinger i den rensede biogas, dvs. efter svovlfilteret. Det har ikke været muligt at foretage kontinuerte svovlmålinger i den rå biogas, da svovlbrinteniveauet i biogassen ligger over måleudstyrets måleområde. I stedet er suppleret med et mindre antal gasprøver, både for den rå og den rensede biogas. Gasprøverne er udtaget i Flexfoil-posere og efterfølgende kørt til analyse i DGC's laboratorium på en gaskromatograf.

Den fulde måleperiode i vist i Figur 3-12 og inkluderer både de kontinuerte målinger i den rensede biogas og spotmålingerne i den rå og den rensede biogas.



FIGUR 3-12 MÅLEPERIODE FRA ANLÆG 15. FIGUREN VISER MÅLINGER AF H<sub>2</sub>S-NIVEAUET FRA DE KONTINUERTE MÅLINGER FORETAGE I DEN RENSSEDE BIOGAS OG RESULTATET AF GASPRØVERNE. "AFSTIKKEREN" PÅ DEN KONTINUERTE MÅLING VED DAG 14 OG I SLUTNINGEN AF MÅLEPERIODEN, DER LIGGER > 100 PPM H<sub>2</sub>S, SKYLDES KALIBRERING AF Udstyret.

Som det ses i Figur 3-12, foretages der på dette anlæg en stor reduktion af svovlbrinteniveauet i biogassen.

Sammenlignes de kontinuerte målinger med gasprøverne fra den rensede biogas, ses der et offset på ca. 7-8 ppm. Årsagen til dette offset kendes ikke, men der kan være flere grunde. Vi vurderer, at offsettet skyldes krydsfølsomhed.

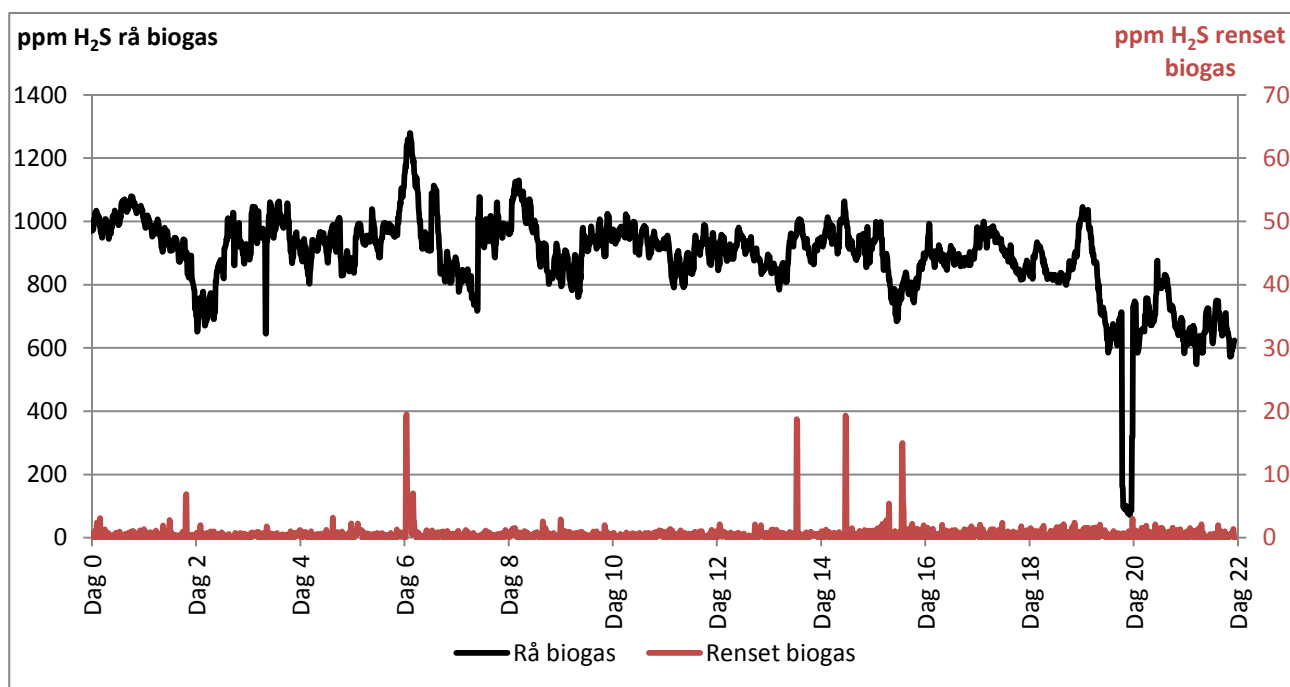
Elektrokemiske celler kan have krydsfølsomhed over for andre gasser end den, der ønskes målt. I tilfælde af tilstedeværelsen af krydsfølsomme gasser kan cellen give et højere eller lavere udslag, end det rent faktisk er tilfældet, og derved medføre fejlvisning. Fra gasprøverne vides det, at den rensede gas indeholder en mindre mængde andre svovlforbindelser end svovlbrinte (H<sub>2</sub>S). Samlet set er andele af svovlforbindelser i den rensede biogas målt til < 15 ppm omregnet til < 20 mg S/Nm<sup>3</sup>. Med det in mente er det vurderet, at det er mest sandsynligt, at offsettet skyldes andre svovlforbindelser.

Målingerne og analyserne viser, at det biologiske filter i måleperioden opnår en høj svovlbrinterensnings effektivitet. Fra at have en svovlbrintekonzentration på op mod 15.000 ppm kan filteret rense gassen ned til under 10 ppm H<sub>2</sub>S.

### 3.3.5 Kontinuerte målinger på anlæg 16 (Amin-opgraderingsanlæg og aktivt kul)

Til at fjerne svovlbrinte fra biogassen benyttes der på dette anlæg et amin-opgraderingsanlæg i kombination med et aktivt kulfilter. DGC har foretaget målinger i den rå biogas før opgraderingsanlægget og i den opgraderede biogas efter kulfilteret. Det har ikke været muligt at foretage målinger imellem opgraderingsanlægget og kulfilteret, hvorfor det ikke vides, om det er opgraderingsanlægget eller kulfilteret, der står for svovlbrintefjernelsen. Producenten af opgraderingsanlægget har oplyst, at opgraderingsanlægget fjerner størstedelen af svovlbrinten.

Resultaterne fra målingerne i den rå biogas inden opgraderingsanlægget og i den opgraderede biogas efter kulfilteret ses i Figur 3-13. Generelt ses der et stabilt niveau af svovlbrinte, og at der opnås et meget lavt niveau efter rensning af biogassen.



FIGUR 3-13 KONTINUERTE MÅLINGER FRA ANLÆG 16.

### 3.4 Udleverede måledata

For at supplere DGC's spotmålinger og kontinuerte målinger er biogasanlæggene blevet spurgt, om de vil levere data til analysen. Dataene er præsenteret i de efterfølgende afsnit.

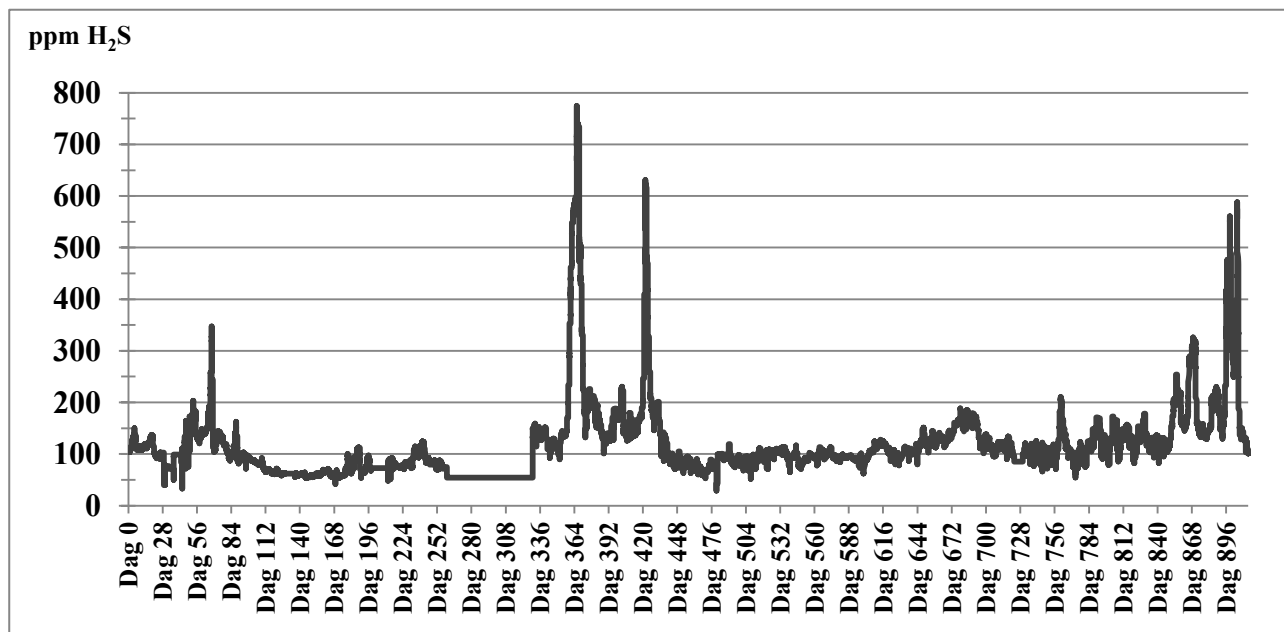
De udleverede måledata kan benyttes til at give en indikation af variationen af svovlniveauet og til at vurdere, om spotmålingerne er repræsentative.

Blandt biogasanlæggene benyttes der forskellige målmetoder, logningsmetoder og hyppighed af målingerne. Som eksempel foregår måling og logning på nogle anlæg semikontinuert og fuldautomatisk med elektrokemisk celle, hvor målingen på andre anlæg udføres manuelt med Drægerrør, og resultaterne noteres i logbøger. Målingernes kvalitet er derfor svingende, da både nøjagtighed og hyppighed er forskellig. De kan derfor ikke direkte sammenlignes, men bruges som indikator.

#### 3.4.1 Data fra anlæg 11

På dette anlæg renses biogassen for svovlbrinte ved at fælde svovlen i rådnetanken. Det betyder, at der ikke sker svovlfjernelse uden for rådnetanken. På anlægget opnås fældningen ved at sammensætte biomassen, således at svovlen forbliver i rådnetanken. Så længe det er muligt at opnå tilstrækkelig reduktion af svovl ved sammensætning af biomassen, vil omkostningerne til fældningen være minimale. I tilfælde af at svovlindholdet bliver for højt, til at tilstrækkelig fældning kan opnås ved hjælp af biomassesammensætning, suppleres der med jernklorid for at forøge fældningen af svovl i tanken.

På anlægget har de venligst udleveret måledata fra deres logsystemer til DGC for en periode på 3 år. Logningerne er foretaget automatisk og lagret elektronisk. Ved udlevering af logdataene blev det oplyst, at den elektrokemiske celle, der benyttes til svovlmålingerne i biogassen, er af ældre dato og står til udskiftning. Det blev oplyst, at de seneste logninger forventes at have en fejlvisning op mod 50 %. For at minimere antallet af misvisende data er den sidste halvårsperiode frasorteret. På anlægget findes flere rådnetanke, og svovlbrinteindholdet måles i gasstrømmen fra hver tank. Strømmene måles med samme måler, som skifter imellem hver gasstrøm. Det er valgt kun at vise gennemsnittet af svovlindholdet, da gasstrømmene blandes efter målepunktet. Det er ikke oplyst, om gasstrømmen fra hver enkelt tank er ens, så der kan være introduceret en fejl ved at benytte simpelt gennemsnit. Logdataene er vist i Figur 3-14.



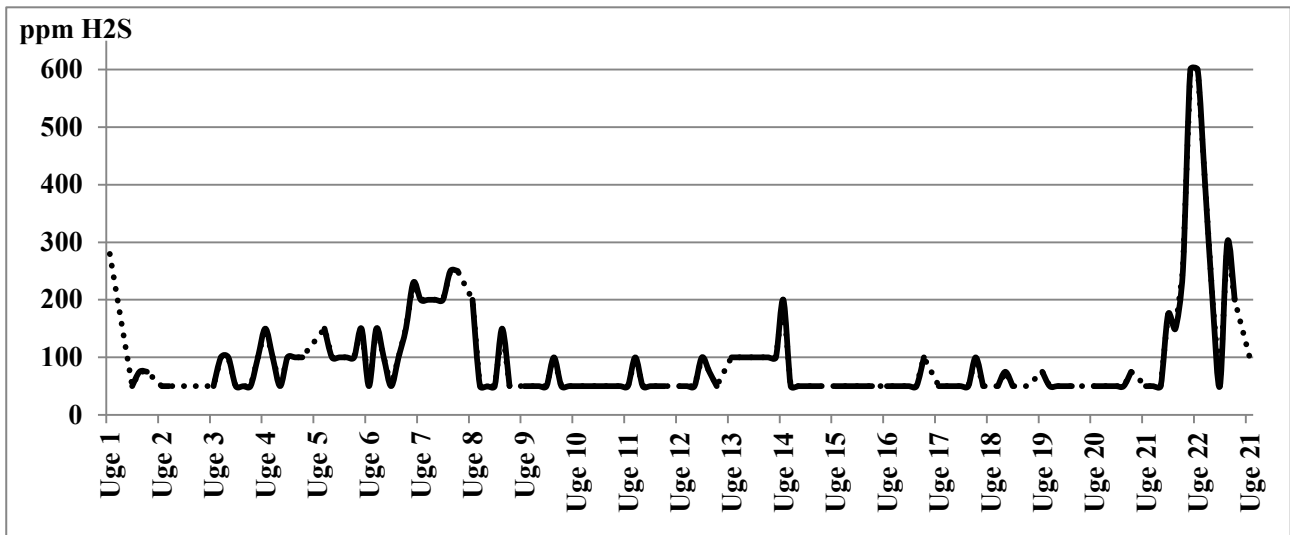
FIGUR 3-14 SVOVLINDHOLD I BIOGAS ANLÆG 11. MÅLINGERNE ER FORETAGET AF ANLÆGGETS EGET ANALYSEUDSTYR OG VENLIGST UDLEVERET TIL DGC.

Generelt ligger svovlbrintniveauet stabilt og stemmer overens med forventningerne til svovlbrintniveauet ved svovlfjernelse ved brug af fældning med jernklorid. Spotmålingerne på anlægget viste 155 ppm H<sub>2</sub>S i gassen, hvilket svarer til niveauet målt af anlægget.

### 3.4.2 Data fra anlæg 1

På dette anlæg benyttes der biologisk rensning af biogassen. Der udtages næsten dagligt manuelle prøver af svovlindholdet i den rensede biogas, som indføres i logbog. Ved manglende aflæsning eller værdi under detektionsgrænsen på 50 ppm er der ikke indført værdier i logbogen.

Til DGC er der venligst udleveret logdata for en periode over et år. For de første ca. 30 uger er kun et meget begrænset antal logdata (7 logninger) indført i logbogen. Hvorvidt det skyldes et lavt svovlbrinteindhold i gassen eller ingen aflæsning, fremgår ikke af den udleverede logbog. Det er derfor valgt at frasortere de første ca. 30 uger. Der er som følge af frasortering udvalgt en periode på 21 uger, som ses i Figur 3-15.

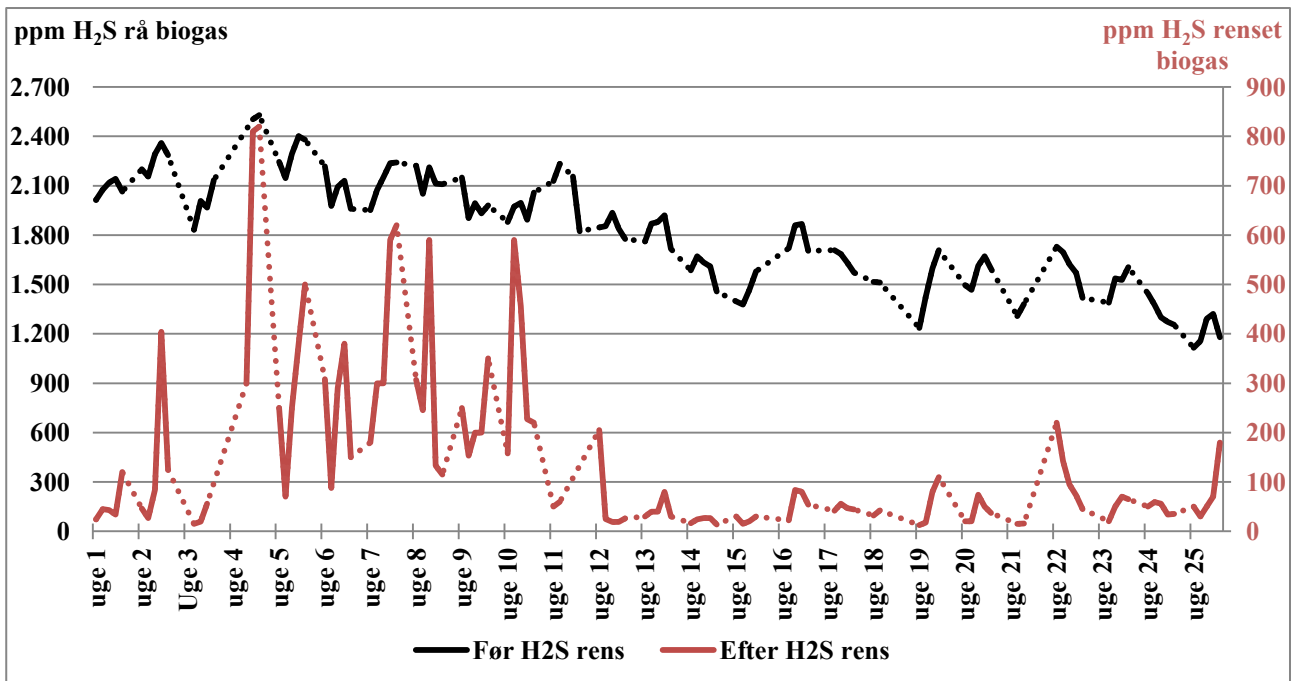


FIGUR 3-15 UDLEVEREDE MÅLEDATA FRA ANLÆG 1 OVER SVOVLBRINTEINDHOLDET I RENSSET BIOGAS. MÅLINGER ER UDFØRT AF DRIFTPERSONALET PÅ ANLÆGGET OG VENLIGST UDLEVERET TIL DGC.

Spotmålingerne udført af DGC viser et svovlbrintniveau i den rensede gas på 90 ppm H<sub>2</sub>S, hvilket ligger i niveau for anlæggets egne målinger.

### 3.4.3 Data fra anlæg 4

På dette anlæg benyttes der biologisk rensning af biogassen. Der foretages elektroniske målinger i både den rå og rensede biogas, som afrapporteres på dagsrapporter. DGC har fået udleveret et antal af disse rapporter dækkende en periode på 25 uger. Resultatet fra disse rapporter er vist i Figur 3-16.



