



# Metoder för svavelvätereducering

Rapport i projektet "Utvärdering av biogasanläggningar på gårdsnivå"





## Förord

Projektet *Utvärdering av biogasanläggningar på gårdsnivå* ägs av Hushållningssällskapens Förbund och utförs i nära samarbete med Institutet för jordbruks- och miljöteknik (JTI). Dess främsta syfte är att utvärdera gårdsbiogasanläggningar avseende teknik, drift, biologi och ekonomi. Projektet pågår mellan 2011 och 2014 och i skrivande stund ingår cirka 35 anläggningar i projektet. Dessa besöks regelbundet av projektets rådgivare.

Det viktigaste syftet med projektet är att inhämta och sprida kunskap om gårdsbiogasproduktion till befintliga och blivande anläggningsägare. Projektet ska därutöver utveckla och formulera rådgivning till branschen.

I denna delrapport vill vi utifrån projektets resultat beskriva olika tekniker för svavelvätereducering i producerad biogas på gårdsbaserade anläggningar. Rapporten är skriven av Anders Broberg vid Hushållningssällskapet Väst, som är en av rådgivarna i projektet, och den är granskad av Karin Eliasson vid Hushållningssällskapet Sjuhärad.

Projektet finansieras av Jordbruksverket via EU-medel

Vi vill härmed tacka alla som bidragit till studiens genomförande. Speciellt tack till ägarna för de studerade anläggningarna.

Mer information om projektet finns på hemsidan [www.bioenergiportalen.se](http://www.bioenergiportalen.se).

Stockholm oktober 2013

**Jesper Broberg, förbundsordförande, Hushållningssällskapens Förbund**  
**Anders Broberg, huvudförfattare**  
**Karin Eliasson, projektledare**

# Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>Inledning</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bakgrund</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Metoder för svavelvätereducering</b> .....	<b>3</b>
3.1	Tillförsel av luft/syre.....	3
3.2	Biologiskt externt filter.....	3
3.3	Kolfilter .....	4
3.4	Ozon.....	4
3.5	Järnklorid .....	5
3.6	Järnoxid .....	5
<b>4</b>	<b>Kostnader för reducereing</b> .....	<b>6</b>
4.1	Erfarenheter från utvärderingsprojektet .....	6
<b>5</b>	<b>Slutsatser och fortsatt arbete</b> .....	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>Källhänvisning</b> .....	<b>13</b>

# 1 Inledning

I denna rapport vill vi belysa olika metoder för svavelvätereducering i biogas från lantbruksbaserade biogasanläggningar. Vi vill även redovisa skillnader i effektivitet och kostnader för olika reningstekniker av biogasen. Syftet är att sprida mer kunskap och ge en samlad information till rådgivare, anläggningsägare och övriga intressenter. Informationen i rapporten kommer framför allt från insamlade resultat och från rådgivarnas erfarenheter inom ramen för projektet *Utvärdering av biogasanläggningar på gårdsnivå*.

I samband med våra rådgivningsbesök på biogasanläggningarna samlar vi in data om mängden svavelväte i biogasen, reduceringsmetod, dosering och kostnader för denna reducering. Vid anläggningsbesöken analyserar vi även svavelvätehalten i biogasen med en gasmätare (Sewerin, Multitec 540). Inför rapporten har resultat från de olika anläggningarna sammanställts genom en enkät till rådgivarna. Vissa fakta har hämtats från litteraturstudier men huvuddelen av resultaten kommer från rådgivarnas praktiska erfarenheter från projektet.

## 2 Bakgrund

Inom ramen för projektet *Utvärderingar av biogasanläggningar på gårdsnivå* besöker rådgivarna biogas anläggningarna tre till fyra gånger per år. Vid varje besök mäts kvaliteten på gasen vad gäller procentuellt innehåll av metan, koldioxid, syre respektive svavelväte.

I anaeroba biogasprocesser bildas en mängd gaser; de ovan beskrivna är bara en del av de gaser som finns i biogasen. Även organiska gaser (till följd av mikrobiologisk aktivitet) samt ytterligare oorganiska gaser (till exempel kvävgas och lustgas) kan bildas i processen (Gerardi, 2003).

