

## Synergi ved integration af biogas og pyrolysegas

### Del 1: Produktion af brændbar gas ud fra afgasset gylle og/eller spildevandsslam

Grundlaget er en 12-timers test af et anlæg, der omsætter tørret spildevandsslam. Spildevandsslammet til den aktuelle test var desuden afgasset.

Under testen blev der taget prøver af dels den producerede gas, dels af restproduktet.

Selve anlægget er nyudviklet i konstruktion og til dels virkemåde, og det aktuelle anlæg er det første af sin art i industriel skala. Testen og beregninger på baggrund heraf viste, at reaktoren kan fødes med mere end 5400 kg tørret råmateriale i døgnet, samtidig med at reaktoren vil være i stand til at omsætte næsten 6000 kg tørret råmateriale i døgnet.

En mindre del af den producerede gas blev brugt til at holde reaktoren oppe på 800 °C. Den producerede gasmængde udgør ca. 200 m<sup>3</sup> pr. ton råmateriale. Heraf går ca. 10 % til opvarmning af reaktoren. I tidligere forsøg med afgasset og tørret spildevandsslam er der opnået op til ca. 250 m<sup>3</sup> gas pr. ton råmateriale. Oprindelsen af råmaterialet har dog været en anden i det aktuelle tilfælde. I et forsøg med ikke afgasset (men stadig tørret) spildevandsslam blev der produceret en mængde, der svarer til ca. 490 m<sup>3</sup> pr. ton råmateriale.

### Sammensætning af gas<sup>1)</sup> omdannet fra afgasset og tørret spildevandsslam

Sammensætning	Mol-%	
Methan (CH <sub>4</sub> )	27,65	
Ethan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	1,91	
Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	4,27	
C <sub>3</sub>	0,119	
C <sub>4</sub>	0,018	
Benzen (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0,013	
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	23,21	
Carbonmonoxid (CO)	23,71	
Carbondioxid (CO <sub>2</sub> )	15,48	
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	2,69	
Oxygen (O <sub>2</sub> ) + argon (Ar)	0,38	
Svovlbrinte (H <sub>2</sub> S)	0,56	

<sup>1)</sup> Analyser udført af Dansk Gasteknisk Center, DGC.



*Tabel 1. Sammensætning og kogepunkter af produceret gas fra testen..*

Værdierne i tabel 1 viser, at selv om spildevandsslammet var afgasset i forvejen, udgør brændbare gasser stadig mere end 80 % af gassen. Det indikerer, at der er et vist potentiale i at viderebehandle afgasset spildevandsslam. Man må formode, at det samme gør sig gældende for gylle. Den øvre brændværdi af gassen er beregnet til 21,29 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Mere end 0,5 % af gassen består af svovlbrinte, hvilket er forventeligt med et råmateriale som dette. Svovlbrinte – især i denne koncentration – ødelægger motorer og skal derfor fjernes, hvis der skal være en fremtid i anvendelsen. Der eksisterer flere måder at gøre det på, lige fra filtrering over oxidation til reaktion med metal-ioner. En test på fjernelsen af svovlbrinte er ikke blevet udført, og det aktuelle anlæg omsætter spildevand fra en industriel produktion, der må formodes ikke at indeholde svovl. Beskrivelser af analyser og anvisninger af de eksisterende metoder kan findes mange steder i litteraturen (se f.eks. Eliassen og Kvist (red.), 2015).

### **Sammensætning af dannet biochar sammenlignet med råmateriale**

Både råmaterialet og den producerede biochar er blevet analyseret og det generelle resultat er, at det indeholder stort set alt, hvad man leder efter. Da råmaterialet kommer fra forskellige kilder, er det ikke overraskende.

Analyserne har været opdelt i en uorganisk og hovedsagelig organisk del. Her skal der kun fokuseres på den organiske del. Selv om der findes kemisk bundet oxygen både i råmaterialet og i restproduktet (visse analyser fandt op til 19 vægtprocent i biocharen og op til 18 vægtprocent i råmaterialet), er der ikke analyseret for oxygen her.