FIGUR 3-16 UDLEVEREDE MÅLEDATA FRA ANLÆG 4, OVER SVOVLBRINTEINDHOLDET I RENSSET BIOGAS. MÅLINGER ER UDFØRT AF DRIFTPERSONALET PÅ ANLÆGGET OG VENLIGST UDLEVERET TIL DGC

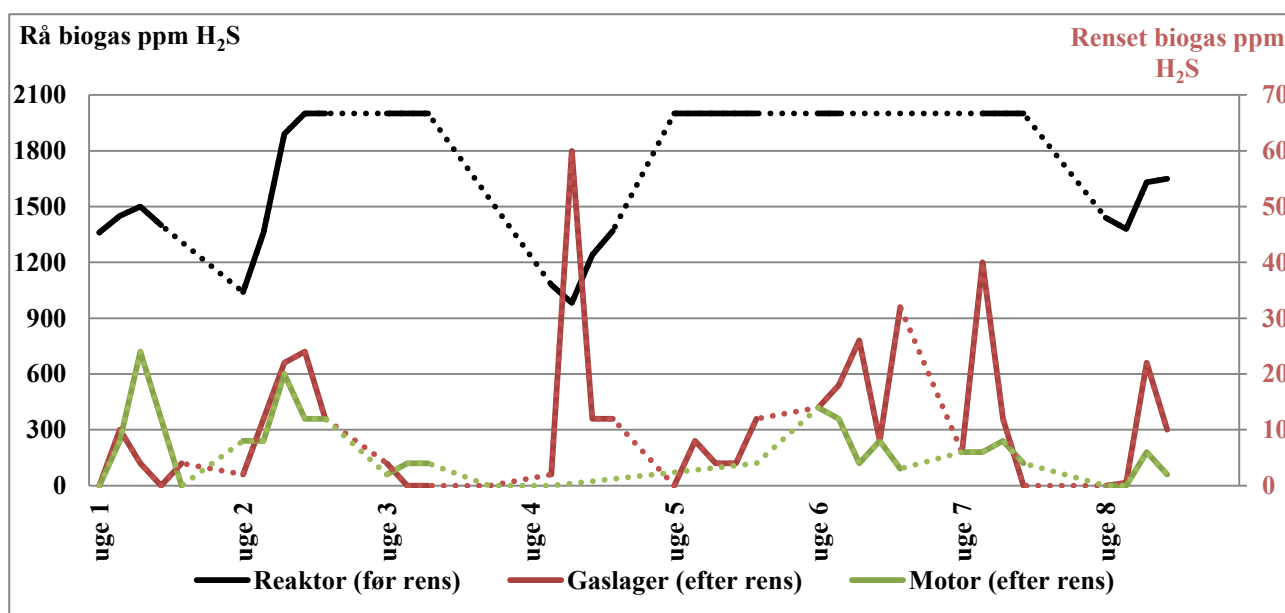


Perioden imellem uge 1 og 12, viser tendens til at det biologiske filteret enten er underdimensioneret eller ikke har optimal drift. For perioden efter uge 12 er der lavere svovlbrinteniveau i den rå biogas end i perioden før, og der ses samtidig et lavere svovlbrinteniveau i den rensede biogas. Det kunne tyde på, at filteret her er kommet under kapacitetsgrænsen. DGC's udførte spotmålinger viser for samme anlæg 31 ppm H<sub>2</sub>S, hvilket ligger i niveau efter uge 12.

### 3.4.4 Data fra anlæg 10

På dette anlæg benyttes der en tottrins svovlrensning af biogassen. Første trin er et biologisk filter efterfulgt af et aktivt kulfilter til at fjerne den sidste svovlbrinte. Hvis det er nødvendigt, suppleres der på anlægget med en smule jernklorid i reaktortanken for at komme ned på et svovlniveau, som det biologiske filter kan håndtere.

Der foretages dagligt svovlmålinger, som noteres på ugerapporter. DGC har fra dette anlæg fået udleveret ugerapporter for en periode på 8 uger. Målepunkterne dækker over gassen fra reaktor til gaslager og til motor og ses i Figur 3-17.



FIGUR 3-17 UDLEVEREDE MÅLEDATA FRA ANLÆG 10 OVER SVOVLBRINTEINDHOLDET I RENSET BIOGAS. MÅLINGER ER UDFØRT AF DRIFTPERSONALET PÅ ANLÆGGET OG VENLIGST UDLEVERET TIL DGC

DGC's spotmålinger viser for samme anlæg 6 ppm H<sub>2</sub>S og er derfor på niveau med anlæggets egne målinger i målepunktet "Motor".

### 3.4.5 Konklusion for udleverede måledata

De udleverede måledata er af meget svingende kvalitet. På nogle anlæg udføres kontinuert overvågning og logning af svovlbrinteniveauer, mens andre anlæg ikke kunne udlevere logdata, da det faktiske svovlbrinteniveau i gassen kun meget sjældent blev undersøgt. På flere anlæg er der fx kun en prøvetagning pr. hverdag, hvor det ikke er sikkert at disse målinger gemmes, men kun udføres for at give en indikation af, hvilken mængde af svovlbrinte der sendes til biogasmotoren. De fleste udleverede måledata dækker også kun en begrænset tidsperiode med et begrænset antal logninger, flere med perioder uden logdata. På enkelte af lograpporterne er også andre oplysninger om gassen, såsom CH<sub>4</sub>-, O<sub>2</sub>- og CO<sub>2</sub>-procenter, men ingen oplysninger om fx gasproduktionsmængde.

På grund af begrænsningerne i datagrundlaget i de udlevede måledata er det derfor svært at trække konklusioner herudfra. Det kan dog konkluderes, at målinger foretaget af anlæggene viser samme tendenser, som der ses af projektets kontinuerte målinger og spotmålinger.

### 3.5 Konklusion for målinger

Der er udført målinger på i alt 16 biogasanlæg, hvor der er udført spotmålinger på 13 anlæg og kontinuerte målinger på 5 anlæg. På to af anlæggene er udført både spot- og kontinuerte målinger. Målingerne dækker de mest almindligt anvendte svovlfjernelsesteknologier i Danmark.

Med spotmålingerne med elektrokemisk celle på de gyllebaserede biogasanlæg med et traditionelt biologisk svovlfilter er der målt svovlbrinteniveauer i den rensede gas på imellem godt 0 ppm til knap 100 ppm. Det simple gennemsnit af målingerne viser et niveau omkring 25 ppm. For den rå biogas blev målt niveauer fra omkring 200 ppm til omkring 2200 ppm.

For anlæggene med fældning blev der med spotmålinger målt svovlbrinteniveauer omkring 150-200 ppm. At dette ligger højere end målt ved biologisk rensning, er sandsynligvis en konsekvens af, at omkostningerne er direkte relaterede til mængden af fjernet svovl.

På de spildevandsbaserede biogasanlæg blev målt H<sub>2</sub>S-niveauer i den rå biogas imellem knap 150 ppm og godt 200 ppm. På det spildevandsbaserede anlæg, hvor der benyttes et aktivt kulfilter til fjernelse af svovlbrinte, kunne der med den elektrokemiske celle ikke detekteres svovlbrinte efter gasrensning.

De kontinuerte svovlmålinger på anlæggene med biologisk svovlfilter viser, at de biologiske filtre kan opnå en høj svovlfjernelseeffektivitet. På et af filtrene ses en reduktion fra næsten 15.000 ppm til nogle få ppm.

På et par af biogasanlæggene med biologisk svovlrensning er der set tendens til, at svovlfilteret ikke er ændret i forbindelse med en løbende forøgelse af gasproduktionen. Anlæggene er igennem årene blevet udvidet, så gasproduktionen er steget, og kapacitetsgrænsen for det biologiske filter er derved overskredet. På nogle anlæg løses dette ved at tilsætte jernklorid, således at svovlniveauet i den rå biogas falder.

For anlæggene, hvor svovlbelastningen er større end renskapaciteten, ses der store variationer i svovlkoncentrationen i den rensede gas. Niveauet i den rensede gas er afhængigt af svovlniveauet i den indkommende gas og gasproduktionen. Det er konstateret, at gasproduktionen kan variere i takt med ind- og udpumpning i tanken, hvorfor svovlniveauet i den rensede gas kan variere med samme tidskonstant. Den hurtige variation i den rensede biogas medfører, at spotmålinger kan være utilstrækkelige til at fastlægge det gennemsnitlige niveau af svovlbrinte i den rensede biogas. Det kan derfor være nødvendigt med kontinuert overvågning af svovlbrinteniveauet, hvis denne ønskes fastlagt mere præcist.

De kontinuerte målinger på biogasanlæg med aktivt kulfilter til fjernelse af svovlbrinte viser kun ganske få ppm svovlbrinte i den rensede biogas. Et aktivt kulfilter kan derfor være meget effektivt, hvis det designes og køres korrekt.

For de kontinuerte målinger fra anlægget, der benytter jernklorid, ses niveauet til at ligge i den lave ende af, hvad der normalt opnås med fældning. I dette tilfælde < 100 ppm H<sub>2</sub>S. Svovlbrinteniveauet er også målt til at ligge rimelig stabilt. For at opnå denne stabilitet er det vigtigt at have kendskab til materialet og mængden af nødvendigt fældningsmateriale, således at de kan kombineres i det korrekte forhold.

# 4 Svovlemission fra motoranlæg

Der vil i de efterfølgende afsnit være en gennemgang af svovlemission fra motoranlæg fyret med enten naturgas eller biogas samt gennemgang af forventninger til kommende biogasfyrede motoranlæg.

Svovlemissioner fra motoranlæg, der benytter naturgas, er medtaget for at danne basis for sammenligning med motorer, der benytter biogas. Samme sammenligning kan gælde for motorer, der konverteres fra drift på naturgas til drift på biogas.

## 4.1 Svovlemission fra eksisterende naturgasanlæg

Fra motoranlæg, der benytter naturgas, vil der være en vis svovlemission, som primært stammer fra to kilder. Den ene kilde er svovlindholdet i naturgassen, herunder bidraget fra odorant, den anden kilde er svovlindholdet i smøreolien. Jf. afsnit 4.3.1 må det totale svovlindhold ikke overstige 30 mg/Nm<sup>3</sup> eksklusivt odorant. Det faktiske indhold af svovl ligger oftest langt under denne grænse. Det gennemsnitlige svovlindhold for dansk naturgas var i 2013 på 3,3 mg/Nm<sup>3</sup>, baseret på målinger på Energinet.dk's kvalitetsstation ved Egtved. Ud over naturgassens svovlindhold skal der tages højde for tilsætningen af odorant. For naturgas er der ifølge Sikkerhedsstyrelsen krav om et mindsteindhold af odorant ved forbrugsstedet på 10,5 mg/Nm<sup>3</sup> for THT. For at overholde minimumskravet på forbrugsstedet benyttes et fælles setpunktsniveau på 15,1 mg/Nm<sup>3</sup> for THT på alle Energinet.dk's M/R-stationer [25]. Dette modsvarer et svovlbidrag fra odoranten på ca. 6,4 mg/Nm<sup>3</sup>. Anvendes de faktiske forhold med tallet for 2013 vil det totale svovlindhold være ca. 9,7 mg/Nm<sup>3</sup> modsvarende en udledning på 0,9 mg S/kWh naturgas eller 0,25 g S/GJ naturgas.

### 4.1.1 DCE-emissionsfaktor for svovl

DCE, tidligere DMU, indsamler og udgiver data for emissionsfaktorer, herunder emissionsfaktorer for SO<sub>2</sub> for både naturgas og svovl, ved forskellige anvendelser.

For naturgas er angivet SO<sub>2</sub>-emissionsfaktor på 0,43 og 0,5 g SO<sub>2</sub>/GJ afhængig af anvendelse. For biogas er emissionsfaktoren angivet til 19,2 og 25 g SO<sub>2</sub>/GJ, igen afhængig af anvendelse [26].

Biogas har altså, i forhold til allerede fastlagte emissionsfaktorer, et væsentligt højere svovlindhold end naturgas, hvorfor konvertering fra naturgas til biogas vil medføre øget svovlemission.

## 4.2 Motorleverandørers krav til svovlindhold i biogas

Ud over miljøkonsekvenserne af svovl i gassen vil svovlen også have negativ indflydelse på levetiden af gasmotorer og andre komponenter. Dette skyldes, at H<sub>2</sub>S forbrænder til SO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O, hvor dele af disse mellemprodukter efterfølgende vil reagere til svovlsyring, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, og svovlsyre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Typisk vil ca. 10 % af SO<sub>2</sub> i gasfasen omdannes til svovlsyre. Disse syrer medfører en forsurening af smøreolien med reduceret olieskifteintervaller til følge. Ligeledes kan svovlen eller svovlsyren resultere i aflejring og korrosion i udstødningssystemet, fx på varmeveksleren.

For at undgå problemer, som skyldes svovl i gassen, stilles der krav til denne. Svovlgrænserne nævnt i afsnit 1 er de niveauer, DGC har haft kendskab til inden projektets start. For at få aktuelle grænseniveauer er tre store leverandører af gasmotorer blevet kontaktet, nemlig MWM, i form af Pon Power, GE Jenbacher og Rolls-Royce (Bergen Engines).

For MWM angives værdier for tre gaskvaliteter, hhv. lav, medium og høj. Denne inddeling er gjort i forhold til gassens sammensætning og dennes effekt på slitage, hvor motorvedligeholdelsen vil være afhængig af den benyttede gaskvalitet. Biogas er opgjort som lav kvalitet, finrenset biogas til medium kvalitet og naturgas som høj kvalitet. Kravene til gassen er vist i Tabel 4-1.

**TABEL 4-1 KRAV TIL MAKSIMALT SVOVLINDHOLD I GASSEN FOR MWM-GASMOTORER. VÆRDIEN FOR BIOGAS ER UDREGNET I FORHOLD TIL ET METANINDHOLD PÅ 65 %, DVS. MED EN BRÆNDVÆRDI PÅ 6,5 KWH/NM<sup>3</sup> [27]**

Gaskvalitet	Lav	Medium	Høj
Svovlmængde (samlet S) Pr. 10 kWh	< 2200 mg	< 440 mg	< 15 mg
Svovlbrintekonzentration i 100 % metan	< 1500 ppm	< 300 ppm	< 10 ppm
Svovlbrintekonzentration i biogas med 65 % metan	< 1000 ppm	< 200 ppm	< 7 ppm

For GE Jenbacher afhænger kravene til maksimalt svovlindhold i forbrændingsgassen af, hvilken efterbehandling af udstødningsgassen der anvendes. Kravene til forbrændingsgassen for GE Jenbachers motorer er vist i Tabel 4-2.

**TABEL 4-2 KRAV TIL MAKSIMALT SVOVLINDHOLD I GASSEN FOR GE JENBACHE- GASMOTORER. VÆRDIEN FOR BIOGAS ER UDREGNET I FORHOLD TIL ET METANINDHOLD PÅ 65 %, DVS. MED EN BRÆNDVÆRDI PÅ 6,5 KWH/NM<sup>3</sup>**

Efterbehandling	Uden brug af katalysator	Med katalysator til CO	Med katalysator til formaldehyd <sup>1</sup>
Svovlbrintemængde Pr. 10 kWh	< 700 mg	< 200 mg	< 20 mg
Svovlbrintekonzentration i biogas med 65 % metan	< 300 ppm	< 80 ppm	< 8 ppm

<sup>1</sup> DGC har ikke kendskab til biogasmotorer med formaldehydkatalysator

For Rolls-Royce afhænger kravet til maksimalt svovlindhold af, hvilken type gas der benyttes. Her er oplyst krav til gas af "Fuel gas quality" og krav til biogas, vist i Tabel 4-3. I modtætning til de to andre nævnte motorleverandører angiver Rolls-Royce ikke krav til brændværdien i gassen i forhold til H<sub>2</sub>S-indholdet. Det medfører, at benyttes en biogas med lav brændværdi, vil motoren udsættes for en større svovlbelastning pr. kWh indfyret naturgas.

**TABEL 4-3 KRAV TIL MAKSIMALT SVOVLINDHOLD I GASSEN FOR ROLLS-ROYCE (BERGEN ENGINES)-GASMOTORER.**

	"Fuel Gas Quality"	Biogas
Svovlbrinte H <sub>2</sub> S	< 50 ppm < 76 mg/Nm <sup>3</sup>	< 1000 ppm

Afhængig af serviceaftalen for de enkelte biogasanlæg kan kravene til svovlindholdet i forbrændingsgassen variere. Det må dog antages, at biogasanlæggene i vid udstrækning holder sig under svovlgrænsen angivet af motorfabrikanten. Dette udsagn understøttes også af, at der oftest er serviceaftale på biogasmotorer.

Med udgangspunkt i at biogasanlæggene ønsker at holde svovlniveauet lige under motorfabrikantens standardforskrifter, vil det kun resultere i en mindre reduktion i svovlindholdet i forhold til biogassens oprindelige indhold. Motorleverandørernes krav reducerer ikke svovludledningen væsentligt, og der vil derfor stadig være store mængder svovlbrinte i biogassen, som vil resultere i betydelige udledninger. Ved 1000 ppm svovlbrinte i biogassen vil udledningen svare til 1520 mg H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup> eller 2861 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>, som modsvarer sundhedsrelaterede omkostninger på 0,25 kr./Nm<sup>3</sup> by (10,88 kr./GJ) eller 0,20 kr./Nm<sup>3</sup> land (8,44 kr./GJ).

Det må derfor konkluderes, at svovludledningen ikke væsentligt begrænses af motorleverandørens krav til biogassen, og at der skal andre krav end motorfabrikantens til at begrænse udledningen.

### **4.3 Andre forhold med indflydelse på svovludledningen**

#### **4.3.1 Gasreglementets bestemmelser om svovlindhold i biogas**

I Gasreglementets afsnit C-12, Bestemmelser om gaskvaliteter, er angivet krav til biogas, der tilsættes til naturgasdistributionsnettet, transmissionsnettet, bygasnet og lokale biogasnet.

For biogas, der tilsættes naturgasnettet, gældende både for transmission og distribution, skal biogas overholde de samme krav til maksimalt svovlindhold som naturgas. Kravene fra gasreglementets afsnit C-12 er et maksimalt svovlindhold i naturgas, eksklusivt odorant:

- 5 mg/Nm<sup>3</sup> for H<sub>2</sub>S + COS målt som svovl
- 6 mg/Nm<sup>3</sup> for merkaptaner målt som svovl
- Det totale svovlindhold må ikke overstige 30 mg/Nm<sup>3</sup>

For biogas, der tilsættes bygasnet, må indholdet af svovlbrinte fraregnet lufttilsætning og de ikke-brændbare dele i biogassen ikke overstige 30 mg/Nm<sup>3</sup>.

For biogas, som distribueres i lokale biogasnet, er kravet, at indholdet af svovlbrinte, eksklusivt de ikke-brændbare dele i biogassen, ikke må overstige 30 mg/Nm<sup>3</sup>.

Benyttes biogassen lokalt på anlægget, er der derimod ingen krav.

Det vil betyde, at afbrændes biogassen på selve biogasanlægget, fx i kedel eller gasmotor, vil der ikke være grænser for svovlindholdet i gassen, men sendes gassen derimod ud af biogasanlægget, fx til det lokale kraftvarme værk, skal gassen opfylde gasreglementet.

DGC har ikke kendskab til biogasanlæg, hvor tredjepart ejer og driver biogasmotorerne placeret på et biogasanlæg. Hvorvidt en sådan selskabskonfiguration har indflydelse på kravene til biogassen, er derfor ikke undersøgt.

#### 4.3.2 Lovkrav for svovludledning fra motoranlæg

Der er som sådan ikke nogen lovmæssig regulering af svovludledning fra gasmotorer. Gasmotorer (både natur- og biogas) er reguleret af gasmotorbekendtgørelsen, BEK1450 af 20.12.2012, og denne stiller kun krav til NO<sub>x</sub> og CO. Desuden er energianlæg reguleret i standardvilkår G201 (ved indfyret effekt 5 – 50MW) eller G202 (ved indfyret effekt 1 – 5 MW). G201 og G202 indeholder den til enhver tid gældende godkendelsesbekendtgørelse, nuværende BEK 682 af 18.06.2014. Heri nævnes SO<sub>2</sub> blandt de væsentlige forureningsstoffer fra gasmotorer, men der stilles ingen krav, hverken til målehyppighed eller grænseværdi for gasmotorer.

Endelig kan der være tale om, at luftvejledningen kommer i spil, når der ikke er krav i de to ovenstående reguleringer. For energianlæg skriver Luftvejledningen, at *”for at begrænse SO<sub>2</sub> emissioner er der fastsat regler for brændslernes svovlindhold. Reglerne fremgår af bekendtgørelse om begrænsning af svovlindhold i brændsel til fyrings- og transport formål (nr. 901 af 31. oktober 1994) og bekendtgørelsen om begrænsning af svovlindhold i visse flydende brændstoffer (nr. 580. af 22. juni 2000)”*. Begge disse er historiske, men følges ændringerne, er hverken naturgas eller biogas nævnt.

En samtale med en medarbejder hos Miljøstyrelsen har også bekræftet, at der ikke direkte findes noget i den danske lovgivning, der begrænser svovludslippet fra gasmotorer [28].