Vid anläggningarna mäts gasens kvalitet med olika intervaller – allt från dagligen till en gång i veckan. Beroende på utrustning sker dokumentationen på olika sätt. På vissa anläggningar skrivs värdena in direkt i datasystemet medan de på andra skrivs upp manuellt vid provtagning. Vid rådgivarbesöken har gasen i flertalet fall visat sig innehålla höga värden av svavelväte, och totalt sett vid mätningarna är det inte ovanligt med värden mellan 500 och 2 000 ppm svavelväte i den producerade biogasen.<sup>1</sup>

De flesta anläggningarna som ingår i projektet producerar el av sin biogas, och motortillverkarna rekommenderar en halt av svavelväte på maximalt 150-200 ppm beroende på fabrikat. Svavelväte är därtill starkt korrosivt och fräter på utrustningen. Trots den vetskapen har det visat sig att den biogas som går till kraftvärmeenheten i flertalet fall innehåller betydligt högre värden än så.

Produktionen av svavelföreningar beror på flera faktorer, bland annat svavelinnehållet i de aminosyror som finns i substratet och mängden totalsvavel i inkommande material (Moestedt, et al., 2013). Den kan regleras genom olika metoder vilka kan sammanfattas genom antingen att man påverkar den anaeroba processen i sig (t.ex. genom tillförsel av syre), behandlar biogasen på olika sätt (t.ex. filtrering) eller kontrollera substratet som tillförs processen (Peu, et al., 2012). Kostnaden för svavelrening är dock oftast hög och innebär en hantering av kemikalier och tillsatsmedel (Moestedt, et al., 2013). De metoder som används på biogasanläggningarna i projektet presenteras i denna rapportens resultatdel.

Traditionellt sett har gårdsbaserade biogasanläggningar i Sverige använt biologisk sulfatreducering, där bakterier med hjälp av syretillförsel reducerat svavelvätet till elementärt svavel och sulfat, vilket i sin tur lett till att svavlet fällts ut i rötresten. I rötresten gör svavlet stor nytta genom att det höjer växtnäringsvärdet, eftersom de flesta grödor behöver svavel för sin tillväxt (Jordbruksverket, 2012). Men i flertalet av de anläggningar som ingår i projektet räcker inte denna reduceringsmetod utan man har även behövt kompletterande reningsåtgärder, vilket är den främsta orsaken till att kostnaderna ökar.

---

<sup>1</sup> 2 000 ppm är den övre detektionsgränsen för de mätinstrument som används; andra prover som analyserats på laborationer har visat på värden strax över 6 000 ppm från en enskild anläggning.

## 3 Metoder för svavelvätereducering

Här nedan sammanfattas sex olika metoder för svavelvätereducering. De metoder som beskrivs är de som används eller som är under utveckling vid de anläggningar som ingår i projektet.

### 3.1 Tillförsel av luft/syre

Svavelvätehalten i rågasen kan minskas genom att luft tillsätts i röt-kammarens övre gasfyllda del. Det ger svavelbakterierna möjligheten att leva i gasutrymmet genom att de oxiderar svavelväte till elementärt svavel. Då faller svavlet ut i rötresten och kommer därmed till nytta som växtnäring. För en väl fungerande svavelvätereducering genom denna metod krävs att bakterierna får ytor att fästa på. Praktiska erfarenheter från de anläggningar som följts i projektet har visat att ett tunt svämtäcke kan skapa denna yta och därmed en funktionell miljö för bakterierna att leva i/på.

Om gasen ska användas till fordonsgas är det dock en nackdel att använda luft som reduceringsmetod eftersom luften innehåller kvävgaser, vilka inte renas bort i en traditionell vattenskrubbteknik (som används vid uppgradering av biogas till fordonbränsle). Ett innehåll av kvävgas kan hindra biogasen att nå fordonsgaskvalitet. Som alternativ till luft kan man därför tillsätta ren syrgas genom gasflaskor eller från en syrgasgenerator, där den sistnämnda ger cirka 93 procents koncentration av syrgas.

Doseringen av luft/syrgas bör vara ca 3 procent av den totala gasproduktionen beräknat i liter per minut. Man kan tillåta ett litet överskott av syre i den utgående gasen, men man ska med god marginal förhålla sig till den undre explosionsgränsen för biogasen. För en bra dosering krävs därför att man har god kontroll på syrenivån i gasen. Syre kan dessutom vara hämmande för biogasprocessen. Därför är det viktigt att endast ytskiktet kommer i kontakt med syret/luften.