Den organiske del er analyseret ved hjælp af en CHNS-analyse, der udføres ved 1150°C, så en mindre del af den uorganisk bundne C, H, N og S kan også være målt med her.

<b>Prøve</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>Total</b>
<b>Råmateriale</b>	31,46	4,381	4,60	1,576	42,0
<b>Produkt_1h</b>	20,12	0,878	2,03	1,987	25,0

*Tabel 2. Resultater af CHNS-analyser. Enhederne er vægtprocent.*

Tallene i tabel 2 indikerer, hvad man kan forvente, nemlig at andelen af carbon og hydrogen falder under processen. Normalt vil der altid være noget carbon tilbage i biocharen som følge af underskud



af hydrogen i råmaterialet. Men i dette tilfælde ser det ud til, at der stadig kan dannes brændbare gasser. Her er vi ved at udvikle en teknik, der kan trække den sidste rest af gas ud af biocharen, selv når der ikke er mere hydrogen til stede. Dette vil blive nærmere beskrevet i rapportens Del 2.

## **Konklusion**

Testen har vist, at der er stort potentiale i termisk forgasning af spildevandsslam. Når man tager i betragtning, at der trods afgangning af råmaterialet alligevel blev produceret ca. 200 m<sup>3</sup>/ton, og der sandsynligvis kan udvindes mere, og sammenholder det med de fordele der er nævnt under afsætningspotentialet, er det en teknologi, der er værd at udbygge i fremtiden.

## **Del 2: Produktion af brændbar gas fra biochar**

Som det kan ses i Del 1 af denne rapport, er der stadig en anelig mængde carbon tilbage i biocharen.

Del 2 af rapporten er blevet til på baggrund af en proces, hvor der først er produceret gas og biochar ved hjælp af pyrolyse af hønsemøg, og hvor restproduktet – biochar – efterfølgende har reageret med overophedet vanddamp for at danne yderligere brændbare gasser.

Et tilsvarende forsøg er foretaget med biochar fra træ.

Det har ikke været muligt at bestemme gassens sammensætning. Derfor bliver gennemgangen her en blanding af observationer og teori samt diskussion på baggrund af artikler, der berører emnet.

## **Tidligere undersøgelser**

Omdannelsen af kul til gasformig brændstof er ikke en ny og uprøvet teknologi, men har været kendt i mere end 100 år. Fundet af flere og flere naturlige olie- og gasforekomster har dog mindsket den kommercielle interesse for denne proces.

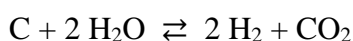
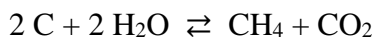
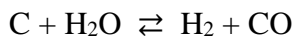
Interessen for omsætning af biochar (eller trækul) er af nyere dato. Processen er så vidt vides ikke kommerialiseret endnu, men befinder sig – trods nogle årtiers sporadisk forskning – stadig på undersøgelsesstadiet.

McKee og Chatterji (1978) har undersøgt reaktionen mellem vanddamp og grafit. Selv om grafit i modsætning til biochar består af ren carbon, er resultaterne alligevel relevante, idet de fandt, at tilstedeværelsen af carbonater med alkalimetallerne Li, Na og K havde en katalytisk effekt på reaktionen.

## Teori

I teorien går vi ud fra, at rent carbon (kulstof) kan repræsentere biocharen, selv om der også er mange andre indholdsstoffer, herunder hydrogen. I det følgende vil vi dog lade som om, at biocharen ikke indeholder hydrogen, så den eneste hydrogen, der indgår i reaktionen, er den, der kommer fra vanddampen.