Selvom der ikke er direkte begrænsninger for mængden af svovl en biogasmotor placeret på et biogasanlæg må udlede, er der stadig krav til, hvordan udledningen må ske. I luftvejledningen er SO<sub>2</sub> kun nævnt undtaget for den generelle massestrømsgrænse og emissionsgrænseværdi for energianlæg. Der er ikke gjort undtagelse for den såkaldte bidragsværdi (B-værdi). Denne værdi skal derfor stadig overholdes for biogasmotoren. B-værdien for SO<sub>2</sub> er i luftvejledningen angivet til 0,25 mg/m<sup>3</sup>. Hvordan biogasanlægget så vil overholde denne værdi, er op til de enkelte anlæg.

DGC er tidligere blevet kontaktet af en kommunal miljøsagsbehandler i forbindelse med lugtgener fra et biogasanlæg. Da lugtgener fra et biogasanlæg ofte skyldes svovlbrinteemissioner, har det været nærliggende at følge op på henvendelsen i forbindelse med dette projekt og undersøge, hvilke foranstaltninger der er gjort fra myndighedernes side for at forhindre og begrænse udslippet. En samtale med den kommunale miljøsagsbehandler [29] bekræfter, at der ikke findes nogen lovgivning, der direkte begrænser svovludslippet.

I den konkrete sag er der tale om et biogasanlæg, hvor gasmotoren er placeret direkte på biogasanlægget, hvorfor det ikke har været muligt at anvende gasreglementets afsnit C-12.

For at få anlægget til at mindske lugtgenerne har det været nødvendigt at gå lovgivningsmæssigt andre veje. I det konkrete tilfælde er der med baggrund i miljøbeskyttelsesloven udstedt et påbud til anlægget, hvori den i gasmotoren indfyrede biogas skal overholde de samme krav, som kravene for biogas, der distribueres i lokale net.

For anlæg med store miljøgener/lugtgener kan der derfor være mulighed for at fremsætte påbud, som kan reducere udledningen af svovl.

Det er dog ikke sikkert, at et sådant påbud vil have indflydelse på lugtgenerne fra et biogasanlæg. Lugtgener fra et biogasanlæg vil ofte komme fra utætheder fra selve anlægget, fx fra rådnetanken eller lagertanke, hvor der slipper rå biogas ud. Svovlbrinteindholdet i den endelige gas vil derfor næppe have indflydelse herpå på lugtgener herfra.

### 4.3.3 Lovkrav til svovludledning fra opgraderingsanlæg

Et biogasopgraderingsanlæg vil i forhold til luftvejledningen falde ind under de generelle krav for emissioner og ikke under energianlæg, som er tilfældet for motorerne. Det skyldes, at et energianlæg er beskrevet som "kraft- og varmeproducerede anlæg". Et opgraderingsanlægs formål er at behandle gassen og ikke kraft- og/eller varmeproduktion. Det skal derfor ses som et procesanlæg, der går under de generelle krav.

De generelle krav for virksomheder, der emitterer SO<sub>2</sub> og/eller H<sub>2</sub>S er vist i hhv. Tabel 4-4 og Tabel 4-5.

**TABEL 4-4 LUFTVEJLEDNINGENS TABEL 5, MASSESTRØMSGRÆNSER, EMISSIONSGRÆNSEVÆRDI OG B-VÆRDI FOR VIRKSOMHEDER, DER EMITTERER SO<sub>2</sub>. (MASSESTRØMSGRÆNSEN OG EMISSIONSGRÆNSEVÆRDIEN GÆLDER IKKE FOR ENERGIANLÆG.)**

Massestrømsgrænse (g/h)	Emissionsgrænseværdi (mg/Nm <sup>3</sup> )	B-værdi (mg/m <sup>3</sup> )
5.000	400	0,25

**TABEL 4-5 LUFTVEJLEDNINGENS TABEL 6, MASSESTRØMSGRÆNSER, EMISSIONSGRÆNSEVÆRDI OG B-VÆRDI FOR VIRKSOMHEDER, DER EMITTERER H<sub>2</sub>S.**

Massestrømsgrænse (g/h)	Emissionsgrænseværdi (mg/Nm <sup>3</sup> )	B-værdi (mg/m <sup>3</sup> )
50	5	0,001

Emissionsgrænsen angives i mg/Nm<sup>3</sup>, dvs. mg af det forurenende stof pr. kubikmeter emitteret gas, omregnet til referencetilstanden (0 °C, 101,3 kPa). For emission fra forbrændingsprocesser benyttes referencetilstanden (0 °C, 101,3 kPa, tør røggas ved 10 % O<sub>2</sub>), hvor intet andet er angivet.

### 4.3.4 Fremtidige lovkrav til svovludledning for motoranlæg

I Danmark er der i dag ikke lovmæssige grænser for udledning af svovl fra energianlæg, herunder (bio)gasmotorer, med indfyret effekt 1-50 MW jf. afsnit 4.3.1. Det er ofte denne størrelse, som er aktuel for biogasanlæg.

Da der, jf. afsnit 0, er opstillet grænser for svovludledning fra andre fyringsanlæg i samme størrelse, kan det være nærliggende, at der i fremtiden også vil stilles krav til energianlæg.

EU har under "The Clean Air Policy Package" [30] allerede fremsat forslag til "Europa-Parlamentets og Rådets direktiv om begrænsning af visse luftforurenende emissioner fra mellemstore fyringsanlæg". I sin nuværende form [31] dækker forslaget over mellemstore fyringsanlæg i størrelsen 1-50 MW indfyret effekt. For motoranlæg til naturgas er der i forslaget stillet krav til NO<sub>x</sub>-emissioner, og for motoranlæg til biogas stilles der krav til både NO<sub>x</sub>- og SO<sub>2</sub>-emissionerne. Grænseniveauet og ikrafttrædelsestidspunktet afhænger af størrelsen på anlægget, og hvorvidt der er tale om et nyt eller eksisterende anlæg.

Emissionsgrænseværdien er i forslaget fastsat til 15 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> for motorer og gasturbiner, der fyres med andet gasformigt brændsel end naturgas. Grænseværdierne defineres ved en temperatur

på 273,15 K, et tryk på 101,3 kPa efter korrektion for vanddampindhold i røggassen samt ved et standardiseret O<sub>2</sub>-indhold på 15 % for motorer og gasturbiner. Omregnes dette til et svovlbrinteindhold i biogas med et CH<sub>4</sub>- og CO<sub>2</sub>-indhold på hhv. 65 % og 35 %, svarer det til ca. 109 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen.

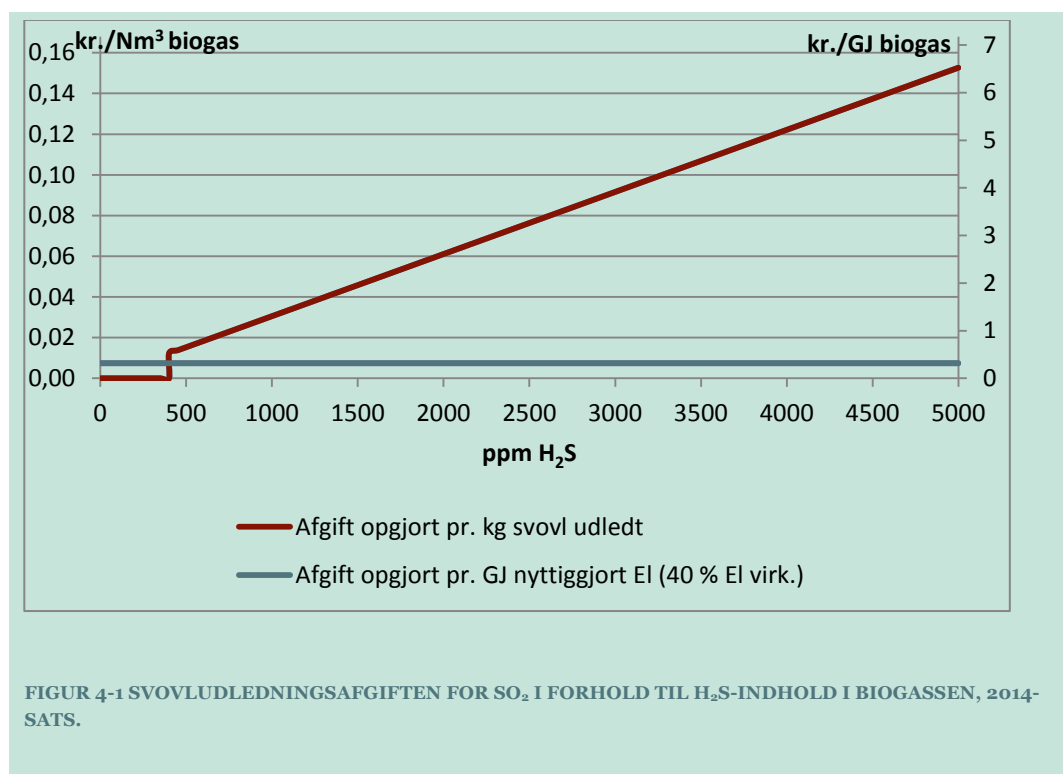
Introduceres disse grænser, vil det betyde, at det på en del anlæg er nødvendigt med yderligere svovlreduktion, hvorfor det også vil betyde, at svovlemissionerne reduceres. Ved den foreslåede grænse vil de sundhedsrelaterede omkostninger fra SO<sub>2</sub>-udledning bidrage med 0,029 kr./Nm<sup>3</sup> for udledning i byområde og 0,023 kr./Nm<sup>3</sup> for udledning i landområde, hvis der benyttes de i afsnit 1.2 beskrevne omkostninger.

Da ovenstående er beskrevet ud fra forslagets udformning d. 18/12/2013, henvises der til et eventuelt nyt forslag/udkast af forslaget eller til det konkrete lovforslag.

#### 4.3.5 Svovlafgifter

I Danmark skal der betales afgift af et antal varer, såfremt varen indeholder over 0,05 % svovl (vægtbasis). Dette er fastsat ved "Bekendtgørelse af lov om afgift af svovl" [32]. Naturgas og biogas, der indfyres i produktionsanlæg med en indfyret effekt over 1 MW, er underlagt denne lovgivning.

For biogas med et CH<sub>4</sub>- og CO<sub>2</sub>-indhold på hhv. 65 % og 35 % modsvarer det en svovlbrinte grænse på ca. 400 ppm. Indeholder biogassen derfor mere end 400 ppm H<sub>2</sub>S, skal der svares afgift af dennes svovlindhold. I 2014 udgør afgiften 22,60 kr. pr. kg svovl i de i [32] nævnte varer, herunder naturgas og biogas. Desuden kan registrerede virksomheder efter ansøgning til told- og skatteforvaltningen betale afgift af udledningen af svovldioxid for de forbrugte varer i stedet for svovlindholdet i varen. I 2014 modsvarer afgiften 11,30 kr. pr. kg SO<sub>2</sub> udledt til luften. Sammenhængen imellem SO<sub>2</sub>-udledningsafgiften og svovlbrinteindholdet i biogas er vist i Figur 4-1. For visse virksomheder og brændsler, herunder biogas, er det desuden muligt, at afgiften kan opgøres til 79 øre pr. GJ nyttiggjort varme eller elproduktion, 2014-sats. Ved en gasmotor med 40 % elvirkningsgrad vil dette modsvare ca. 32 øre/GJ biogas.





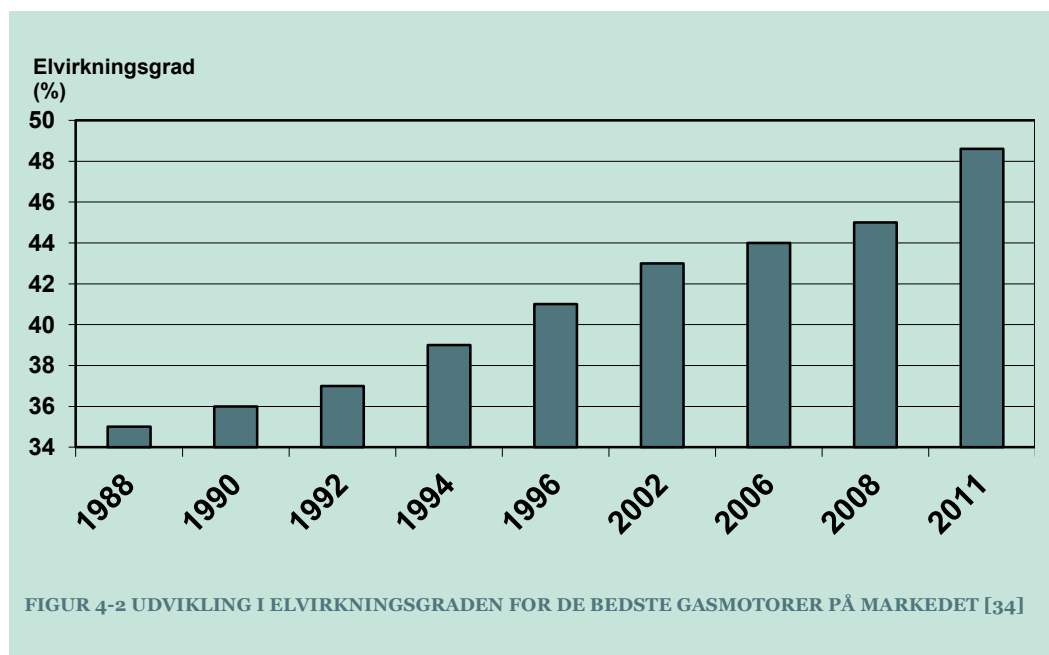
#### 4.4 Konvertering af naturgasmotorer til biogas

Driftstiden for mange af de naturgasfyrede gasmotorbaserede kraftvarmeanlæg er kraftigt faldende. Det skyldes udviklingen i prisstrukturen for el og gas. Det kan derfor virke som en god ide at konvertere nogle af motorerne og bruge dem til drift på biogas. Det sker dog ikke i praksis, og der er flere årsager til dette.

Med de nye tilskudsregler for biogas er opgradering blevet meget attraktivt for biogasværker. Ved opgradering af biogas er der på nuværende tidspunkt mulighed for at afsætte al biogassen. Ved motordrift kan man være afhængig af det lokale varmebehov. Ved flere værker er det nødvendigt at foretage bortkøling om sommeren pga. manglede varmegrundlag. Det vil medføre en lavere pris på gassen, da ikke al energien udnyttes. Opgradering kan derfor ses som et alternativ til motordrift.

Biogasfyrede motorer aftager biogassen, efterhånden som den produceres. Mange anlæg har et biogaslager, men de har oftest kapacitet svarende til få timers biogasproduktion. Derfor har de biogasfyrede motorer mange årlige driftstimer. Selvom gasmotorer er kendt teknologi, er udviklingen langt fra gået i stå. Som det fremgår af Figur 4-2, er virkningsgraden for motorerne støt stigende.

Dvs. at hvis et biogasanlæg erhverver sig en brugt naturgasmotor, vil den oftest have en virkningsgrad, der er lavere end en tilsvarende ny motor. Da biogasmotoren har mange driftstimer, har elvirkningsgraden stor indflydelse på økonomien. Få procentpoints forbedring i elvirkningsgrad kan være nok til at forrente investeringen i ny motor. Det skal især ses i lyset af, at størstedelen af de danske gasmotorer er installeret i perioden 1992-1997 [33] og derfor har opnået en vis alder.



Sker der konvertering af eksisterende naturgasmotor til biogasdrift, vil de som udgangspunkt have større svovlemissioner, hvis den benyttede biogas indeholder større mængder svovlbrinte end naturgassen. Det skyldes alene det højere svovlindhold i biogas i forhold til naturgas.

## 4.5 Eksempel på kommende biogasanlæg

I dette afsnit vil der kort blive skrevet om et enkelt kommende biogasanlæg udlagt til motordrift. Andre kommende biogasanlæg planlægger afsætning af biogassen som opgraderet biogas via naturgasnettet. En liste over kommende anlæg og anlæg, der planlægger udvidelse, ses i Bilag 1.

### 4.5.1 Solrød Biogas

Solrød kommune etablerer i samarbejde med CP Kelco, VEKS, Chr. Hansen, Bigadan, Roskilde Universitet samt landbruget et biogasanlæg i Solrød kommune [35]. Anlægget forventes prøvekørt og i drift i efteråret 2015.

Ideen til anlæggets etablering bunder i, at man i 2008 begyndte at fjerne tang fra strandene i kommunen. Her opstod et problem med bortskaffelse af store mængder tang, hvorefter ideen om etablering af et biogasanlæg opstod. Foruden tang vil råmaterialerne til anlægget være restprodukter fra CP Kelco, Chr. Hansen og husdyrgødning.

Det forventes, at anlægget vil producere 6 mio. m<sup>3</sup> biogas, som benyttes til kraftvarme med et udbytte på 28 GWh varme og 23 GWh el.

I beslutningsprocessen har der været overvejelser om, hvorvidt anlægget skulle producere lokal kraftvarme og sælge denne, sælge gassen til kraftvarme eller opgradere gassen og sælge den opgraderede gas.

Det forventes, at al varmen fra anlægget kan afsættes i 10 måneder om året – om sommeren vil der være lidt overløb. Overløbsvarmen kan afsættes til VEKS, men det kræver, at vandtemperaturen skal op på 110 °C. Det forventes, at der vil kræves et temperaturboost at nå denne temperatur, hvortil der forventes at benyttes gas.

Leverandøren af biogasanlægget forventer, at rå biogas indeholder 500-2.500 ppm H<sub>2</sub>S, men der er udført udrådningforsøg med H<sub>2</sub>S-niveauer på 900-1.200 ppm. Det forventes, at tang kan give en del svovl, hvorimod de øvrige komponenter nok bidrager mere beskedent til svovlbrinteindholdet i biogassen. Biogassen vil blive rensed ned til niveauet krævet af motorproducenten, som dog ikke var valgt på korrespondancetidspunktet. Det forventes, at motorleverandøren typisk vil stille krav om højst 200 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen.

Sættes svovlniveauet til det forventede krav fra motorleverandøren på 200 ppm H<sub>2</sub>S, kan der med en biogasproduktion på 6 mio. m<sup>3</sup>/år, forventes en svovludledning fra anlægget omkring 1700 kg S/år, og regnet som SO<sub>2</sub> er udledningen omkring 3450 kg SO<sub>2</sub>/år. Det modsvarer sundhedsrelaterede omkostninger på ca. 310.000 kr. eller 240.000, afhængigt af om omkostningerne regnes som udledning i by eller land. Der er her tale om et worst case-scenario, hvis svovludledningen udregnes som den maksimale grænse (i dette tilfælde 200 ppm), som motorleverandører vil acceptere. Da der benyttes biologisk rensning, vil niveauet sandsynligvis ligge lavere, set i lyset af niveauerne DGC har målt på biologiske rensningsanlæg, se afsnit 3.

# 5 Svovlfjernelse – kombination af rensning og anvendelse

I afsnit 2 er der en beskrivelse af forskellige svovlrensningsteknologier og opgraderingsteknologier. I dette afsnit 5 gives forslag til, hvordan rensningsteknologierne kan kombineres, og hvad omkostningerne til svovlbrintefjernelsen vil være.

Til dette benyttes primært data fra teknologibeskrivelsen i afsnit 2 og fra de udførte målinger. Øvrige forudsætninger for modelberegningerne ses i bilag 2.

De forskellige svovlrenseteknologier vil ikke rense biogassen ned til samme slutniveau, og niveauet vil også afhænge af driftsbetingelserne. Der avendes derfor i de viste modelberegninger en antaget restkoncentrationen for hver teknologi. Disse antagelser er vist i Tabel 5-1.

**TABEL 5-1 ANTAGET SVOVLBRINTE RESTNIVEAU EFTER RENSNING MED DE UNDERSØGTE TEKNOLOGIER.**

Teknologi	Aktivt kul	Biologisk filter	Fældning
Antaget restniveau	~0 ppm	~25 ppm	~150 ppm

Hver teknologi antages at opnå fuldt rensningspotentiale, dvs. hvis en teknologi benyttes, vil restkoncentrationen i biogassen efter rensning med den teknologi være som i Tabel 5-1. Kombineres teknologierne, vil det være den benyttede teknologi med det laveste restniveau, der bestemmer restniveauet.