Metoden är enkel och lätthanterlig men den kräver att man noga följer doseringen för att inte under- eller överdosera. Metoden kan hålla svavelvätehalten i gasen på en nivå runt 100 ppm.

### 3.2 Biologiskt externt filter

Processen med att tillföra syre/luft till gasen för att fälla ut svavelväte till elementärt svavel genom svavelbakterier kan ske externt genom att gasen får passera en kolonn fylld med fyllkroppar, där svavelbakterierna lever i ett så kallat biologiskt filter. Metoden finns två varianter:

- ett *öppet* system där hela processen är integrerad i en kolonn, vilket gör att ett eventuellt överskott av syre och/eller kvävgas följer med biogasen
- ett *slutet* system med två kolonner där syret/luften inte har direkt kontakt med biogasen, vilken sedan går vidare i systemet.

Metoden har låg driftkostnad men hög investeringskostnad, vilket gör att den i dagläget inte bedöms vara intressant för gårdsbiogasanläggningar. Metoden anges av leverantörer av utrustningen kunna reducera svavelvätehalten ned till cirka 10 ppm.

### **3.3 Kolfilter**

Kolfilter är ett enkelt och effektivt sätt att minska mängden svavelväte och kan i princip reducera svavelväte fullständigt. I metoden leds gasen igenom en behållare fylld med aktivt kol. Biogasen innehåller en liten del syre samt fukt, vilket medverkar till svavelvätet oxideras till elementärt svavel på kolets yta.

Kolet i filtret förbrukas och måste ersättas, och förbrukningen är proportionell med mängden svavelväte i biogasen. Vid installation bör man tänka på att processen är exoterm och alstrar värme; vid halter högre än 1 000 ppm kan kolet självantända. Metoden är lämplig att använda som "finfilter" för att nå riktigt låga svavelväte nivåer eller som en tillfällig lösning i väntan på en annan permanent metod för svavelvätereducering.

#### **3.3.1 Filter med järnoxidpellets**

I stället för att gasen passerar genom aktivt kol kan gasen passera genom ett filter eller en behållare med järnoxidpellets. Järnoxidpellets är billigare än aktivt kol, vilket är metodens fördel. Nackdelen är att pelletsen är mindre reaktiv, vilket gör att det krävs större mängd pellets för att nå samma reduceringsnivå. Järnoxidpellets verkar inte heller klara reducering ner till 0 ppm, vilket kolet klarar, utan når cirka 10 ppm som lägst.

### **3.4 Ozon**

Genom att tillföra ozon i gasfasen i rötammaren oxideras svavelväte till svaveldioxid, vatten och svavel samt till en mindre mängd svaveltrioxid. Det sönderfallande ozonet ökar syrehalten utan att kvävehalten ökar i gasen, vilket den gör vid lufttillförsel, och det bidrar till en biologisk reducering av svavelväte (se avsnittet ovan om reducering med hjälp av luft).

Om ozonet injiceras i rötammaren hamnar det reducerade svavlet i rötresten. Den svaveldioxid som följer med gasen får vid behov renas i efterföljande steg.

Ozon är hämmande för den anaeroba nedbrytningen av organiskt material. Därför är det viktigt att inte överdosera samt att minska andelen slurry som kommer i kontakt med ozonet. En annan nackdel med att tillföra ozon i rötammaren är att det bildas mycket vatten vid reduceringen, vilket kan göra det svårt att kontrollera eventuellt svämtäcke.

Metoden att använda ozon är ovanlig och finns bara på en eller två anläggningar i Sverige. Därför saknas bredd av praktiska erfarenheter. Slutsatsen från projektets uppföljning är att man för att nå bästa effekt av metoden bör säkerställa ozonets kontaktyta med svavelvätet (biogasen) blir tillräcklig. Kontaktytan kan lösas till exempel genom en större gasklocka i toppen av rötammaren och en välplanerad doseringsmetod i gasklockan.



### **3.5 Järnklorid**

Genom att tillsätta järnklorid i substratet reagerar svavlet i substratet med kloriden, vilket leder till minskad mängd svavelväte i biogasen. I Sverige är metoden vanlig på större industriella anläggningar. Kloriden kan antingen blandas in i substratslurryn före inmatning i rötkammaren eller direkt i rötkammaren.