Flere reaktioner er teoretisk mulige, hvoraf det dog er den øverste, der oftest er omtalt i litteraturen:

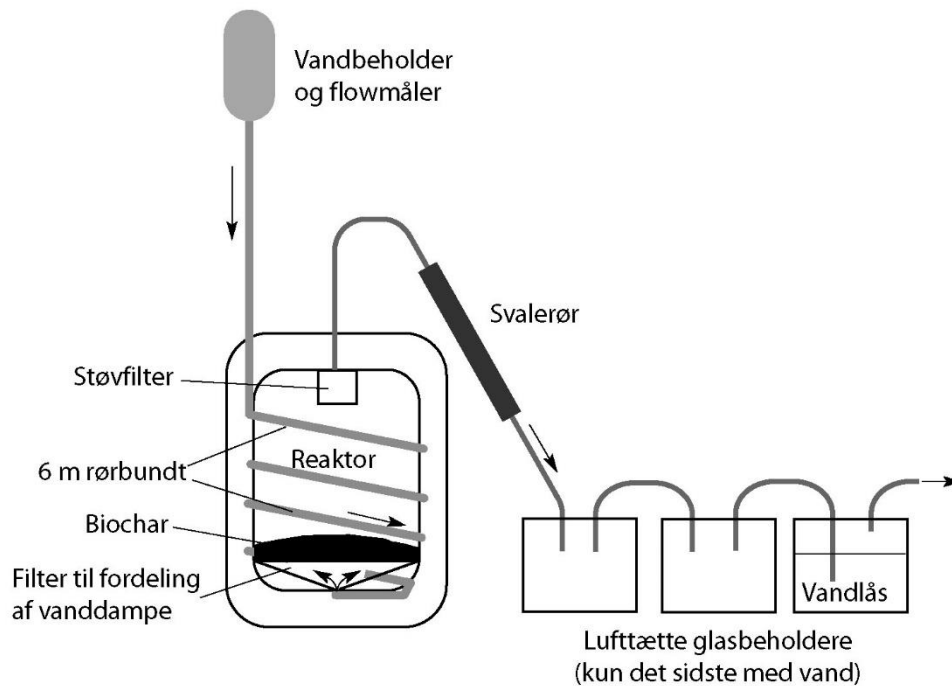


En beregning af  $\Delta_{gR}$  for de tre reaktioner antyder, at der kun vil ske en af de ønskede reaktioner ved tilstrækkelig høj temperatur.

Reaktion	$\Delta_{gR}$ (298,15 K)	$\Delta_{gR}$ (1000 K)	$\Delta_{gR}$ (1100 K)
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	+91,419	-7,685	-22,042
$2 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	+11,935	-29,866	
$\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}_2$	+62,775	-10,686	-21,935

Hvilken reaktion, der rent faktisk finder sted, kan kun bestemmes ved at analysere sammensætningen af den producerede gas.

## Forsøgsopstilling



1. Reaktor med biochar opvarmes i 24 timer ved 800 °C.
2. Destilleret vand drypper fra en beholder, der befinder sig ca. 2 meter over reaktoren.
3. Vandet løber i et rørbundt af kobberør uden om reaktoren og inden for isoleringen.
4. Vanddampen trænger op i reaktoren nedefra og fordeles i reaktorens bund, så den ikke kun trænger op i midten. Filteret i bunden af reaktoren forhindrer samtidig biocharen i at løbe ned i røret.
5. Gassen filtreres for evt. støv i et filter i toppen af reaktoren.
6. Gassen løber gennem et svalerør for at kondensere eventuelle vanddampe.
7. Kondenseret vanddamp vil aflejres i første glasbeholder.
8. Vandlåsen i den sidste glasbeholder forhindrer en tilbagestrømning udefra.

Ved forsøgenes gennemførelse var der i begyndelsen intet vand i første glas. Men efter nogen tid begyndte vandet at dryppe ned i første glas, hvilket indikerede, at der ikke var mere materiale for vanddampen at reagere med.