Benyttes et aktivt kulfilter, vil det ofte være for en lille gasmængde, eller fordi der er andet i gassen end svovlbrinte, der ønskes fjernet, eller fordi der ønskes en sidste efterpolering af gassen. Det vil derfor være sandsynligt, at man ønsker at udnytte det fulde rensningspotentiale for aktivt kul, hvorfor det ses rimeligt at benytte en restværdi på ~0 ppm H<sub>2</sub>S.

For et biologisk filter er omkostningerne stort set kun afhængige af kapacitetsomkostningerne. For at sikre at kapaciteten er tilstrækkelig til at rense en fluktuerende biogasmængde, eller for at imødekomme en eventuel fremtidig udvidelse, designes filtrene med en fornuftig sikkerhedsmargin i forhold til størrelse. Restniveauet af H<sub>2</sub>S efter rensning er valgt ud fra gennemsnittet af spotmålingerne. Det skal dog bemærkes, at et korrekt designet biologisk filter ofte vil kunne reducere H<sub>2</sub>S-indholdet i den rensede gas til et niveau, der er lavere end gennemsnittet af spotmålinger.

For fældning vil svovlniveauet afhænge af mængden af brugsmateriale; det er derfor muligt at ramme højere niveauer af svovlbrinte end antaget. Litteratur viser, at fældning kan give niveauer omkring 50-150 ppm H<sub>2</sub>S. Samtidig har målingerne i forbindelse med projektet vist niveauer omkring 50-210 ppm H<sub>2</sub>S. Det må derfor forventes, at anlæggene ønsker at reducere niveauerne til

et forholdsvis lavt niveau, og det ses derfor rimeligt at benytte et slutniveau for fældning på 150 ppm H<sub>2</sub>S.

Et eksempel på kombination af renseteknologi kan være, hvor der først benyttes et biologisk filter efterfulgt af et aktivt kulfilter. Her vil der optræde tre koncentrationer:

- Først koncentrationen før det biologiske filter, som er startkoncentrationen i biogassen.
- Det næste koncentrationsniveau vil være i biogassen fra det biologiske filter, som føres til kulfilteret. Denne vil have niveauet fra biologisk filter som vist i Tabel 5-1.
- Til slut vil der være den færdigrensede biogas, som har koncentrationen som vist i Tabel 5-1 for aktivt kul.

Det antages, at hvis opgraderingsanlægget benyttes til svovlbrintefjernelse, vil al svovlbrinten fjernes fra biogassen. Hvad der efterfølgende sker med den fjernede svovlbrinte, vil afhænge af opgraderingsteknologien og den benyttede renseteknologi.

Der er ikke regnet på cases, hvor det fulde rensespotentiale ikke ønskes opnået. Det vil sige tilfælde, hvor der fx ønskes fjernet H<sub>2</sub>S fra et niveau svarende til 2000 ppm ned til et niveau svarende til 1000 ppm. Derfor er det i forbindelse med beregningerne antaget, at teknologierne altid renses som vist i Tabel 5-1. Omkostningerne til delvis fjernelse kan eventuelt estimeres ved kun at foretage rensning af delstrømme.

I beregningerne antages omkostningerne til svovlbrintefjernelse ved brug af de enkelte teknologier at være et gennemsnit baseret på leverandøroplysningerne.

For fældning benyttes en materialepris, ”jernpris”, der ved støkiometrisk reaktion giver en omkostning på ca. 10,7 kr./kg S fjernet. Hertil er lagt en overdoseringsfaktor på 3, hvorfor omkostningen for jern er ca. 32,1 kr./kg S fjernet. Overdoseringsfaktoren er valgt med baggrund i beskrivelsen af overdoseringsfaktor i afsnit 2.1.

For aktivt kul benyttes en kulpris på 40 kr./kg og loading på kullene på 40 %. Det modsvarer en kulpris på 100 kr./kg S fjernet.

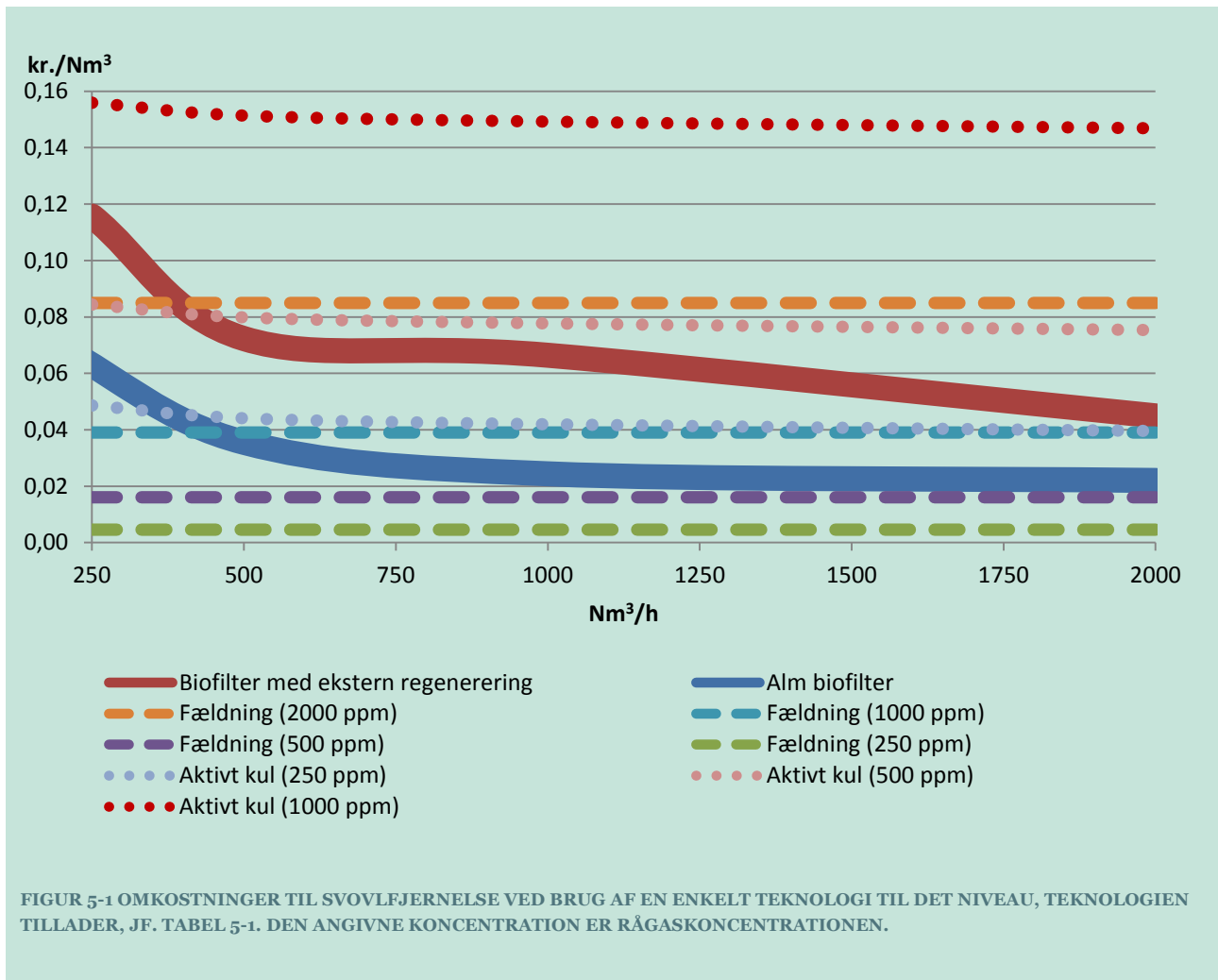
## 5.1 Omkostninger til H<sub>2</sub>S-fjernelse

I afsnit 2 er omkostningerne til svovlbrintefjernelse opstillet ud fra oplysninger fra de enkelte leverandører. Ud fra en gennemsnitsbetragtning af leverandøroplysninger vedrørende samme teknologi er der bestemt en omkostning til svovlfjernelse for hver af de teknologier, der er behandlet i dette arbejde. Omkostninger for de forskellige teknologier er vist i Figur 5-1.

Den viste sammenligning er udført ved svovlbrintekonzentrationer i rågassen på hhv. 250, 500, 1000 og 2000 ppm. Som det ses fra figuren, er der stor variation i omkostningerne, afhængig af svovlniveau og gasmængde. Det er derfor ikke muligt at fastlægge en af teknologierne som altid værende den billigste. Der er dog tendens til, at biologisk svovlrensning er billigst ved store flow og svovlmængder.

Hvis en af teknologierne i sig selv ikke kan opnå det ønskede svovlbrinteniveau, er det muligt at kombinere rensemetoderne.

I det følgende præsenteres modelberegninger af omkostninger til svovlfjernelse ved kombination af forskellige renseteknologier. Beregningerne er vist for forskellig biogasanvendelse og forskellige opgraderingsteknologier.



## 5.2 Motoranlæg

Ved motoranlæg er der stor frihed i valg af svovlrensemetoden. Motorer er normalt forholdsvis tolerante over for svovl, se afsnit 4.2, og for motorer stilles der ikke krav om, at der ikke må indføres ilt i biogassen. Umiddelbart kan der derfor frit vælges blandt samtlige svovlrensemetoder beskrevet i afsnit 2. Det, der er vigtigt at være opmærksom på, er, om det er muligt at overholde motorleverandørens svovlkrav med den valgte teknologi, jf. afsnit 4.2.

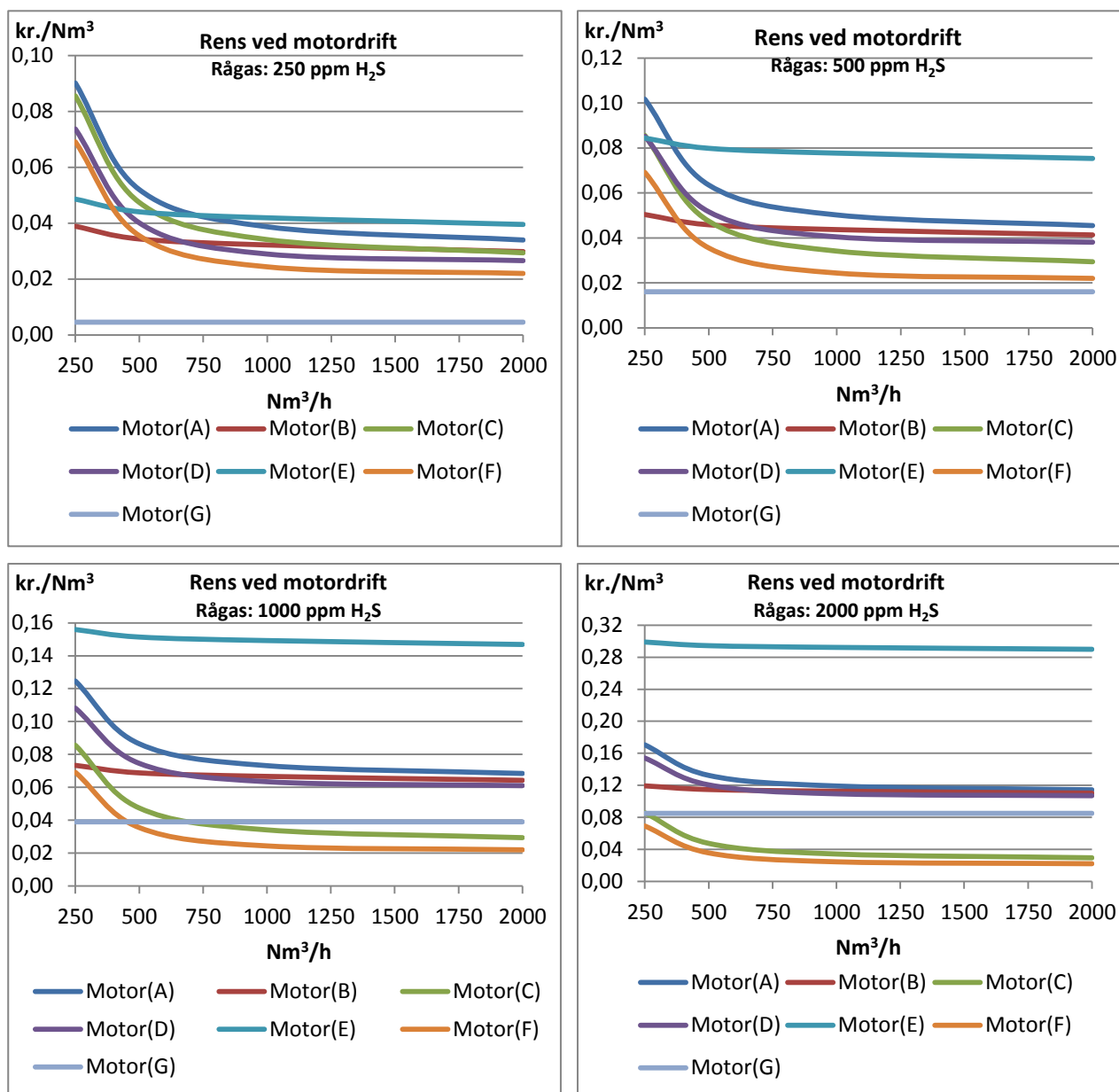
Tages der udgangspunkt i et krav fra en motorleverandør, hvor der tillades 300 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen, der sendes til gasmotoren, fremkommer syv relevante kombinationer af svovlrenseteknologier. Kombinationerne er vist i Tabel 5-2 og er baseret på en kombination af kemisk fældning, aktivt kulfilter og biologisk skrubber.

**TABEL 5-2 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL MOTORDRIFT. TALLET ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSSETEKNOLOGIEN ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	Motor(A)	Motor(B)	Motor(C)	Motor(D)	Motor(E)	Motor(F)	Motor(G)
<b>Fældning</b>	1	1		1			1
<b>Bio</b>	2		1	2		1	
<b>Kul</b>	3	2	2		1		
<b>Koncentration efter rensning[ppm]</b>	0	0	0	25	0	25	150

Tages der derimod udgangspunkt i motorfabrikanternes strengere krav til svovlindholdet i biogassen (8 ppm H<sub>2</sub>S), kan kombination Motor(D), Motor(F) og Motor(G) have problemer med at overholde disse krav. Kombinationerne Motor(D) og Motor(F) kan dog overholde kravene, hvis det biologiske filters drift optimeres, og det er dimensioneret til de strengere krav. Der er dog risiko for kortere perioder med lettere overskridelse.

Beregnete omkostninger til svovlbrintefjernelse fra biogas til brug i et motoranlæg er vist i Figur 5-2 med baggrund i kombinationerne vist i Tabel 5-2.



FIGUR 5-2 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL SVOVLFJERNELSE PR. NM<sup>3</sup> BEHANDLET BIOGAS, NÅR BIOGASSEN BENYTTES TIL MOTORDRIFT. OMKOSTNINGERNE ER BASERET PÅ LEVERANDØROPLYSNINGER OG PÅ RENSEKOMBINATIONERNE VIST I TABEL 5-2

Fra figuren fremgår det, at den laveste omkostning til rensning af biogas med et svovlbrintniveau på 250 ppm, svarende til det niveau, der ofte findes på et biogasanlæg til behandling af spildevandsslam, vil være i omegnen af 0,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Til dette benyttes fældning, som vil resultere i et svovlbrinterestniveau på omkring 150 ppm. Ønskes fuldstændig fjernelse, vil omkostningerne være 3-4 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas, afhængig af flowet. Løsningen til rensning vil her være en kombination af fældning og aktivt kulfilter.

For rensning af biogas med et svovlbrintniveau på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, svarende til biogas produceret på et gyllebaseret biogasanlæg, findes de laveste omkostninger til rensning at være imellem ca. 2,5-7 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet. Denne rensningsmetode består af et traditionelt biologisk filter og vil resultere i et restsvovlbrintniveau omkring 25 ppm. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne være i intervallet 3-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet. Løsningen til

rensning vil for hele variationen i flowet bestå af en kombination af et traditionelt biologisk filter og et aktivt kulfilter.

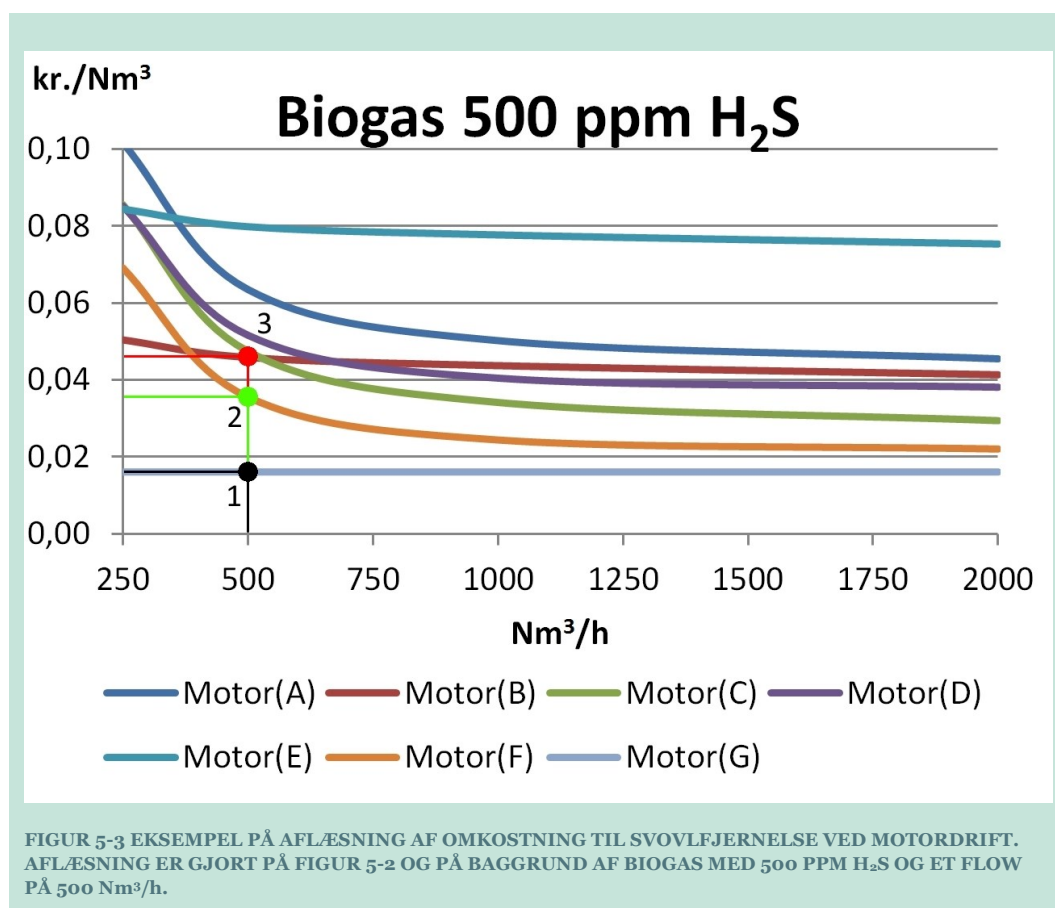
### 5.2.1 Eksempel på aflæsning

Til læserens vejledning gives her et eksempel på brug af omkostningskurverne. Eksemplet tager udgangspunkt i svovlfjernelse i forbindelse med motordrift, men fremgangsmåden vil være den samme for opgradering.

Forudsætninger for eksemplet:

- Produktion: 500 Nm<sup>3</sup>/h
- Svovlkoncentration i ikke-renset gas: 500 ppm H<sub>2</sub>S

Til at fastlægge svovlfjernelsesmetode for eksemplet benyttes grafen i Figur 5-2 gældende for 500 ppm H<sub>2</sub>S. X-aksen angiver biogasflowet, og på y-aksen aflæses omkostningen pr. behandlet m<sup>3</sup>. Den kurve, der i figuren ligger lavest ved det ønskede gasflow, er "Motor (G)", Aflæsningen er illustreret i **Figur 5-3** ved punkt 1. På baggrund af aflæsning ses det, at "Motor(G)", som angiver omkostning til svovlfjernelse ved fældning, vil give den laveste omkostning til svovlfjernelse, og at omkostningen vil være i omegnen af knap 2 øre/Nm<sup>3</sup>.