Järnkloriden är starkt korrosiv och har till och med orsakat skador på rostfritt stål. Det är därför viktigt med en bra inblandning, för om järnkloriden blandas noga i substratet minskar eller försvinner den reaktiva effekten. Det finns exempel där inblandning inte varit lyckosam, där både omrörare och andra delar av rötkammaren har korroderat sönder på något år.

En fördel med metoden är att svavlet återfinns i rötresten där den ger ett ökat växtnäringsvärde. Metoden kräver inte heller några större investeringar utan kostnaderna begränsas till inköpet av järnklorid. På grund av kemikaliens starka frätande effekt är det dock viktigt att personalen är utbildad och att hanteringen sker på ett säkert sätt.

### **3.6 Järnoxid**

Järnoxid har i princip samma egenskaper som järnklorid. Skillnaden är att den är mindre reaktiv med svavelväte. Därför krävs större volymer för att nå samma effekt. En fördel är dock att den är mindre korrosiv. I projektets anläggningar finns tendenser till ett ökat slitage på pumpar och andra mekaniska delar. Detta beror sannolikt inte på korrosion utan på direkt nötning och slitage, eftersom järnoxiden påminner i konsistensen om järnfilspån.

## 4 Kostnader för reducering

De teoretiska kostnaderna för svavelvätereducering har uppskattats vid en gasproduktion på 50 Nm<sup>3</sup>/dygn och en ursprunglig svavelvätehalt på 800 ppm. Kostnaderna för inblåsning av syrgas var 3 öre/Nm<sup>3</sup> med hjälp av en syrgasgenerator, medan inblåsning av syrgas från flaskor kostar 45 öre/Nm<sup>3</sup>. Järnkloriddosering kostar 18 öre/Nm<sup>3</sup> med en kemikaliekostnad på 5,4 kr/kg och en dosering på 15 ton/år. Filteralternativet med järnoxidpellets kostar mellan 1,5 och 13 öre/Nm<sup>3</sup> beroende på pellets-kostnaden medan ett aktivt kolfilter kostar 23 öre/Nm<sup>3</sup> (Tamm, 2013).

### 4.1 Erfarenheter från utvärderingsprojektet

På arton av de totalt trettio gårdsanläggningar som ingår i utvärderingsprojektet har vi gjort en uppföljning vad gäller svavelväten. De metoder som används på anläggningarna redovisas i tabell 1 (anläggning 1–9) och tabell 2 (anläggning 10–18) nedan.

Tabell 1: Anläggning 1–9

Anläggning	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Järnoxid	X	X							
Järnklorid				X				X	
Syrgas, flaska	X	X							
Syrgasgenerator			X						
Ozon			X						
Luft				X	X	X	X	X	X
Filter aktivt kol				X					
Filter järnoxidpellets									
Filter med järnskrot									
Vattenskrubber									

Tabell 2: Anläggning 10–18

Anläggning	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Järnoxid							X		
Järnklorid	X		X					X	X
Syrgas, flaska									
Syrgasgenerator									
Ozon									
Luft	X	X	X	X	X	X		X	
Filter aktivt kol		X				X			
Filter järnoxidpellets									
Filter med järnskrot		X							
Vattenskrubber		X							

Av tabellerna framgår att drygt hälften av alla anläggningar (10 av 18) använder två eller flera metoder för att reducera svavelväte. Hela 16 av 18 använder syre som reduceringsmetod – antingen rent syre eller via luften – vilket gör det till den vanligaste metoden. Endast 3 använder rent syre; resterande använder luft.

Den näst vanligaste metoden är järnklorid/-oxid, vilket används i 8 av 18 anläggningar. Filter av någon typ används endast i 3 anläggningar. Vattenskrubber som reduceringsmetod är ovanlig och används bara i 1 anläggning på gårdsnivå och då via ett utvecklingsarbete. Ingen av anläggningarna använder biologiska filter.

Gasens innehåll av svavelväte beror dels på metodval, dels (i förekommande fall) på dosering av kemikalier och tillsatsmedel. Diagram 1 nedan visar svavelhalter efter reducering.