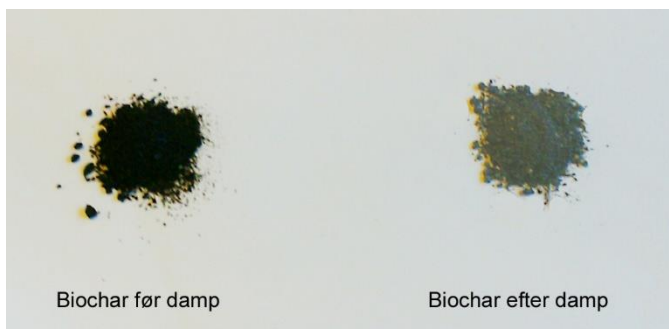
I begyndelsen kunne man i vandlåsen i sidste glas observere bobler, og desuden brændte den udstrømmende gas med en klar, blå farve. Da vandet begyndte at samle sig i første glas, slukkede flammen.



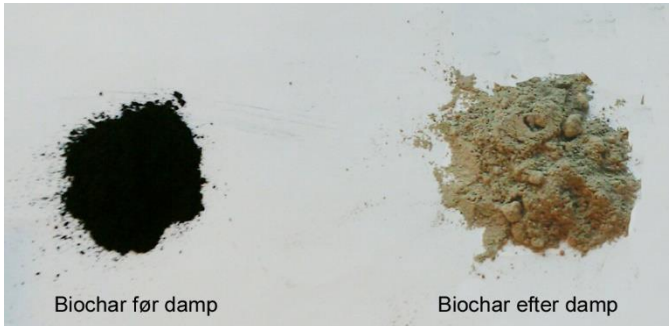
*Afbrænding af produceret gas*

## Observationer

Metoden er afprøvet med biochar fra træ og fra hønsemøg. Selv om ingen af gasprøverne har været målt (jf. indledningen), var der tydelig forskel i prøverne før og efter reaktionen ved vanddamp. Dette ses på de to billeder.



*Biochar fra træ*



*Biochar fra hønsemøg*

Det ses, at der må være sket en omdannelse, idet prøverne efter reaktionen med damp er blevet lysere. Desuden brændte den udstrømmende gas med en meget klar, lyseblå farve.

Forskellen mellem biochar fra træ og fra hønsemøg er større, end billederne antyder. I virkeligheden er biocharen fra hønsemøg endnu lysere efter dampbehandlingen, set i forhold til biocharen fra træ. Det indikerer, at der er sket en større omdannelse af biocharen fra hønsemøg end af biocharen fra træ.

Da der kun er lavet et enkelt forsøg på hver, er det dog for tidligt at drage en sikker konklusion. Alligevel kunne der være noget om indikationen: Ud over, at de teoretiske beregninger giver lovende resultater ved høje temperaturer, konkluderer McKee og Chatterji (1978) som nævnt foroven, at carbonater fra alkalimetallerne Li, Na og K kan virke katalytisk på processen, og i samme artikel nævner de, at litteraturen er fuld af eksempler på, at små mængder metaller også kan have en katalytisk effekt. Især nævnes metallerne Fe, Co og Ni. Mere herom i næste afsnit.

## Sammensætning af biochar fra hønsemøg

Grundstof	Atomar %	Grundstof	Atomar %	Grundstof	Atomar %
Ca	35,92	Ta	0,00587	Cd	0,00166
K	9,547	Pr	0,00515	P	0,00153
Fe	1,369	V	0,00408	U	0,00139
Mn	0,8283	Pb	0,00368	Th	0,00127
Sr	0,3219	Ni	0,00363	Si	0,001
Br	0,1668	I	0,00339	As	0,00059
Zn	0,1042	Mo	0,00301	Ga	0,00055
Ti	0,0966	Rb	0,00298	Tl	0,0004
Ba	0,00809	Ag	0,00276	Nb	0,00034
Cu	0,00691	Cr	0,0024	Hg	0,00026
Nd	0,00604	Y	0,0018	Se	0,00021

I tabellen herover ses resultatet af en røntgenfluorescens-analyse af den hønsemøgsbiochar, der er behandlet med vanddamp. Procentsatserne er ordnet efter udbredelse. Tilsammen giver de ca. 48 %, men man må ikke forledes til at tro, at det betyder, at alle andre grundstoffer udgør de resterende ca. 52 %. Programmet, der behandler de målte signaler, har tolket størrelsen af et signal til en bestemt procentsats. De resterende 52 % kan dermed godt indeholde nogle af de målte grundstoffer.