For fældning gælder et svovlbrinterestniveau på 150 ppm. Ønskes et lavere slutniveau, er det nødvendigt at vælge en anden af kombinationerne. Den vil i det aktuelle tilfælde resultere i højere omkostninger til rensningen. Punkt 2 kan aflæses til at give de næstlaveste omkostninger til rensning og at repræsentere en omkostning omkring 3,5 øre/Nm<sup>3</sup>. Løsningen repræsenteret i punkt 2 er "Motor(F)", hvor rensning sker med et traditionelt biologisk filter, som har et restniveau på ca. 25 ppm H<sub>2</sub>S.



Ønskes en fuldstændig svovlfjernelse, kan punkt 3 aflæses. Her er de mulige løsningsmetoder "Motor(B)" og "Motor(C)", som begge udfører fuldstændig fjernelse og har totale omkostninger til rensning på knap 5 øre/Nm<sup>3</sup> biogas.

Det er begge løsninger, der består af en kombination af en forrensning (fældning eller biologisk filter) og en efterpolering med aktivt kulfilter. Denne efterpolering medfører en ekstra omkostning på knap 1 øre/Nm<sup>3</sup> biogas ved det biologiske filter og ca. 3 øre/Nm<sup>3</sup> biogas for løsningen med fældning.

Den højeste omkostning til svovlfjernelse for den aktuelle svovlkoncentration og biogasmængde findes ved at benytte løsning "Motor(E)", som er rensning med et aktivt kulfilter alene. Det vil ved de givne forudsætninger give et restniveau af H<sub>2</sub>S i biogassen og medføre en omkostning omkring 8 øre/Nm<sup>3</sup> biogas. Det ses altså, at samme slutniveau kan nås med forskellige omkostninger.

### 5.3 PSA-opgraderingsanlæg

Som nævnt i afsnit 2.6, stilles der ved PSA -opgradering krav om et lavt indhold af svovlbrinte i den biogas, der ledes til PSA-opgraderingsanlægget. Det er derfor nødvendigt at foretage en grundning rensning, inden biogassen sendes til opgraderingen. Der er også krav om, at svovlrensemetoden ikke må tilføre luft/ilt til biogassen, som gør, at den opgraderede gas ikke kan overholde injektionskravene. Det sætter derfor begrænsninger for, hvilke svovlfjernelsesmetoder der kan benyttes.

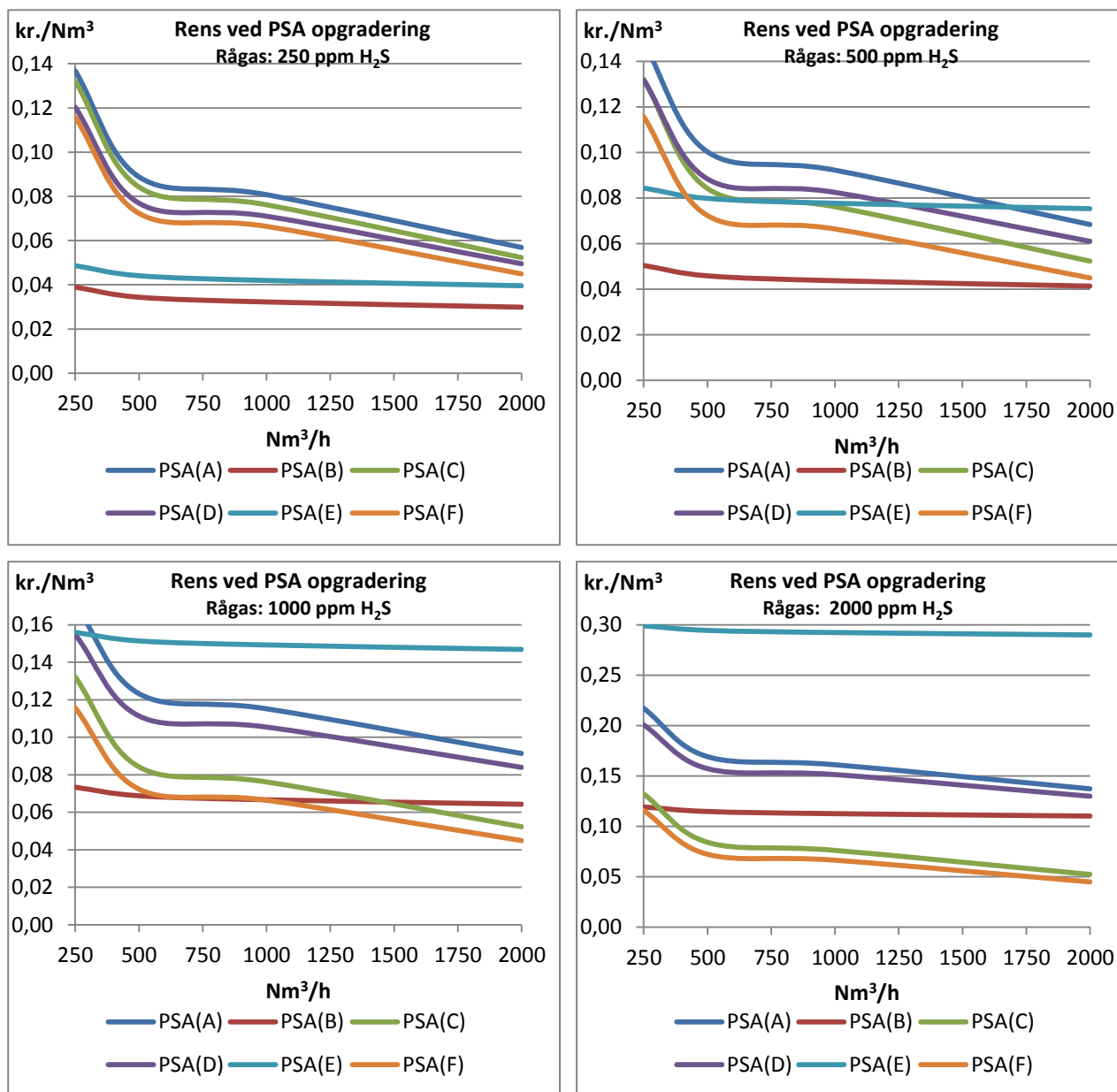
Sammenholdes kravene til biogassen, der føres til opgraderingsanlægget med de svovlrensemetoder, der behandles i rapporten, fremkommer umiddelbart seks mulige kombinationsmetoder af svovlrenseteknologier. Disse er vist i Tabel 5-3 og er baseret på en kombination af kemisk fældning (fældning, afsnit 2.1), aktivt kulfilter (kul, Afsnit 0) og biologisk skrubber med regeneration uden for skrubberen (bio-metode 2, afsnit 2.3).

**TABEL 5-3 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL PSA-OPGRADERING. TALLET ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENETEKNOLOGIEN ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	PSA(A)	PSA(B)	PSA(C)	PSA(D)	PSA(E)	PSA(F)
Fældning	1	1		1		
Bio (metode 2)	2		1	2		1
Kul	3	2	2		1	
Koncentration efter rensning [ppm]	0	0	0	25	0	25

Brug af kombination PSA(D) eller PSA(F) kræver stor kontrol med den biologiske svovlrenseproces for at overholde producentkravene til koncentrationen af svovlbrinte i biogassen, der ledes til opgradering. Selv små udsving i processen kan have indflydelse på, om der ledes for store mængder svovlbrinte til PSA-enheden. Det er vigtigt, at producentens grænser til H<sub>2</sub>S i biogassen ikke overskides, da der ved overskridelse kan være risiko for beskadigelse af adsorbentmaterialet i opgraderingsanlægget. Derfor anvendes i praksis normalt løsninger, der inkluderer et aktivt kulfilter for at beskytte adsorbenten.

Omkostninger til svovlbrintefjernelse fra biogas til brug i et PSA-opgraderingsanlæg er vist i Figur 5-5 med baggrund i kombinationerne vist i Tabel 5-3.



FIGUR 5-4 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL SVOVLFJERNELSE PR. NM<sup>3</sup> BEHANDLET BIOGAS, NÅR BIOGASSEN SKAL OPGRADERES MED ET PSA-ANLÆG. OMKOSTNINGERNE ER BASERET PÅ LEVERANDØROPLYSNINGER OG PÅ RENSEKOMBINATIONERNE VIST I TABEL 5-3.

Fra figuren fremgår det, at den laveste omkostning til rensning af biogas med et svovlbrintniveau på 250 ppm, svarende til det niveau, der ofte findes på et biogasanlæg til behandling af spildevandslam, vil være ca. 3-4 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Til dette benyttes en kombination af fældning og aktivt kul, som vil resultere i fuldstændig fjernelse af H<sub>2</sub>S.

For rensning af biogas med et svovlbrintniveau på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, svarende til biogas produceret på et gyllebaseret biogasanlæg, findes de laveste omkostninger til rensning af biogassen at være imellem ca. 4-12 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet. Denne rensningsmetode består af et biologisk filter med ekstern regenerering, dvs. type 2, og vil resultere i et restsvovlbrintniveau

omkring 25 ppm H<sub>2</sub>S. For et PSA-anlæg ønskes i praksis ofte komplet fjernelse, inden gassen føres til opgradering. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne være i intervallet 5-13 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet. Løsningen til rensning vil for hele variationen i flowet bestå af en kombination af et biologisk filter med ekstern regenerering og et aktivt kulfilter.

## 5.4 Aminvaskeanlæg

Ved et aminbaseret opgraderingsanlæg kan der være flere muligheder for, hvordan svovlbrinte fjernes fra biogassen. Hvor nogle producenter stiller krav til indholdet af svovlbrinte i biogassen, der ledes til opgraderingsanlægget, tillader andre, at svovlbrinten fjernes i selve opgraderingsprocessen.

### 5.4.1 Aminvaskeanlæg med krav til svovlbrinteindholdet i biogassen

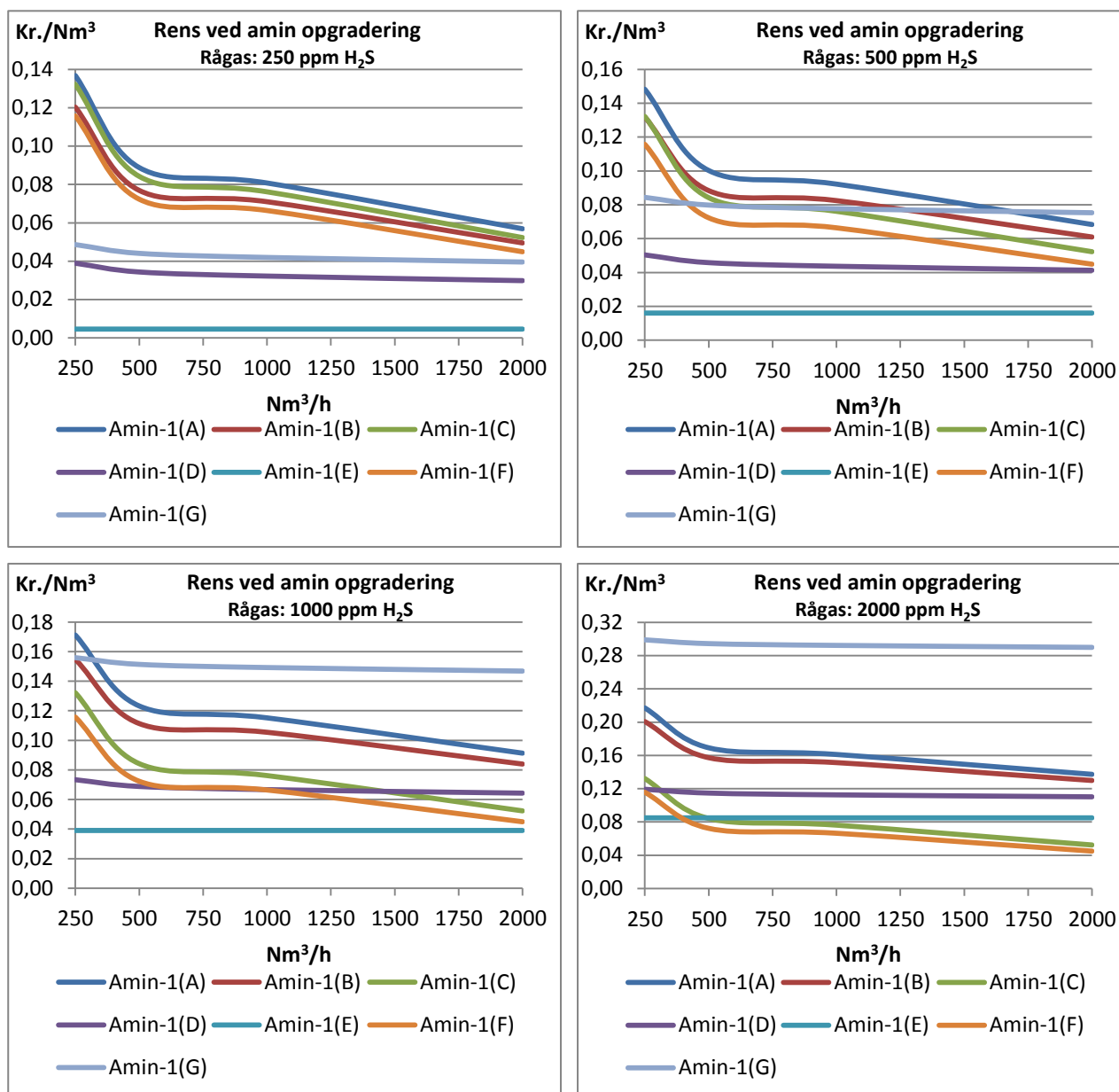
I et aminvaskeanlæg, hvor der stilles krav til svovlindholdet i biogassen, er det nødvendigt at foretage rensning inden opgraderingsanlægget, hvis svovlbrinteindholdet i den rå biogas er større end det tilladte. Typisk kan et krav være et svovlbrinteniveau på under 300 ppm. Da et amin-opgraderingsanlæg ikke fjerner ilt, er det nødvendigt at benytte en svovlfjernelsesmetode, hvor der ikke tilføres mere ilt til biogassen end tilladt i den opgraderede biogas.

For at overholde kravene til biogassen, der føres til amin-opgraderingsanlæg, er det muligt at anvende rensemetoder baseret på en kombination af kemisk fældning (fældning, afsnit 2.1), aktivt kulfilter (kul, afsnit 0) og biologisk skrubber med regeneration uden for skruberne (afsnit 2.3.2). Et overblik over de umiddelbare kombinationer af svovlfjernelsesmetoder, der kan benyttes inden opgraderingsanlægget, er vist i Tabel 5-4. Som det ses fra tabellen, er kombinationerne af svovlfjernelsesmetoder meget lig de metoder, der kan benyttes til et PSA-anlæg. Yderligere vil der dog også være mulighed for at benytte jernklorid, kombination Amin-1(E), da svovlbrintegrænsen for det aktuelle aminanlæg er højere end det niveau, jernklorid vil give.

Med udgangspunkt i svovlfjernelseskombinationerne i Tabel 5-4, er der i Figur 5-5 vist beregnede omkostninger til svovlfjernelse.

**TABEL 5-4 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL AMIN-OPGRADERINGSANLÆG MED KRAV OM < 300 PPM H<sub>2</sub>S I DEN TILFØRTE BIOGAS. TALLET ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN**

Mulighed	Amin-1(A)	Amin-1(B)	Amin-1(C)	Amin-1(D)	Amin-1(E)	Amin-1(F)	Amin-1(G)
<b>Fældning</b>	1	1		1	1		
<b>Bio før opgr. (metode 2)</b>	2	2	1			1	
<b>Aktivt kul</b>	3		2	2			1
<b>Koncentration efter rensning [ppm]</b>	0	25	0	0	150	25	0



FIGUR 5-5 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL SVOVLFJERNELSE PR. NM<sup>3</sup> BEHANDLET BIOGAS, NÅR BIOGASSEN SKAL OPGRADERES MED ET AMIN-OPGRADERINGSANLÆG, SOM HØJST TILLADER 300 PPM H<sub>2</sub>S I BIOGASSEN. OMKOSTNINGERNE ER BASERET PÅ LEVERANDØROPLYSNINGER OG PÅ RENSEKOMBINATIONERNE VIST I TABEL 5-4.

Fra figuren fremgår det, at den laveste omkostning til rensning af biogas med et svovlbrinteniveau på 250 ppm, svarende til det niveau, der ofte findes på et biogasanlæg til behandling af spildevandsslam, vil være ca. 0,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Til dette benyttes en kombination af fældning, som vil resultere i et restsvovlbrinteniveau omkring 150 ppm. Ønskes komplet fjernelse inden anlægget, vil omkostningerne være omkring 3-4 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas og være en renses-kombination bestående af fældning og aktivt kulfilter.

For rensning af biogas med et svovlbrinteniveau på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, svarende til biogas produceret på et gyllebaseret biogasanlæg, findes de laveste omkostninger til rensning af biogassen at være imellem ca. 4,5-og 8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas, afhængig af flowet. Afhængig af flowet vil rensemetoden enten være fældning, som vil resultere i et restsvovlbrinteniveau på 150 ppm eller et biologisk filter med ekstern regenerering, dvs. metode 2, og resultere i et restsvovlbrinteniveau på ca. 25 ppm. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne til rensning være imellem 5-12 øre pr.

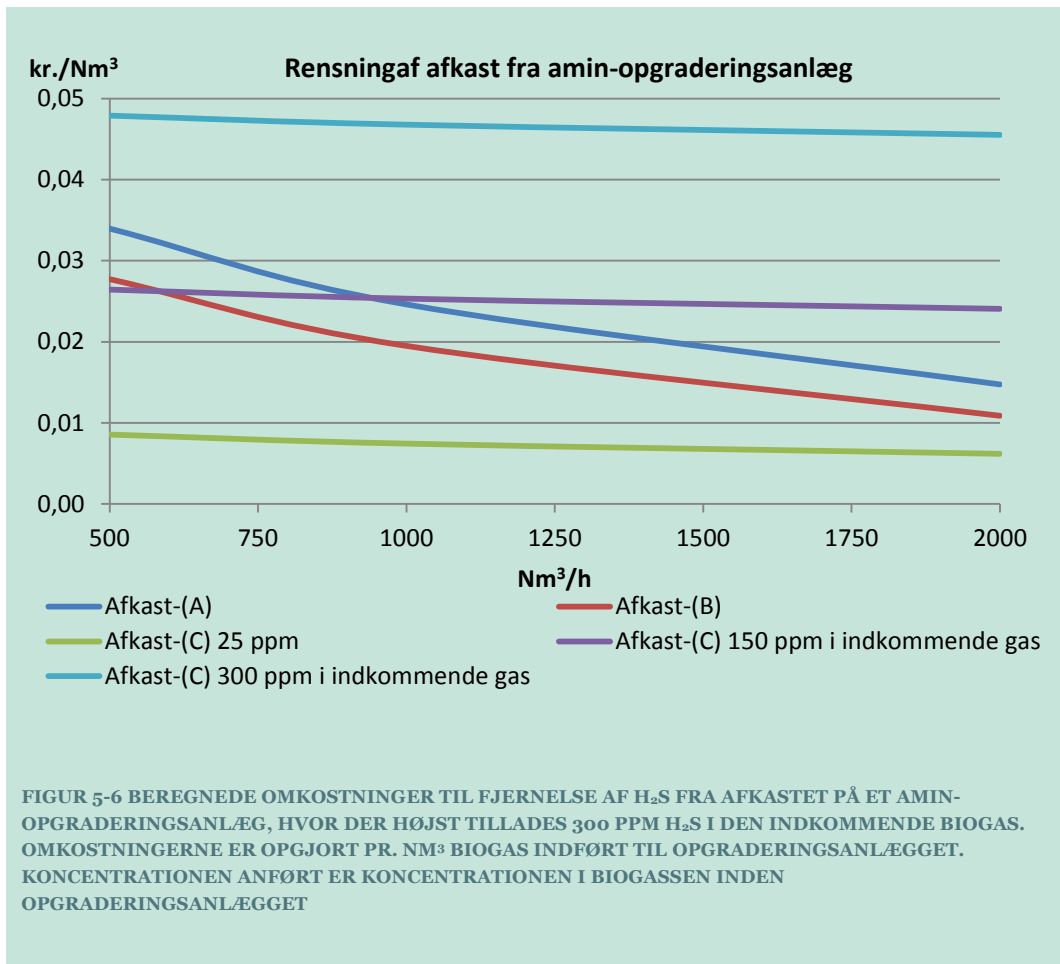
behandlet m<sup>3</sup> biogas. Afhængig af flowet vil rensemetoden bestå af enten fældning kombineret med et aktivt kulfilter eller et biologisk filter med ekstern regenerering i kombination med et aktivt kulfilter.