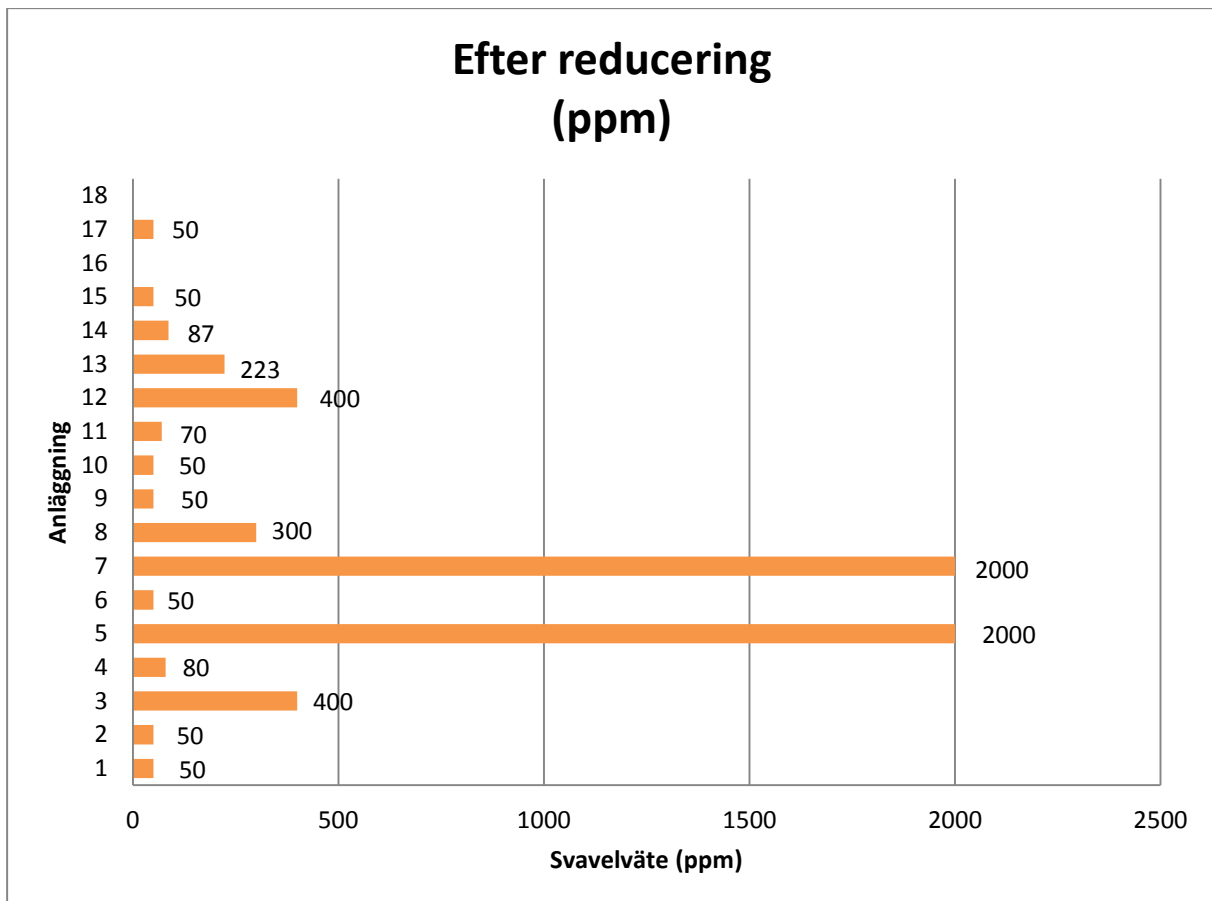


Diagram 1: Svavelvätehalter efter reducering

Anläggningar med endast lufttillförsel som reduceringsmetod (anläggning 5–7, 9 samt 13–14) visar svavelvätehalter på mellan 50 och 2 000 ppm.<sup>2</sup> Detta visar att metoden har variationer som bland annat beror på kontinuerlig tillförsel av luft/syrgas samt ytan för bakterierna att fästa på.

Anläggningar med flera reduceringstekniker (anläggning 1–4, 8, 10–12, 15 och 17) har svavelvätehalter på mellan 50 och 400 ppm. Kombinationen av de reduceringsmetoder som används är olika; lägst svavelhalt har de anläggningar som kontinuerligt mäter svavelvätehalten och sedan styr doseringen av reduceringsmedel utifrån mätningarna.

Effektiviteten av de olika reduceringsmetoderna kan utläsas av diagram 2 nedan.

<sup>2</sup> Gasmätarens mätområde är maximalt 2 000 ppm.