Hvad man dog kan udlede med sikkerhed (inden for en normal sikkerhedsmargin) er, at der f.eks. er knap 7 gange så mange kaliumatomer som jernatomer i den målte prøve.

Den store andel af calcium skyldes, at vi har at gøre med hønsemøg, og den kommer først og fremmest fra calciumcarbonat i råmaterialet. Det er ikke usandsynligt, at den har været omdannet til calciumoxid (CaO) i biocharen, da et forsøg med at hælde vand i noget af biocharen gjorde denne hård som beton.

Som følge af den temperatur, som hønsemøget har været udsat for ved omdannelsen til gas og biochar, er det næppe sandsynligt, at der er carbonater i biocharen, der kan virke katalytisk på dampreaktionen. Omvendt er der både jern og nikkel i biocharen, hvilket også ifølge den omtalte reference skulle virke katalytisk.

Om det forholder sig sådan, eller det kun er temperaturen, der fremmer reaktionen, kan afgøres ved forsøg, hvor vi sammenligner biochar med ren grafitpulver.



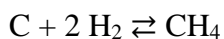


## Konklusion

- Det kan lade sig gøre at fremstille gas ved at lade overophedet vanddamp reagere med biochar.
- Den producerede gas brænder ved en klar, blå flamme.
- At der er sket en reaktion, ses også ved farveændring af biocharen.
- Det har ikke været muligt at bestemme sammensætningen af gassen, da der ikke har været måleudstyr til rådighed.
- For at verificere resultaterne er det nødvendigt med flere forsøg.
- Muligvis kan visse metaller i biocharen virke katalytisk på reaktionen. Det skal afklares med sammenlignende forsøg med grafitpulver.
- Forsøget viser, at det kan lade sig gøre at omsætte mere af råmaterialets indhold af carbon, end den oprindelige pyrolyseproces tillader.

## Perspektiver

Walker m.fl. (1959) nævner andre reaktioner, som kunne være interessant at studere nærmere. Det mest iøjnefaldende er måske at udnytte den producerede hydrogen og lade den reagere med carbon for at danne methan:



Reaktionen er imidlertid ikke særlig fordelagtig ved de temperaturer, som de beskrevne forsøg har forløbet ved. Ligevægten i ovenstående reaktion er således forskubbet langt til venstre ved temperaturer over ca. 600 °C (Walker m.fl., 1959, figur 2) og 1 atm tryk (ved 100 atm var reaktionen mere fordelagtig). Om reaktionen ved lavere temperaturer overhovedet vil forløbe i en biochar, hvor kun omkring halvdelen af indholdet består af carbon, må yderligere forsøg vise.

## Referencer

McKee, D. W. & Chatterji, D.: *The catalyzed reaction of graphite with water vapor*. Carbon. 1978. Vol. 16, s. 53-57.

Walker, P.L., Rusinko, F. & Austin L.G.: *Gas Reactions of Carbon*. Advantages in Catalysis, 1959. Vol. XI, s. 133-221.



## **Samlet konklusion på Del 1 og Del 2**

Ovenstående viser, at der kan være en god effekt i at lade spildevandsslam og andre råmaterialer, der udsættes for gasproduktion i et biogasanlæg, blive tilført et anlæg for termisk forgasning og siden et anlæg, der behandler den tilbageværende biochar.

Rapporterne har ikke behandlet muligheden for en opgradering af de producerede gasser, men på den anden side er forudsætningen for en opgradering, at der er noget at opgradere.