Ledes svovlbrinte til et amin-opgraderingsanlæg, vil denne, jf. afsnit 2.5, være at finde i afkastluften og resultere i en potentiel svovludledning. Da et opgraderingsanlæg er klassificeret som et procesanlæg, skal kravene fra bl.a. luftvejledningen overholdes, se afsnit 0. Det sætter en lav grænse for, hvor meget svovlbrinte der må udledes, og kræver derfor, at afgangsstrømmen behandles. Dette kan enten gøres ved at fjerne svovlbrinten ved rensning eller oxidere denne til svovldioxid. Ved omdannelse til SO<sub>2</sub> stilles der i luftvejledningen også krav til udledningen, jf. afsnit 0, hvorfor det kan være nødvendigt at begrænse mængden eller koncentrationen for at overholde luftvejledningens massestrømsgrænse eller emissionsgrænseværdi.

Udnyttes det, at opgraderingsanlægget kan behandle biogas med et svovlbrinteindhold på 300 ppm, og at afkastluften oxideres, vil det resultere i en svovludledning på ca. 860 mg SO<sub>2</sub> pr. m<sup>3</sup> biogas ført til opgradering. For at undgå denne emission er det relevant at se på rensning af afkastluften. Til rensning af afkastluften kan man benytte biologisk rensning af begge typer samt aktivt kul. Da det ikke er kritisk, om der tilsættes ilt til biogassen, vil der kun være fokus på det biologiske filter med de laveste omkostninger, dvs. det traditionelle filter. Det giver mulighederne som vist i Tabel 5-5. Samme forbehold som tidligere beskrevet gør sig gældende. De beregnede omkostninger til svovlfjernelse fra afkastluften fra et aminbaseret opgraderingsanlæg er angivet i Figur 5-6.

**TABEL 5-5 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL BRUG PÅ AFKASTET FRA ET AMIN-OPGRADERINGSANLÆG, HVOR DER STILLES KRAV OM < 300 PPM H<sub>2</sub>S I DEN INDKOMMENDE BIOGAS. TALLET ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	Afkast- (A)	Afkast- (B)	Afkast- (C)
<b>Bio</b>	1	1	
<b>Aktivt kul</b>	2		1
<b>Koncentration efter rensning [ppm]</b>	0	25	0



Figuren viser, at hvis afkastet indeholder H<sub>2</sub>S i en koncentration svarende til 300 ppm i den gas, der ledes til opgradering, vil omkostningen til komplet H<sub>2</sub>S-fjernelse være 1,5-3,5 øre pr. m<sup>3</sup> biogas, som vil opnås med en kombination af biologisk rensning efterfulgt af et aktivt kulfilter. Er koncentrationen i biogassen, der ledes til anlægget, derimod 150 ppm, svarende til fældning, vil omkostningerne være ca. 1,5-2,7 øre pr. m<sup>3</sup> biogas. Her vil rensemetoden enten være en kombination af et biologisk filter med aktivt kulfilter eller et aktivt kulfilter alene.

Hvis det ikke ønskes at fjerne de sidste 25 ppm, der er i gassen efter biologisk rensning, reduceres omkostningen til rensning med ca. 0,5-1 øre/m<sup>3</sup> biogas afhængig af biogasflow.

Ved at sammenligne Figur 5-5 og Figur 5-6 fremgår det, at det er generelt kan være billigere at fjerne svovl efter opgradering end før opgradering. Forskellen er dog beskeden. Dette gælder dog kun, hvis koncentrationen af H<sub>2</sub>S i rå biogas er så lav at rensning før opgradering ikke er påkrævet.

#### 5.4.2 Aminvaskeanlæg uden krav til svovlbrinteindholdet i biogassen

Benyttes der et aminbaseret opgraderingsanlæg, hvor der ikke sættes grænser for indholdet af svovlbrinte i den indkommende biogas, giver det større frihed til valg af rensemetode. Man kan vælge at anvende de samme rensemetoder som ved et anlæg, hvor der stilles krav til biogassen, men yderligere er der også mulighed for at lade opgraderingsanlægget stå for fjernelsen af svovlbrinten fra biogassen. Igen, hvis denne løsning vælges, vil svovlbrinten blive overført til afkaststrømmen, som det så kan være nødvendigt at behandle eller rense for H<sub>2</sub>S, hvis man ikke ønsker emission.

Med muligheden for også at vælge at rense efter opgradering får man større frihed og flere kombinationsmuligheder end for et aminbaseret anlæg, hvor der stilles krav om fjernelse af

svovlbrinte inden anlægget. De umiddelbare kombinationer er vist i Tabel 5-6. Kombinationerne forudsætter, at hvis opgraderingsanlægget benyttes til at fjerne svovlbrinte, vil al svovlbrinten fra biogassen blive fjernet. Er det ikke tilfældet, kan det være nødvendigt med en efterpolering af produktgassen. Der er ikke set på omkostninger eller løsninger til dette, men ved lave koncentrationer kan kulfilter være en mulighed.

**TABEL 5-6 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL ET AMIN-OPGRADERINGSANLÆG UDEN KRAV TIL INDHOLDET AF H<sub>2</sub>S I DEN TILFØRTE BIOGAS. TALLENE ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	Amin -2(A)	Amin -2(B)	Amin -2(C)	Amin -2(D)	Amin -2(E)	Amin -2(F)	Amin -2(G)	Amin -2(H)	Amin -2(I)	Amin -2(J)	Amin -2(K)	Amin -2(L)	Amin -2(M)
<b>Fældning</b>	1	1	1		1			1	1				
<b>Bio før opgr. (metode 2)</b>	2		2	1		1				1			
<b>Aktivt kul før opgr.</b>	3	2		2			1						
<b>Bio, afkast (metode 1)</b>								2			1		1
<b>Aktivt, kul afkast</b>									2	2		1	2
<b>Koncentration efter rensning [ppm]</b>	0	0	25	0	150	25	0	25 (9) <sup>(*)</sup>	0	0	25 (9) <sup>(*)</sup>	0	0

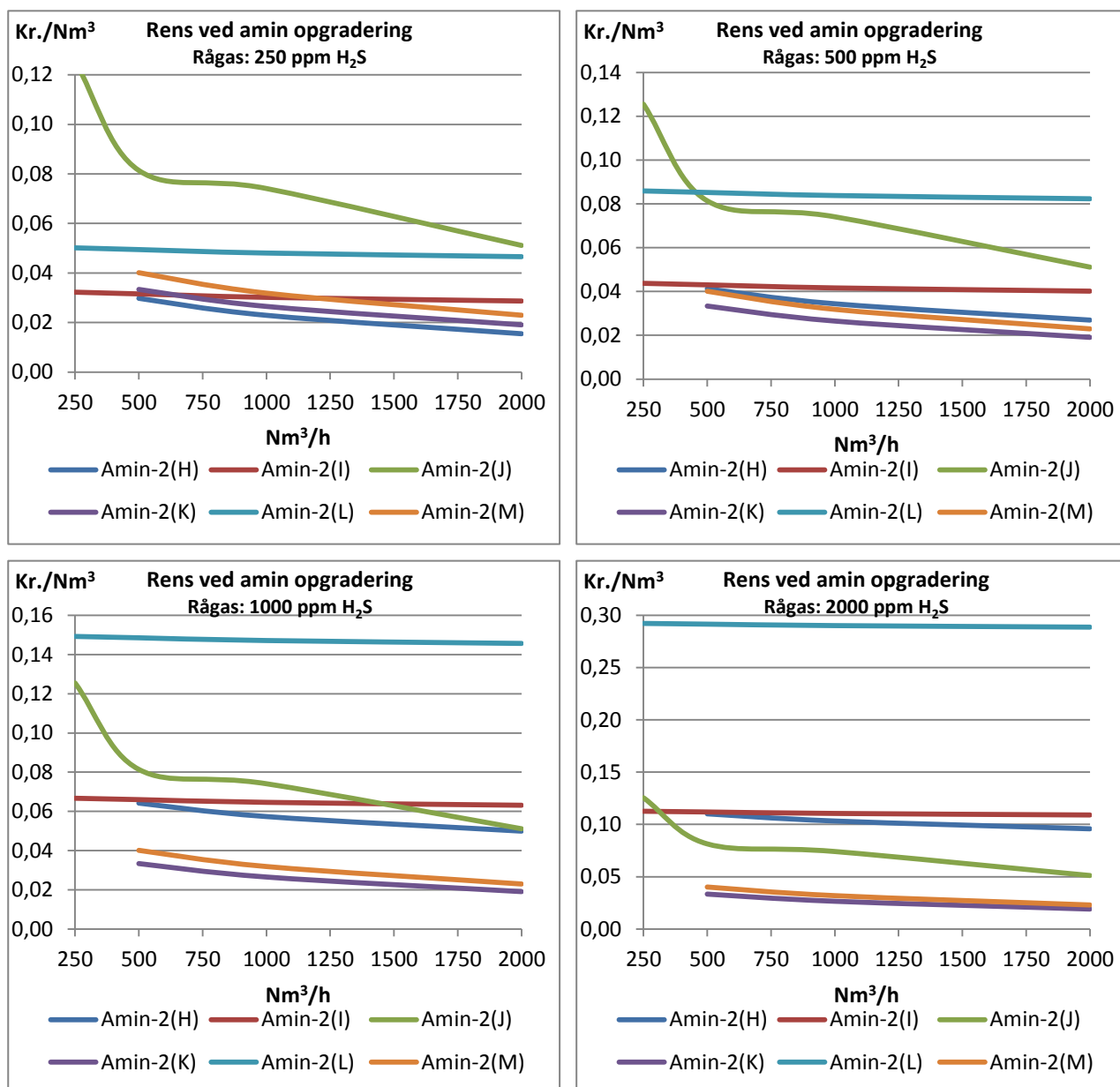
(\*) Omregnet til tilsvarende koncentration i indkommende biogas

Ved fjernelse af svovlbrinten inden opgraderingsanlægget, løsning Amin-2(A) til løsning Amin-2(G), vil svovlfjernelsesløsningerne være de samme for aminanlæggene, hvor der stilles krav < 300 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen, og amin-opgraderingsanlæggene uden egentlige forudsætninger.

Omkostningsoversigterne vil derfor ikke blive opstillet igen. For løsning Amin-2(A) til løsning Amin-2(G) henvises der i stedet til tilsvarendeaminsvovlfjernelseskombination fra afsnit 5.4.1 vist ved Figur 5-5.

For løsning Amin-2(H) til løsning Amin-2(L) er de beregnede omkostninger til svovlbrintefjernelse som vist i Figur 5-7.

Det skal bemærkes, at anvendelse af et aminanlæg til svovlfjernelse kan medføre et øget energiforbrug til opgraderingsprocessen, jf. afsnit 2.5. Dette er inkluderet i de viste beregninger.



FIGUR 5-7 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL SVOVLFJERNELSE PÅ ET AMIN-OPGRADERINGSANLÆG, HVOR DER IKKE STILLES KRAV OM MAKSIMALT INDHOLD AF SVOVLBRINTE I DEN INDKOMMENDE BIOGAS, OG HVOR DELE AF ELLER HELE SVOVLBRINTEFJERNELSEN SKER VED HJÆLP AF OPGRADERINGSANLÆGGET. KOMBINATIONERNE ER OPSTILLET JF. TABEL 5-6.

Fra omkostningsberegningerne fremgår det, at den laveste omkostning til rensning af biogas med et svovlbrinteniveau på 250 ppm, svarende til det niveau, der ofte findes på et biogasanlæg til behandling af spildevandslam, vil være ca. 0,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Til dette benyttes fældning, som vil resultere i et restsvovlbrinteniveau omkring 150 ppm. Ønskes komplet fjernelse af svovlbrinte, fås en omkostning mellem 2,5-3 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Løsningerne til rensningen vil være afhængig af flow og bestå enten af fældning kombineret med et aktivt kulfilter på afkastet eller en kombination med et traditionelt biologisk filter og et aktivt kulfilter, begge monteret på afkastet.

For rensning af biogas med et svovlbrinteniveau på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, svarende til biogas produceret på et gyllebaseret biogasanlæg, findes de laveste omkostninger til rensning af biogassen at være mellem ca. 2-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas, afhængig af flowet. Afhængig af flowet vil



rensemetoden enten være fældning, som vil resultere i et restsvovlbrinteniveau på 150 ppm, eller et traditionelt biologisk filter monteret på afkastet, som resulterer i et restsvovlbrinteniveau på ca. 25 ppm i afkastgassen. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne til rensning være mellem 2,5-11 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Afhængig af flowet vil rensningsmetoden bestå af enten fældning kombineret med et aktivt kulfilter på afkastet eller en kombination på afkastet med traditionelt biologisk filter og et aktivt kulfilter.

## 5.5 Vandskrubberanlæg

Da hver producent af vandkrubberopgraderingsanlæg har egne grænser for det tilladte svovlbrinteniveau i biogassen, vil der være variation i de mulige svovlfjernelsesløsninger. Der er derfor undersøgt omkostninger til svovlfjernelse for vandkrubberanlæg, der har krav om maksimalt 300 ppm i biogassen, og et vandkrubberanlæg, hvor der er krav om maksimalt 2000 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen.

### 5.5.1 Vandskrubber med krav til H<sub>2</sub>S < 300 ppm

I et vandkrubberanlæg, hvor der stilles krav til svovlindholdet i biogassen, er det nødvendigt at foretage rensning inden opgraderingsanlægget, hvis svovlbrinteindholdet i den rå biogas er større, end producenten tillader. Et typisk krav kan være et svovlbrinteniveau på højst 300 ppm. Da et vandkrubberopgraderingsanlæg ikke fjerner ilt, er det nødvendigt at benytte en svovlfjernelsesmetode, hvor der ikke tilføres mere ilt til biogassen end tilladt i den opgraderede biogas.

For at overholde et krav om < 300 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen, der føres til opgraderingsanlægget, er det muligt at anvende rensningsmetoder baseret på en kombination af kemisk fældning, aktivt kulfilter og biologisk skrubber med regeneration uden for skrubberen. Et overblik over de umiddelbare kombinationer af svovlfjernelsesmetoder, der kan benyttes inden opgraderingsanlægget, er vist i Tabel 5-7. Det ses fra tabellen, at de mulige kombinationer af svovlfjernelsesmetoder er de samme metoder, som kan benyttes ved et aminbaseret opgraderingsanlæg, hvor der stilles krav til indholdet af H<sub>2</sub>S i den indkommende biogas. Det skyldes, at forudsætningerne for amin- og vandkrubberanlæggene i forhold til svovl, iltindhold og andre krav til gassen er antaget at være ens. Da svovlfjernelsesmetoderne er ens, henvises til de estimerede omkostninger for aminbaserede opgraderingsanlæg med krav til biogassen, afsnit 5.4.1, hvor de anslåede omkostninger ses i Figur 5-5.

**TABEL 5-7 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL ET VANDSKRUBBEROPGRADERINGSANLÆG, HVOR DER STILLES KRAV OM <300 PPM H<sub>2</sub>S I DEN TILFØRTE BIOGAS. TALLENE ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN. DER SES SAMME KOMBINATIONSMULIGHEDER SOM FOR ET AMIN-OPGRADERINGSANLÆG MED SAMME KRAV TIL DEN INDKOMMENDE BIOGAS.**

Mulighed	Vand-1(A)	Vand-1(B)	Vand-1(C)	Vand-1(D)	Vand-1(E)	Vand-1(F)	Vand-1(G)
Fældning	1	1		1	1		
Bio (metode 2)	2	2	1			1	
Aktivt kul	3		2	2			1
Koncentration efter rensning [ppm]	0	25	0	0	150	25	0

Ledes der svovlbrinte til et vandskrubberopgraderingsanlæg, vil denne, jf. afsnit 2.4, være at finde i afkaststrømmen og resultere i en svovludledning. Som for et aminbaseret opgraderingsanlæg er et vandskrubberopgraderingsanlæg klassificeret som et procesanlæg, og samme forhold gør sig gældende, se afsnit 5.4.2 for aminbaseret opgraderingsanlæg.

Det giver mulighederne som vist i Tabel 5-8. Det ses, at kombinationsmulighederne er de samme for et amin- og et vandskrubberanlæg, men omkostningerne vil ikke være ens. Det skyldes, at hvor afkastet fra et amin-opgraderingsanlæg primært vil bestå af CO<sub>2</sub>, jf. 2.5, vil der i afkastet fra et vandskrubberanlæg tilføres en betydelig mængde luft, jf. 2.4. Der skal derfor tages højde for den større gasmængde, der skal behandles.

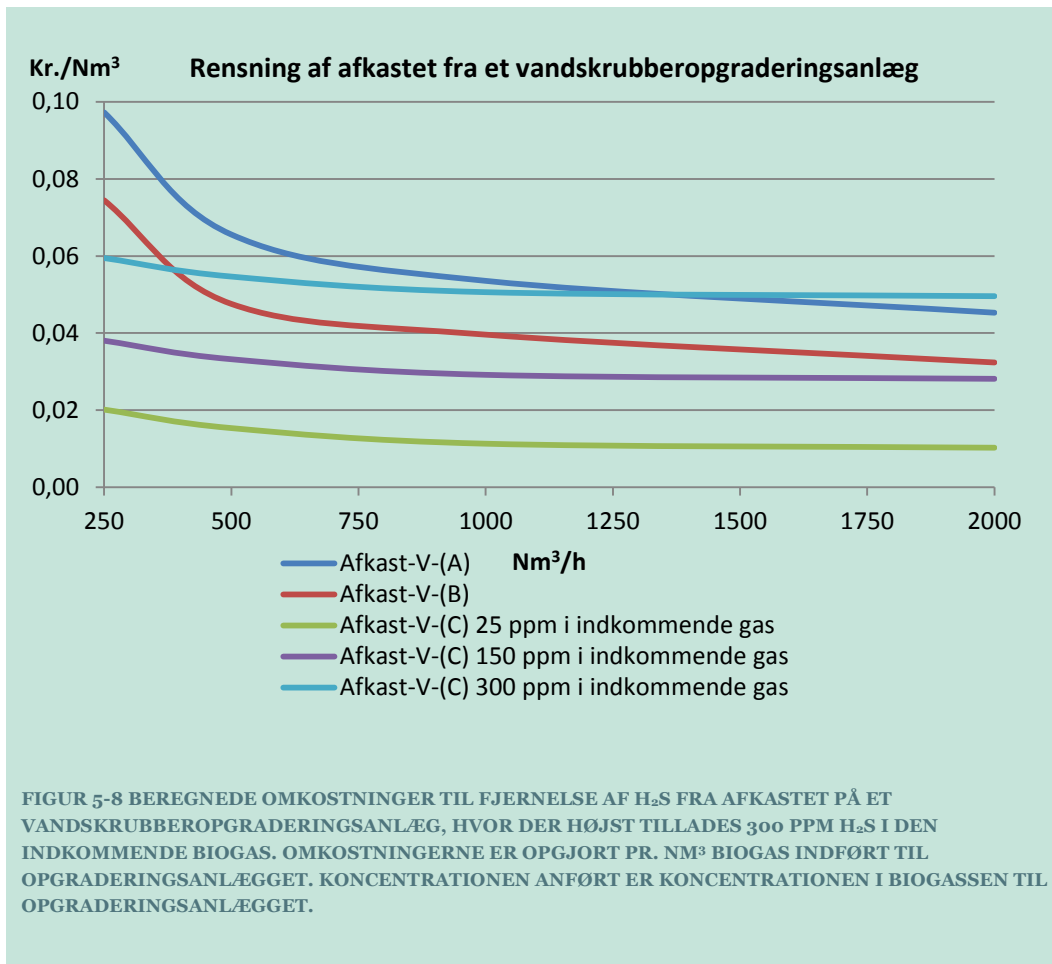
Figur 5-8 viser de beregnede omkostninger til svovlbrintefjernelse fra afkastet på et vandskrubberbaseret opgraderingsanlæg. Omkostningerne er opgjort pr. Nm<sup>3</sup> biogas, der behandles.