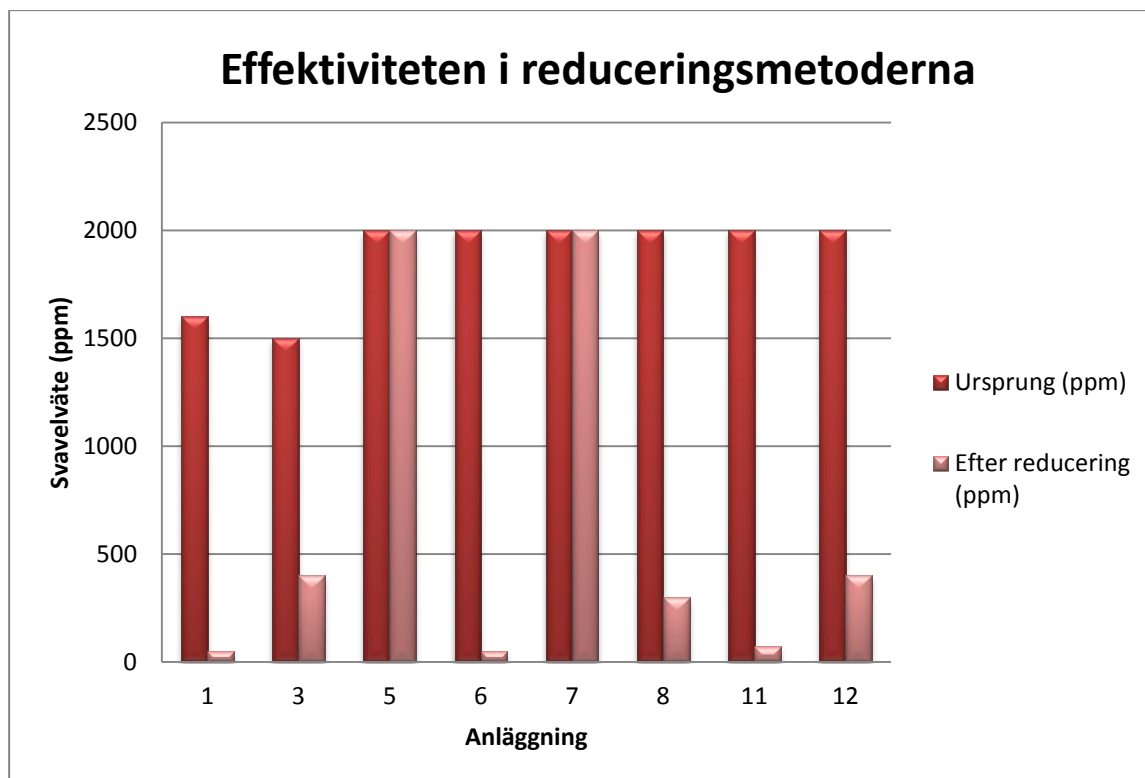


Diagram 2: Före och efter svavelvätereducering

De anläggningar (anläggning 1, 3, 8 samt 11–12) som använder flera metoder för att reducera svavelvätet klarar i de flesta fall att sänka höga svavelvätehalter till nivåer under 400 ppm och i några fall under 100 ppm. Anläggning 6, som endast tillsätter luft, visar låga svavelvätehalter med reduceringsmetoden, medan anläggning 5 och 7 inte får någon effekt av metoden. Det visar att metoden kan vara osäker och kan variera mellan anläggningar och mellan tidsperioder.

Kostnaderna för anläggningarnas svavelvätereducering redovisas genom nyckeltalet öre/Nm<sup>3</sup> producerad biogas (se tabell 3 nedan). Doseringen av reduceringsmedel återspeglas i kostnaden, där anläggning 10 har en hög kostnad på 32,9 öre/Nm<sup>3</sup> men svavelvätehalter på endast 50 ppm, medan anläggning 12 har samma reduceringsmetod till en kostnad av 12,7 öre/Nm<sup>3</sup> men en högre svavelhalt (400 ppm). Investering och drift av lufttillförsel anses vara försumbara kostnader, vilket gör att reduceringskostnaden beräknas till 0 kronor på dessa anläggningar. Tabell 3 nedan visar att medelkostnaden för reduceringen på undersökta anläggningar är 10–20 öre/Nm<sup>3</sup>.

Tabell 3: Nyckeltal för kostnader

<b>Anläggning</b>	<b>Nyckeltal öre/Nm<sup>3</sup></b>
1	13,5
2	13,5
3	17,1
4	7,9
5	0,0
6	0,0
7	0,0
8	0,5
9	0,0
10	32,9
11	0,0
12	12,7
13	0,0
14	0,0
15	0,0
16	10,2
17	0,4
18	12,1

## 5 Slutsatser och fortsatt arbete

Denna studie visar tydligt att det mest välfungerande och stabila sättet att reducera svavelväte är att använda flera olika metoder. Rekommendationen till anläggningsägare är därför att de använder minst två olika metoder för att reducera svavelvätehalten, till exempel tillsats av järnklorid (kemiskutfällning) samt luft (biologisk rening). Ska biogasen vidare till en uppgraderingsanläggning för fordonsgasproduktion bör syrgas användas i stället för luft. Vid syrgas- eller lufttillförsel spelar svämtäcket i rötkammaren/rötkamrarna en viktig roll och bör hållas kontrollerat till ett tunt ytskikt.

Denna studie har inte kunnat upptäcka i vilken omfattning anläggningarna testat olika doseringar/styrkor för att optimera svavelvätehalten eller om de använder en rekommenderad dosering och sedan står fast vid den. Känslan är dock att flertalet anläggningar testat olika dosering och svämtäckesbildning i rötkammaren för att nå bästa resultat. Dessa faktorer påverkar effektiviteten i de olika metoderna och även det redovisade resultatet i studien.

Vid de först byggda biogasanläggningarna på gårdsnivå i Sverige användes endast lufttillförsel i rötkammaren som svavelreduceringsmetod. Denna metod har dock visat sig vara osäker och klarar i de flesta fall inte att sänka halten svavelväte i rågasen till de nivåer som behövs för att minska problemet med korrosion i exempelvis en gasmotor. Men eftersom lufttillförsel är en billig metod tog anläggningsägare och leverantörer, i planeringsstadiet av dessa biogasanläggningar inte höjd för varken investerings- eller driftskostnader för kompletterande utrustning. Detta ser vi som en brist, samtidigt som vi vet att dessa felbedömningar av svavelvätereduceringens fasta och löpande kostnader fortfarande förekommer i planerade byggnationer.

Alla kända driftskostnader bör finnas med i planeringsstadiet för biogasanläggningarna, för att man på så sätt ska kunna minska problemet med oförutsedda kostnader under de första driftsåren. Kostnaden för att reducera svavelväte ligger i studerade anläggningar på mellan 10 och 20 öre/Nm<sup>3</sup> biogas, vilket bör finnas med som en driftkostnad vid projektering.

Utvärderingsprojektet löper under hela 2014 och inom ramen för projektet kommer rådgivarna att fortsätta att följa upp de olika metodernas effektivitet i förhållande till kostnaden för metoderna samt vilken effektivitet i sänkningen av svavelväte de olika metoderna har. Viktigt är även att utvärdera de olika metodernas problem, till exempel korrosion i anläggningsdelar vid användning av järnoxid.

Under förarbetet till denna rapport framkom att en anläggning med svingödsel som huvudsubstrat hade betydande lägre svavelvätehalter efter att svinen har fått foder med järntillskott. Därför kan en intressant fråga vara hur djurens utfodring påverkar de ingående substratens förmåga att bilda svavelväte. Det är känt att substratens svavelnivåer och egenskaper, till exempel pH-värde, påverkar svavelvätebildningen i rötkammaren.

En annan vinkling är att följa upp hur mycket slitage som uppkommer på gasmotorerna på grund av en hög svavelvätehalt i ingående rågas. Det skulle ge bra information om vilken kostnad som anläggningen kan tillåta för svavelvätereduktion.



## 6 Källhänvisning

Gerardi, M. H., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. New Jersey: John Wiley & Sons.

Jordbruksverket, 2012. *Riktlinjer för gödsling och kalkning 2013. Jordbruksinformation 12-2012*, Jönköping: Jordbruksverket.

Moestedt, J., Påledal Nilsson, S. & Schnürer, A., 2013. The effect of substrate and operational parameters on the abundance of sulphate-reducing bacteria in industrial anaerobic biogas digester. *Bioresource Technology*, pp. 327-332.

Peu, P. o.a., 2012. Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. *Bioresource Technology*, Volym 121, pp. 419-424.

Tamm, D., 2013. *DUBIO drift och Underhållsnätverk Biogas*. Nuntorps Naturbruksskola, brålanda: BioMil.