Figuren viser, at hvis afkastet indeholder H<sub>2</sub>S i en koncentration svarende til 300 ppm i den gas, der ledes til opgradering, vil omkostningen til komplet H<sub>2</sub>S fjernelse være ca. 3,5-6 øre pr. m<sup>3</sup> biogas, som, afhængig af flowet, vil opnås med en kombination af biologisk rensning efterfulgt af et aktivt kulfilter eller aktivt kulfilter alene. Er koncentrationen i biogassen, der ledes til anlægget, derimod 150 ppm, svarende til fældning, vil omkostningerne være 3-4 øre pr. m<sup>3</sup> biogas. Her vil rensemetoden bestå i et aktivt kulfilter.

Hvis det i afkastet ikke ønskes at fjerne de sidste 25 ppm, der er i gassen efter biologisk rensning, reduceres omkostningen til rensning med ca. 1-2 øre/m<sup>3</sup> biogas, afhængig af biogasflow.

**TABEL 5-8 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL BRUG PÅ AFKASTET FRA ET VANDSKRUBBEROPGRADERINGSANLÆG, HVOR DER STILLES KRAV OM < 300 PPM H<sub>2</sub>S I DEN INDKOMMENDE BIOGAS. TALLET ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	Afkast-V- (A)	Afkast-V- (B)	Afkast-V- (C)
<b>Bio</b>	1	1	
<b>Aktivt kul</b>	2		1
<b>Koncentration efter rensning [ppm]</b>	0	25	0



### 5.5.2 Vandskrubber med krav til H<sub>2</sub>S < 2000 ppm

Der findes også fabrikker af vandskrubberanlæg, som tillader en større mængde svovlbrinte i biogassen. Det vil give større frihedsgrad i valg af svovlfjernelsesmetoder. Naturligt kan det vælges at anvende de samme rensemetoder som ved et anlæg, hvor der stilles større krav til biogassen, men yderligere er der også mulighed for at lade opgraderingsanlægget stå for fjernelsen af svovlbrinten fra biogassen. Hvis denne løsning vælges, vil svovlbrinten overføres til afkaststrømmen, som det så vil være nødvendigt at behandle eller rense for H<sub>2</sub>S, hvis denne ønskes fjernet.

Med muligheden for også at vælge at rense efter opgradering får man større frihed og flere kombinationsmuligheder end for et vandskrubberanlæg, hvor der stilles krav om fjernelse af svovlbrinte inden anlægget. De umiddelbare kombinationer er vist i Tabel 5-9. Det forudsættes, at hvis vandskrubberopgraderingsanlægget benyttes til at fjerne svovlbrinte, vil al svovlbrinten fra biogassen blive fjernet.

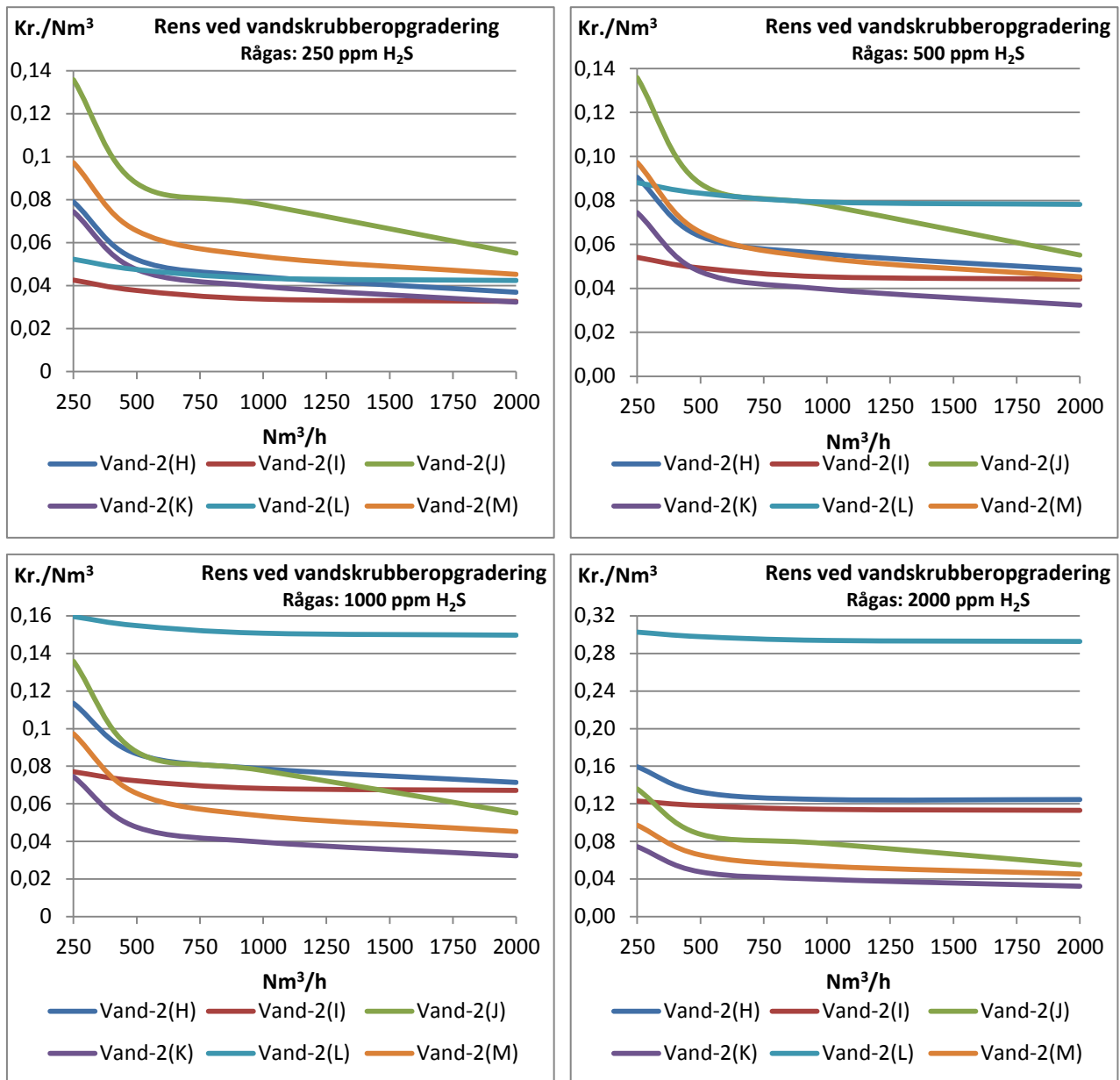
**TABEL 5-9 RELEVANTE KOMBINATIONER AF SVOVLFJERNELSESTEKNOLOGIER I FORBINDELSE MED BIOGAS TIL ET VANDSKRUBBEROPGRADERINGSANLÆG UDEN KRAV TIL INDHOLDET AF H<sub>2</sub>S I DEN TILFØRTE BIOGAS. TALLENE ANGIVER, I HVILKEN RÆKKEFØLGE SVOVLRENSSETEKNOLOGIERNE ER PLACERET I FORHOLD TIL HINANDEN.**

Mulighed	Vand -2(A)	Vand -2(B)	Vand -2(C)	Vand -2(D)	Vand -2(E)	Vand -2(F)	Vand -2(G)	Vand -2(H)	Vand -2(I)	Vand -2(J)	Vand -2(K)	Vand -2(L)	Vand - 2(M)
<b>Fældning</b>	1	1		1	1			1	1				
<b>Bio, før opgr. (metode 2)</b>	2	2	1			1				1			
<b>Aktivt kul, før opgr.</b>	3		2	2			1						
<b>Bio, afkast (metode 1)</b>								2			1		1
<b>Aktivt kul, afkast</b>									2	2		1	2
<b>Koncentration efter rensning [ppm]</b>	0	25	0	0	150	25	0	25 (44) <sup>(*)</sup>	0	0	25 (44) <sup>(*)</sup>	0	0

<sup>(\*)</sup> Omregnet til tilsvarende koncentration i indkommende biogas

Ved fjernelse af svovlbrinten inden opgraderingsanlægget, løsning Vand-2(A) til løsning Vand-2(G), vil svovlfjernelsesløsningerne være de samme som for et aminbaseret anlæg eller et vandskrubberanlæg, hvor der stilles krav om maksimalt 300 ppm H<sub>2</sub>S i biogassen, og derfor have tilsvarende omkostninger. Omkostningsoversigterne vil derfor ikke blive opstillet igen. For løsning Vand-2(A) til løsning Vand-2(G) henvises der i stedet til tilsvarende kombinationer for aminanlægget fra afsnit 5.4.1 vist ved Figur 5-5.

For løsning Vand-2(H) til løsning Vand-2(L), er de estimerede omkostninger til svovlbrintefjernelse vist i Figur 5-9.



FIGUR 5-9 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL SVOVLBRINTEFJERNELSE FRA BIOGAS PÅ ET VANDSKRUBBEROPGRADERINGSANLÆG, DER TILLADER FJERNELSE AF SVOVLBRINTE I OPGRADERINGSANLÆGGET. OMKOSTNINGERNE I FIGURERNE ER, HVOR DELE AF ELLER HELE SVOVLBRINTEFJERNELSEN SKER PÅ AFKASTSIDEN.

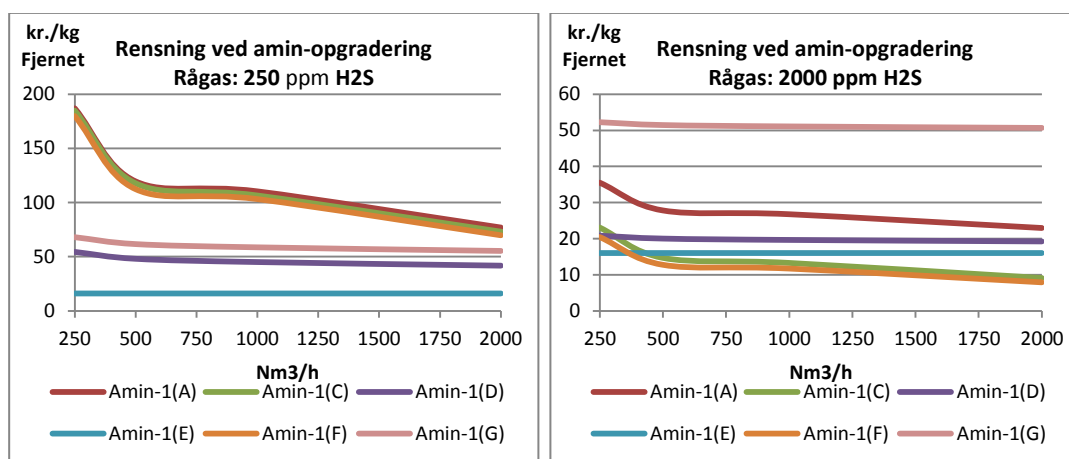
Fra omkostningsberegningerne fremgår det, at den laveste omkostning til rensning af biogas med et svovlbrinteniveau på 250 ppm, svarende til det niveau, der ofte findes på et biogasanlæg til behandling af spildevandslam, vil være ca. 0,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Til dette benyttes fældning, som vil resultere i et restsvovlbrinteniveau omkring 150 ppm. Ønskes komplet fjernelse af svovlbrinte, fås en omkostning imellem 3- 4 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Løsningerne til rensningen vil bestå i rensning med fældning kombineret med et aktivt kulfilter. Det aktive kulfilter kan med fordel placeres inden opgraderingsanlægget, da der derved skal behandles en mindre gasmængde, end hvis filteret placeres på afkastet. Den større mængde gas, der skal behandles, skyldes tilsætning af afdrivningsluft i stripperen.

For rensning af biogas med et svovlbrintniveau på 2000 ppm H<sub>2</sub>S, svarende til biogas produceret på et gyllebaseret biogasanlæg, findes de laveste omkostninger til rensning af biogassen at være ca. 3,5-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas, afhængig af flowet. Opgraderingsanlægget vil her fjerne svovlbrinten fra biogassen og overføre det til afkastet, som efterfølgende vil behandles med et traditionelt biologisk filter. Det vil resultere i at afkastet indeholde ca. 25 ppm H<sub>2</sub>S. Ønskes komplet fjernelse af svovlbrinten, vil omkostningerne ligge imellem 5-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas. Renseløsningen vil her være, at et traditionelt biologisk filter i kombination med et aktivt kulfilter monteres på afkastet.

## 5.6 Omkostninger i forhold til udledning

Ligesom der er sundhedsrelaterede omkostninger ved udledning af svovl, er der omkostninger til fjernelse af svovl. Analysen har vist, at det altid vil være muligt at reducere svovludledningen med en omkostning, der er lavere end de sundhedsrelaterede omkostninger ved svovludledning.

Dette er illustreret i Figur 5-10, der viser omkostninger til svovlfjernelse. Figureerne viser det samme som Figur 5-4. I Figur 5-4 er omkostningerne angivet pr. biogasmængde, der behandles, og i nedstående er omkostningen angivet pr. kg SO<sub>2</sub>-ækvivalent, der fjernes og dermed ikke efterfølgende medfører eksterne sundhedsrelaterede omkostninger. Herved er det muligt at sammenholde sparede eksterne omkostninger og omkostninger til svovlfjernelse. Det ses, at det i alle viste tilfælde vil være muligt at fjerne H<sub>2</sub>S til omkostninger lavere end 73 kr./kg (SO<sub>2</sub>-ækvivalent), hvilket er de eksterne omkostninger forbundet med SO<sub>2</sub>-emission.



FIGUR 5-10 OMKOSTNING TIL RENSNING AF BIOGAS VED FORSKELLIGE KOMBINATIONER AF RENSOTEKNOLOGIER. KOMBINATIONERNE ER VIST I TABEL 5-4. FIGUREN PRÆSENTERER SAMME DATA SOM ANGIVET I FIGUR 5-5. DE ER HER ANGIVET PR. MÆNGDE SVOVL (SO<sub>2</sub>-ÆKVIVALENT) FJERNET OG IKKE PR. M<sup>3</sup> BIOGAS BEHANDLET.

## 5.7 Efterpolering

I forbindelse med bl.a. svovlrensning tales der om efterpolering. Med dette menes der i denne forbindelse fjernelse af den H<sub>2</sub>S, der måtte være efter den primære rensning.

I de ovenstående beregninger er der som vist i Tabel 5-1 regnet med, at rest-H<sub>2</sub>S-niveauet efter et biologisk filter er 25 ppm og efter rensning med kemisk fældning 150 ppm.

Efterpolering kan foretages ved rensning med aktivt kul. Det bør dog vurderes, om det er økonomisk fornuftigt. Ud fra et driftsøkonomisk synspunkt er der ikke grund til at rense længere

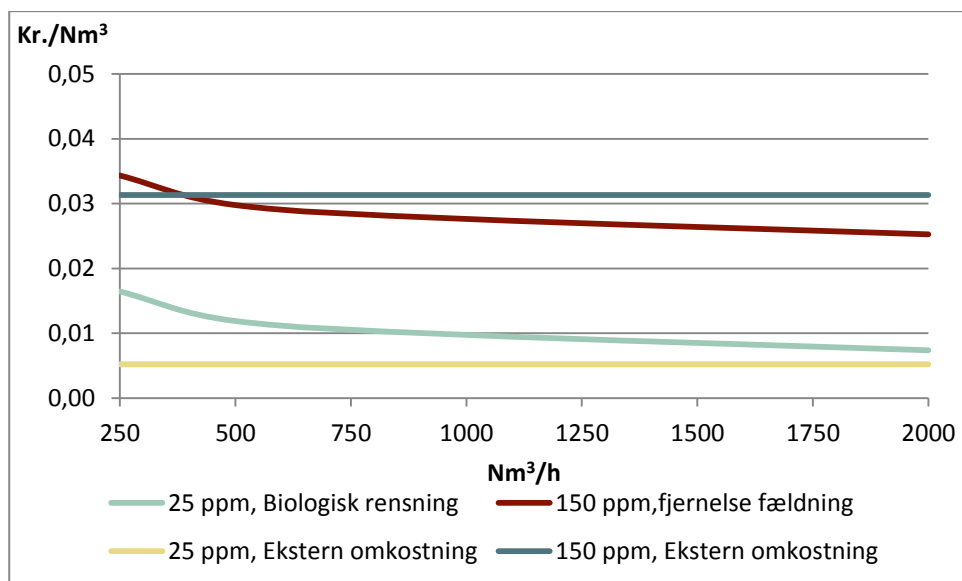
ned end til de formelle krav defineret af lovmæssige krav eller af tekniske specifikationer. Disse krav kan som oftest overholdes uden efterpolering med de løsninger, der er regnet på i ovenstående.

Det er tidligere angivet, at udledning af SO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S er forbundet med en ekstern omkostning på 73 kr./kg (SO<sub>2</sub>-ækvivalent). Omkostninger til efterpolering fra hhv. 25 ppm, svarende H<sub>2</sub>S-koncentrationen efter biologisk rensning, og 150 ppm, svarende til H<sub>2</sub>S-koncentrationen efter rensning med kemisk fældning, er vist i Figur 5-11. Disse omkostninger er vist sammen med de relaterede eksterne omkostninger ved samme koncentrationer.

Heraf fremgår det, at omkostning til efterpolering af en gas med 150 ppm H<sub>2</sub>S er 2,5 – 3,5 øre/Nm<sup>3</sup> biogas. Det ses også, at for gasflow større end 400 Nm<sup>3</sup>/h er omkostningerne til fjernelse lavere end de velfærdsøkonomiske omkostninger i form af eksterne omkostninger ved at udlede restsvovlen.

Er den primære rensning sket vha. biologisk rensning, er situationen omvendt. Her vil omkostninger til fjernelse være højere end de eksterne omkostninger ved udledning af de 25 ppm.

Det skal dog bemærkes, at beregningerne er baseret på et målt gennemsnitlig H<sub>2</sub>S-indhold på 25 ppm efter rensning med biologisk filter. Et korrekt designet biologisk filter vil ofte kunne reducere H<sub>2</sub>S-indholdet et lavere niveau. Derfor kan omkostningerne til efterpolering være lavere end angivet i Figur 5-11. Tilsvarende vil fældning også kunne reducere til et lavere niveau end de 150 ppm, som anvendt i beregningerne. Det vil dog kræve øget dosering af fældningsmiddel.



FIGUR 5-11 BEREGNEDE OMKOSTNINGER TIL AT FJERNE RESTMÆNGDE AF H<sub>2</sub>S EFFER HHV. BIOLOGISK RENSNING OG RENSNING VHA. KEMISK FÆLDNING. DISSE ER SAMMLIGNET MED EKSTENE OMKOSTNINGER FORBUNDET MED UDLEDNING AF REST-H<sub>2</sub>S EFTER PRIMÆR RENSNING.

## 5.8 Opsummering af valg af svovlrensemetode

Som udgangspunkt er der ikke en svovlfjernelsesmetode, der altid vil udgøre den billigste løsning. Der vil være flere faktorer, såsom svovlmængde, gasflow og krav til gassen, der påvirker valget af løsningen og de tilsvarende omkostninger. Der er dog visse tendenser, der er gældende.

Ved lave svovlmængder er der stor variation i, hvilken løsning der er økonomisk optimal, og det er vigtigt at overveje løsninger ud fra aktuelle leverandøroplysninger, omkostninger og forventninger til prisudviklingen på forbrugsstoffer, fx aktivt kul og jernklorid.

For større svovlmængder er der en tendens mod, at biologiske filtre har de laveste omkostninger.

Ved valg af løsning er det vigtigt at have kendskab til, hvilke svovlniveauer der kan forventes, krav til den rensede gas, herunder anvendelse, og fremtidige planer for udvikling af biogasanlægget. Løsningen med fældning i rådnetanken har stor skalerbarhed, hvorimod fx et biologisk filter er dimensioneret til et fastlagt maksimalt flow og svovlmængde. Ved benyttelse af et biologisk filter er det derfor ekstra vigtigt at have en eventuel fremtidig udvidelse med i planlægningsfasen samt overveje, om det er økonomisk attraktivt med et større filter, eller om et senere supplement med en anden rensemetode vil medføre lavere omkostninger.

Til biogas, der skal opgraderes og injiceres til naturgasnettet, vil svovlfjernelsesmetoden ofte være en kombination af flere teknologier for at opnå de laveste omkostninger til svovlfjernelse og samtidig overholde kravene til netinjektion.

Det vil i mindre grad være tilfældet, hvis gassen anvendes til kraftvarme. Det skyldes, at motorfabrikanter tillader mere svovl i biogassen end tilladt ved injektion i naturgasnettet.

Når anlægget designes, er det vigtigt at inddrage alle leverandørerne, da der er stor forskel i krav til gassen. Især for opgradering med amin- eller vandskrubberanlæg er der set stor variation i den tilladte svovlkoncentration i den indkommende gas, og hvilken koncentration leverandøren vil garantere at fjerne. Fx kan det resultere i, at den samme svovlfjernelsesløsning ikke er mulig eller økonomisk optimal for to forskellige leverandører af samme opgraderingsteknologi.

Det er vigtigt at bemærke, at de i projektet fremkomne svovlrensninger ikke er de eneste mulige, men kun er de metoder, der fremkommer ud fra rapportens fokus. Ydermere kan der ske udvikling i teknologi samt være løsninger fra producenter, som ikke er fremkommet under udarbejdelse af denne rapport.

### **5.8.1 Generelle omkostninger til svovlfjernelse**

Beregningerne i projektet viser, at omkostningerne til svovlfjernelse generelt ligger lavere end de samfundsøkonomiske omkostninger ved udledning. Der er derfor en samfundsmæssig gevinst ved at foretage svovlfjernelse fra biogas.

For motoranlæg er omkostningerne til fjernelse af svovlbrinte fundet at være imellem 0,5-7 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet. Denne rensning vil medføre, at en mindre mængde svovlbrinte udledes. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne ligge imellem 3-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen.

For et PSA-opgraderingsanlæg vil der ofte kræves komplet fjernelse af svovlbrinte inden opgraderingsanlægget for at undgå beskadigelse af anlægget. Omkostningerne til dette er fundet at ligge imellem 3-13 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen.

For et amin- eller vandskrubberopgraderingsanlæg, hvor der stilles krav om højst 300 ppm i den tilføede gas til opgraderingsanlægget, er omkostningerne til fjernelse fundet at ligge imellem 0,5-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen. Der vil ved denne løsning emitteres en mængde svovlbrinte. Til komplet fjernelse af svovlbrinte er omkostningerne fundet at være 3-12 øre pr. behandlet m<sup>3</sup> biogas.

Svovlbrintefjernelse på et amin-opgraderingsanlæg, der tillader svovlbrinte i den indkommende biogas, kan gøres for 0,5-8,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen. Løsningen vil medføre, at der udledes en mængde svovlbrinte. Ønskes svovlbrinten fuldstændig fjernet, vil omkostningerne til rensning være 2,5-11 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekoncentrationen.



Til svovlbrintefjernelse på et vandskrubberopgraderingsanlæg, der tillader svovlbrinte i biogassen, kan svovlbrintefjernelse gøres for 0,5-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen. Disse løsninger vil resultere i emission af en mængde svovlbrinte. Ønskes komplet fjernelse, vil omkostningerne ligge imellem 3-7,5 øre pr. behandlet m<sup>3</sup>, afhængig af flowet og svovlbrintekonzentrationen.

# Referencer

- [1] Energistyrelsen, »Biogas i Danmark - status, barrierer og perspektiver,« 2014.
- [2] »Biogas Renewable Energy,« Maj 2015. [Online]. Available: [http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas\\_composition.html](http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html).
- [3] M. Nielsen og J. Boll Illerup, »Emissionsfaktorer og emissionsopgørelse for decentral kraftvarme - Eltra PSO projekt 3141. Kortlægning af emissioner fra decentrale kraftvarmeverker.,« Danmarks Miljøundersøgelser, 2003.
- [4] Miljøstyrelsen, »Reduktion af NOx, formaldehyd og lugtgener fra biogasyrede gasmotorer,« 2012.
- [5] Energistyrelsen, »Beregningsmetode til samfundsøkonomiske omkostninger ved virkemidler i klimaplan,« August 2013.
- [6] Arbejdstilsynet, *At-vejledning C.0.1 - Grænseværdier for stoffer og materialer*, 2007.
- [7] Dankalk, [Online]. Available: [http://www.dankalk.dk/files/manager/pdf/dankalk\\_yara\\_svovlbrinte\\_a4\\_trykfil.pdf](http://www.dankalk.dk/files/manager/pdf/dankalk_yara_svovlbrinte_a4_trykfil.pdf).
- [8] J. Bowyer, *Residence Time for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere Literature Search Results*, February 6 2003 .
- [9] C. H. T. P. D. T. Fredric Bauer, »SGC Rapport 2013:270 - Biogas upgrading – Review of commercial technologies,« 2013.
- [10] Fraunhofer UMSICHT, »Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008«.
- [11] »BMBF-Verbundprojekt »Biogaseinspeisung« - Band 4 - Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008,« 2009.
- [12] Desotec, [Online]. Available: <http://www.desotec.com/carbonology/hydrogen-sulfide-removal-from-biogas-part-2/4723/>. [Senest hentet eller vist den 06 02 2015].
- [13] T. Rootselaargroup, Biogas upgrading plants (VPSA), [Online]. Available: <http://www.therootselaargroup.com/our-companies-2/hadetec/products-en-US/products/biogas-upgrading-plants-vpsa-en-US/>. [Senest hentet eller vist den 06 02 2015].
- [14] T. K. Jensen, »Biogas til nettet,« Dansk Gasteknisk Center, Maj 2009.
- [15] D. A. J. B. J. B. B. R. D. S. Ken Krich, »Biomethane from Dairy Waste - A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California,« Juli 2005.
- [16] I. L. a. C. P. S. I. & F.-P. M. Díaz, »Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion,« *Bioresource Technology*, 101, 7724–7730, 2010.
- [17] S. Zafar, » Methods for Hydrogen Sulphide Removal,« [Online]. Available: <http://www.bioenergyconsult.com/hydrogen-sulphide-removal-from-biogas/>. [Senest hentet eller vist den 12 02 2015].
- [18] F. J. P. Z. J. D. M. & K. M. Straka, »Anaerobic fermentation of biomass and wastes with respect to sulfur and nitrogen contents in treated materials,« *Sardinia Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*, pp. 113-117, October 2007.
- [19] *Personlig samtale med leverandør af opgraderingsanlæg*. [Interview]. 26 02 2015.

- [20] Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) , »IEA Bioenergy Task 37 - Country Report Sweden,« Seoul, November 2013.
- [21] Energigas Sverige, »Biogas in Sweden«.
- [22] IEA, »IEA Bioenergy Task 37, Brazil, April 2-4, 2014 Country Report, Germany,« [Online].
- [23] F. Scholwin, Interviewee, *Universität Rostock*. [Interview]. 02 10 2014.
- [24] »Bek. 301 af 25/03/2015«.
- [25] M. Larsen, »Odorantovervågning 2011-2013,« Dansk Gasteknisk Center a/s, 2014.
- [26] DCE, » Emission factors for stationary combustion greenhouse gases and main pollutants for the year 2013,« 01 05 2015. [Online]. [Senest hentet eller vist den 06 02 2015].
- [27] »CAT – Teknisk rundskrivelse 0199 – 99 – 13017/05 DA«.
- [28] *Personlig samtale med Miljøstyrelsen*. [Interview]. 04 11 2014.
- [29] *Personlig samtale med kommunal miljøsagsbehandler*. [Interview]. 19 11 2014.
- [30] European Commission, [Online]. Available: [http://ec.europa.eu/environment/air/clean\\_air\\_policy.htm](http://ec.europa.eu/environment/air/clean_air_policy.htm). [Senest hentet eller vist den 6 11 2014].
- [31] Europa-Parlamentet, »EUR-Lex,« [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/?uri=CELEX%3A52013PC0919>. [Senest hentet eller vist den 2014 11 06].
- [32] »Bekendtgørelse af lov om afgift af svovl - LBK nr 78 af 08/02/2006«.
- [33] T. Kvist, »Analyse af den gasfyrede kraftvarmesektor,« Dansk Gasteknisk Center a/s, 2013. [Online]. Available: <http://www.ens.dk/undergrund-forsyning/el-naturgas-varmeforsyning/elforsyning/analyse-elnettets-funktionalitet>.
- [34] J. de Wit, »Konferenceindlæg på Dansk fjernvarmemøde,« Dansk Gasteknisk Center a/s, 2011.
- [35] »SolrødBiogas,« [Online]. Available: <http://www.solrodbiogas.dk/nyheder/solroed-satser-paa-vedvarende-energi.aspx>. [Senest hentet eller vist den 13 11 2014].
- [36] E. H. D. Robert Lems, »The development of biological desulfurization for polluted air and gas streams,« DMT.
- [37] E. P. A. M. J. J. O. J. A. D. Martin Hagen, »Adding Gas from Biomass to the Gas Grid«.
- [38] M. D. I. P. S. I. L. a. C. & F.-P. F. Fdz.-Polanco, »Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: Pilot plant experience,« *Water Science and Technology*, 60, 3045–3050, 2009.
- [39] J. o. D. A. Benjaminsson, »Uppgradering av biogas. Kursuskompendium,« 08.04.2008.
- [40] *Personlig samtale med leverandør af aktivt kul*. [Interview]. 04 03 2015.
- [41] IEA Bioenergy, »IEA Bioenergy - Task 37,« November 2014. [Online]. Available: <http://www.iea-biogas.net/plant-list.html>. [Senest hentet eller vist den November 2014].
- [42] Danmarks Statistik, [Online]. Available: [www.dst.dk/](http://www.dst.dk/). [Senest hentet eller vist den 9 Januar 2014].
- [43] Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) / Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, »Biogas-Messprogramm II - 61 Biogasanlagen im Vergleich,« 2009.
- [44] Brancheforeningbiogas, [Online]. Available: [http://www.biogasbranchen.dk/Om\\_biogas.aspx](http://www.biogasbranchen.dk/Om_biogas.aspx).
- [45] Beredsakbsstyrelsen , [Online]. Available: <http://www.kemikalieberedskab.dk/upload/ik/865.pdf>.

**Bilag 1: Liste over nye biogasanlæg eller anlæg, der planlægger udvidelse**

<b>Liste over nye biogasanlæg:</b>	<b>Udvidelser af eksisterende anlæg</b>
Bio-Center Gudenå	Blaabjerg
Bioenergi-Vest Borris	BioVækst, Audebo
Bioenergi-Vest Sdr. Vium	Dammen, Lars Bo Thomsen, Hjørring
Bioenergi-Vest Strømmesbøl	Ejnar Kirk
Bionaturgas Korskro	Fangel
Bionaturgas Ørbæk	Filskov
Bjørnkær Agro, Kaj Jensen	Fårborggård I/S
Brørup-Holsted Biogas	Graugaard I/S
Dahlman, Storde Biogas	Hashøj
Djurs Bioenergi, Norddjurs	Holbæk Biogas, Skærbæk, Anders Rosenkvist
Djurs Bioenergi, Syddjurs	Holger Kirketerp, Hjørring
Envo Biogas Tønder	Lemvig
Envo Biogas Aabenraa	Linko Gas
Fritz Husmann	Maabjerg Energy Concept
Fåborg Midtfyn Biogas	OL bioenergy
Grøn Gas Vrå	Ribe Biogas
Hans Martin Westergaard	Rybjerg
Horsens Bioenergi	Studsgaard
Jens Krogh	Thorsø
Madsen Bioenergi I/S	Tovsgaard Biogas, Jens Kirk
Månsson Biogas	Vegger Biogas
Nordfyns Biogas	Vaarst
Nørager Bio- og Miljøanlæg	
Solrød Biogasselskab	
Sønderjysk Biogas	
Thy Øko Energi	
Videbæk Biogas	
Viftrup Biogas	

Kilde: Energistyrelsen, Biogas i Danmark – status, barrierer og perspektiver, ISBN: 978-87-93071-69-8

## Bilag 2: Forudsætninger for økonomiske beregninger

Ved beregning af levetid, kapitalomkostninger, driftsomkostninger mv., er nedenstående forudsætninger benyttet, hvor intet andet er nævnt. For omkostninger til andre forbrugsstoffer, service mv. er leverandørens oplysninger benyttet. Ved udregning af kapitalomkostningerne er låneomkostninger udregnet som et annuitetslån, med rentetilskrivning og terminforfald 1 gang årligt.

Driftstimer pr. år	8600 timer/år * <sup>1</sup>
Dage pr. år	365 dage/år * <sup>1</sup>
Rente	5 % * <sup>1</sup>
Afskrivningsperiode	10 år * <sup>1</sup>
Elpris	0,84 kr./kWh * <sup>2</sup>
Vandpris	20,00 kr./m <sup>3</sup> * <sup>3</sup>
Eurokurs	1 € = 7,5 Kr. * <sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> – Antagelse

\*<sup>2</sup> - Kilde: Dansk Energi - Elforsyningstariffer og elpriser pr. 1. januar 2014, marts 2014

\*<sup>3</sup> – Antagelse. En fordobling eller halvering af vandprisen vil kun påvirke resultaterne med 0-2 %.

**Bilag 3: Spørgeskema udsendt til biogasanlæg**

Årlig biogasproduktion	
Hvordan anvendes biogassen	Kraftvarme lokalt/on-site/sendes ud
Hvordan produceres varme til biogasprocessen (biogasfyret?)	
Hvordan renses biogassen for svovl -Baggrund for dette valg? -driftserfaringer fordele/ulemper -omkostninger	Teknologi (evt. leverandør)
Er der et formelt krav til svovlrensning? (fx krav fra motorleverandør) -hvis ja – hvilket krav? -hvis ja, hvordan måles? -hvis ja, hvor ofte måles (og lagres data)?	Ja/nej
Er der udført målinger af svovl i hhv. rå og rensset gas? -Kan disse stilles til rådighed for undersøgelsen?	Ja/nej  Ja/nej
Hvad er biogassen produceret ud fra?	Gylle Slagteriaffald Spildevandsslam Fast gødning/dybstrøelse Husholdningsaffald glycerol Andet?
Er der fremtidige planer for anlægget? (Udvidelse, opgradering, modificering)	Ja/nej

Må vi kontakte jer i forbindelse med videre arbejde med projekt?	Ja/nej
Vi skal i forbindelse med projektet gennemføre nogle svovlmåling hhv. før og efter rensning. Må vi komme og udtage gasprøver fra jeres anlæg?	Ja/nej

## Bilag 4: Målemetoder

DGC har i projektet benyttet to målemetoder til at fastlægge svovlindholdet i biogassen. Den ene metode er måling med elektrokemiske celler, og den anden metode er måling ved hjælp af gaskromatografi. Målemetoderne vil blive beskrevet i det efterfølgende.

### Spotmålinger med elektrokemisk celle

Til at foretage spotmålinger onsite i biogassen er benyttet to elektrokemiske celler. Fordelen ved at benytte en elektrokemisk celle i forhold til at benytte gaskromatografi er, at målinger kan foretages nemt og hurtigt, med mindre udstyr og med næsten øjeblikkelige resultater.

De elektrokemiske celler er leveret af ExTox Gasmess-Systeme GmbH, og den benyttede sensormodel er af typen Sens H<sub>2</sub>S-3000-EC, en opererende i området 0-1000 ppm H<sub>2</sub>S og en i området 0-5000 ppm H<sub>2</sub>S. Output fra cellerne sker i form af en strøm imellem 4-20 mA. Ved hjælp af ligning 2.4, kan outputstrømmen omregnes til koncentrationen.

$$C_{biogas} = \frac{I_{måling} - I_{nulpunkt}}{I_{kalgas} - I_{nulpunkt}} * C_{kalgas} \quad 5.1$$

Hvor  $C_{biogas}$  er koncentrationen af H<sub>2</sub>S i biogassen i PPM,  $I_{måling}$  er målt strøm på cellen ved biogasmåling,  $I_{nulpunkt}$  er målt strøm på cellen ved nulpunktsmåling,  $I_{kalgas}$  er målt strøm på cellen ved kalibreringsgassen, og  $C_{kalgas}$  er koncentrationen af H<sub>2</sub>S i kalibreringsgassen.

Målingerne udføres ved at føre skiftevis nulgaz, kalibreringsgas og biogas over cellen, til denne giver stabilt output. Nulgaz benyttes både til at skylle cellen for forurening, bl.a. fra målegassen, og også til at finde cellens nulpunkt. Når cellens outputstrøm er stabiliseret, typisk efter ca. 5-10 minutter, noteres outputstrømme, og efter måling af alle gasserne kan koncentrationen bestemmes.

### Gasanalyse med gaskromatografi

For at supplere svovlmålingerne foretaget med de elektrokemiske celler er det ønsket at udføre gasanalyser med gaskromatograf (GC). Til analysen er der udtaget gasprøver på biogasanlæggene, som er bragt til DGC's laboratorium. Prøverne er udtaget i SKC Flex Foil® Plus Sample Bag cat. no.: 252-05. På laboratoriet er gasprøverne analyseret på en GC af mærket Varian model CP-3800.

### Kontinuerte målinger med biogasanalysator

Til udførelse af de i projektet ønskede kontinuerte målinger er benyttet en biogasanalysator model GA3000 plus produceret af Geotech. Den aktuelle model kan udføre målinger på to målepunkter og måler CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S. Målepunkterne er opdelt i hhv. højt (0-10.000 ppm) og lavt (0-1.000 ppm) H<sub>2</sub>S-indhold passende til før og efter svovlrensning. Enheden benytter sig af en infrarød celle til måling af CH<sub>4</sub> og CO<sub>2</sub> og en elektrokemisk celle til måling af O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>S. Målingen på gassen og logning af måleresultatet er udført hvert 30. minut.

Da projektets fokus er på svovlrensning, er der kun udført logning på svovlmålingerne. Logningen er udført ved hjælp af en CR200X datalogger fra Campbell Scientific.

Denne analysator er valgt ud fra hensyntagen til præcision, pålidelighed og krav til service under drift. Ved valget af denne løsning fås tilstrækkelig præcision og et robust anlæg, der kan opstilles



uden krav om gaskonditionering og kalibreringsgasser onsite. Analysatoren kalibreres ved opstilling på de enkelte anlæg 1-2 gange undervejs i måleforløbet og igen ved nedtagning, hvor det er vurderet, om visningen af instrumentet er drevet. Der er kun set en ganske beskedne forskydning af det viste resultat, som er uden betydning for undersøgelsens konklusioner.

### **Svovlemissioner fra anvendelse af biogas**

Formålet med projektet er at facilitere, at udbygning med biogas kan ske med minimal svovlemission. Ud fra en række målinger dokumenterer rapporten svovlbrinteindholdet (H<sub>2</sub>S) i biogas fra danske biogasanlæg hhv. før og efter svovlrensning. Der er gennemført både spotmålinger og kontinuerte målinger. Rapporten beskriver forskellige teknologier til svovlrensning. Omkostninger, fordele og ulemper ved de forskellige teknologier er beskrevet. Desuden rapporteres resultater af modelberegninger af omkostninger til svovlrensning afhængig af biogassens anvendelse, gasmængde og svovlindhold. Beregningerne er baseret på leverandørplysninger.

**Miljø- og Fødevareministeriet**  
Miljøstyrelsen

Strandgade 29  
1401 København K  
Tlf.: (+45) 72 54 40 00  
**www.mst.dk**